СОДЕРЖАНИЕ

_

_

Том 62, номер 3, 2021

-

Обзор	
Глифосат: способы получения	
Д. Ю. Ющенко, Т. Б. Хлебникова, З. П. Пай, В. И. Бухтияров	283
Активация пероксида водорода ацетонитрилом в окислении тиоэфиров. Кинетика и механизм реакций	
А. К. Любимова, Т. В. Безбожная, В. Л. Лобачев	296
Кинетика каталитического гидролиза концентрированных водных растворов NaBH ₄ на порошке Co/TiO ₂	
С. И. Шабуня, В. Г. Минкина, В. И. Калинин, Н. Д. Санкир, С. Т. Алтаф	305
Анализ кинетических параметров ферментативного катализа реакций этерификации в среде гексана	
В. С. Гамаюрова, Е. С. Воробьев, Г. А. Давлетшина, Л. Э. Ржечицкая	316
Фотодеградация напроксена с использованием композита Ag/AgCl—PANI под действием солнечного света: продукты превращения и кинетика реакции	
Hossam A. Ghaly, Amer S. El-Kalliny, Tarek A. Gad-Allah, Nour E. A. Abd El-Sattar	325
Точно структурированный наностержень C@g-C ₃ N ₄ для приготовления эффективных фотокатализаторов в видимом свете	
Ying Yang, Ke Yang, Gangli Zhu, Shuai Shao, Na Zhang, Shijie Hao	334
Реакционная способность изомерных форм арилнитрозооксидов по отношению к бензохинонам	
Р. Л. Сафиуллин, Е. М. Чайникова, А. Н. Терегулова, С. Л. Хурсан	335
Механизм антиоксидантного действия и взаимосвязь строения и активности N-монозамещенных аминокислотных производных фуллерена C ₆₀	
В. А. Волков, М. В. Воронков, Н. Н. Сажина, Д. В. Курилов, Д. В. Вохмянина, О. В. Ямскова, Ю. Ц. Мартиросян, Д. Л. Атрошенко, Л. Ю. Мартиросян, В. С. Романова	343
Медьсодержащие катализаторы на основе церий-циркониевых оксидных носителей в реакции превращения этанола по данным ИК-спектроскопии <i>in situ</i>	
В. А. Матышак, О. Н. Сильченкова, А. Н. Ильичев, В. Н. Корчак	354
Реакция превращения метанола в ароматические углеводороды на HZSM-5: совместный эффект десилицирования и осаждения SiO ₂	
Hui Li, Peng Dong, Dong Ji, Xinhong Zhao, Chunqiang Li, Guixian Li	368
Активность нового комплекса хрома(III) с пентадентатным основанием Шиффа со связывающим узлом (N ₃ O ₂) в реакции диоксида углерода с пропиленоксидом	
О. М. Чуканова, Т. А. Баженова, О. Г. Шеверденкина, Ю. В. Манакин, И. А. Якушев, А. Б. Корнев, И. В. Седов	379

Ускоренный синтез цеолита Ү субмикронных размеров путем микроволнового нагрева					
Thiquynhxuan Le, Tian Wang, A. V. Ravindra, Yuquan Xuxiang, Shaohua Ju, Libo Zhang	388				
Владимир Борисович Казанский (к 90-летию со дня рождения)					

_

— ОБЗОР —

УДК 661.162.2

ГЛИФОСАТ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. Д. Ю. Ющенко^{а,} *, Т. Б. Хлебникова^а, З. П. Пай^а, В. И. Бухтияров^а

 ^аФГБУН ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН", просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия
 *e-mail: dyy@catalysis.ru
 Поступила в редакцию 29.12.2020 г. После доработки 15.01.2021 г.

Принята к публикации 15.01.2021 г.

В представленном обзоре описаны основные химические процессы получения глифосата и выделены их особенности. Рассмотрены способы синтеза глифосата как по направлениям, реализуемым в настоящее время в промышленности (из глицина и через окисление N-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты), так и перспективные так называемые "атом-эффективные" методы (деалкилирование N-замещенных глифосатов).



Ключевые слова: катализ, N-(фосфонометил)-глицин, глифосат, средства защиты растений **DOI:** 10.31857/S0453881121030126

ВВЕДЕНИЕ

N-(фосфонометил)-глицин, широко известный как глифосат, является действующим веществом препаратов, используемых в качестве средств защиты культивируемых растений (Раундап®, Торнадо®, Глисол® и др. — растворы с концентрацией до 35% глифосата из расчета на его аммонийную соль). В настоящее время глифосатсодержащие препараты находятся в числе наиболее востребованной агрохимической продукции как на мировом, так и на внутреннем рынке РФ. Основная область применения глифосатсодержащих препаратов — обработка посевных площадей культур, имеющих устойчивость (естественную или добавленную методами селек-

Сокращения и обозначения: 5-еноилпирувил-шикимат-3фосфат-синтетазы (EPSP); ИДУК – иминодиуксусная кислота; ФИДУК – N-(фосфонометил)-иминодиуксусная кислота; Ох – окислитель; Саt – катализатор.

ции) к глифосату, после которой сорные растения погибают, а урожайность культивируемых увеличивается. Обработка посевных площадей стратегически важных культур (пшеница, кукуруза, соя) гербицидными препаратами, содержащими глифосат, обуславливает повышенное требование к его качеству. При этом зачастую именно выбор метода синтеза в значительной степени определяет чистоту получаемого глифосата, а также нормы образования отходов и расхода электроэнергии на единицу готовой продукции. В приведенном обзоре рассмотрены различные способы синтеза глифосата, в том числе с применением катализаторов и экологически благоприятных окислителей.

> О Н О НО Р И ОН ОН ОН N-(фосфонометил)-глицин

Впервые N-(фосфнометил)-глицин (1, глифосат) получил в 1950 г. Генри Мартин (Dr. Henry Martin), работавший в швейцарской фармацевтической фирме "Cilag", однако синтезированная молекула оказалось не интересна для фармацевтической промышленности. Спустя десятилетия "Aldrich Chemical Co." приобрела образцы биологически активных веществ компании "Cilag", которые поступили в продажу как химические реагенты. Так, образцы N-(фосфнометил)-глицина были приобретены компанией "Monsanto" в числе других реактивов для исследовательских работ. Позже Джон Е. Франц (Dr. John E. Franz), работавший в "Monsanto" в рамках направления разработки умягчителей воды, заметил, что ряд фосфонометильных кислот проявляют гербицидную активность в отношении многолетних сорняков [1]. Синтезировав их аналоги, он выяснил, что именно N-(фосфнометил)-глицин, позже получивший коммерческое название глифосат, обуславливает наблюдаемую активность. С целью подтверждения этого факта в 1970 г. в фирме "Monsanto" был разработан собственный способ синтеза глифосата и проведено систематическое исследование по выявлению его воздействия на растения [2].

В целом открытие гербицидной активности глифосата по значимости можно сравнить с открытием пенициллина [3], и, как показало время, именно глифосат оказался наиболее востребованным гербицидом в XX веке [4]. При этом N-(фосфонометил)-глицин (глифосат) представляет собой относительно простую молекулу замещенной аминометилфосфоновой кислоты 1, существующую в твердой фазе в виде двух полиморфных модификаций (бесцветные кристаллы), отличающихся типами кристаллической решетки

(моноклинная кристаллическая система, группы симметрии P2₁ и P2₁/C) [5], либо в форме конформеров в водном растворе [6]. Уникальная биохимическая активность 1 обусловлена специфическим ингибированием 5-еноилпирувил-шикимат-3-фосфат-синтетазы (EPSP, EC 2.5.1.19) фермента [7], ответственного за синтез практически всех ароматических соединений, в том числе аминокислот, в водорослях и высших растениях [8, 9], а также бактериях, грибах и апикомплексе простейших [10-12]. При попадании глифосата в клетку происходит эквимолярное взаимодействие глифосата с шикимат-3-фосфатом [13], приводящее к образованию ингибитора, блокирующего действие фермента EPSP [14]. Инактивация фермента достигается за счет нековалентных взаимодействий между остатками аминокислот на сайтах белка EPSP при Lys-23, Asp-50, Gly-101, Thr-102, Arg-105, Arg-131, Asp-331, Glu-359, Arg-362, Arg-404, Lys-429 и комплекса ингибитора [15]. Замещение аминокислот на этих сайтах, например, Gly-101 на Ala у прокариот обуславливает устойчивость к действию глифосата [16]. Блокирование EPSP приводит к прекращению синтеза хоризмата ключевого предшественника в биохимическом синтезе ароматических соединений (*L*-триптофан, *L*-фенилаланин, *L*-тирозин), что заканчивается гибелью организма [17]. В целом, ввиду отсутствия шикиматного пути синтеза органических соединений у млекопитающих, блокирование EPSP может стать важным направлением в разработке противомикробных препаратов, подавляющих развитие бактериальных, паразитарных и грибковых патогенов [11, 18]. Однако наибольшую распространенность глифосат нашел в агропромышленном комплексе, где препараты на его основе (в части действующего вещества) являются самыми распространенными средствами защиты растений – гербицидами широкого спектра действия [19]. Начиная с 1970-х гг., транснациональные компании ("Monsanto", "BASF", "Syngenta" и др.) проводили серьезные исследования, направленные на разработку эффективных способов получения глифосата. В патентной литературе представлено множество методов его синтеза, однако лишь некоторые нашли применение в промышленности. Различные подходы к получению глифосата описаны в монографии Джона Е. Франца (Dr. John E. Franz), опубликованной в 1991 г. [20]. Фактически эта работа является единственной, в которой выполнен аналитический обзор различных способов получения глифосата. Целью настоящего обзора является обобщение методов синтеза, используемых в процессах крупнотоннажного производства глифосата, и новых, появившихся в последние десятилетия подходов.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ГЛИФОСАТА

В настоящее время известны различные пути получения N-(фосфонометил)-глицина [20–22], отличающиеся набором исходных веществ для синтеза. Однако общим для всех способов является выделение целевого продукта путем осаждения из воды (растворимость 12 г/л при 298 K) либо из водно-спиртовых растворов [23, 24].

Получение глифосата из глицина (аминоуксусной кислоты)

При использовании глицина (аминоуксусной кислоты, **2**) в качестве исходной азотсодержащей молекулы для синтеза глифосата на всех стадиях применяют сравнительно простые превращения, в которых протекание побочных процессов легко прогнозируемо (схема 1).



Схема 1. Способы получения глифосата из глицина.

Одним из первых таких способов стал предложенный в СССР синтез глифосата, протекающий через стадию получения промежуточного N,Nбис-(фосфонометил)-глицина – глифосина 3 (схема 1, путь А). Особенностью способа являлось расходование двух атомов фосфора на одну молекулу глицина, где промежуточно образующийся глифосин 3 окисляли молекулярным хлором до глифосата [25]. Необходимость использования больших количеств высокотоксичных хлорида фосфора(III) и хлора была серьезным недостатком предложенного решения. Поэтому при организации производства глифосата из глицина следует опираться на альтернативные методы, исторически наиболее распространенные в КНР. В одном из таких способов на первой стадии в результате взаимодействия глицина с 2-х кратным избытком формальдегида (в форме параформа) в неводной среде метанол/триэтиламин образуется бис-(гидроксиметил)-глицин 4 (схема 2, путь В). Взаимодействие получающегося диола 4 с одним эквивалентом диметилфосфита приводит к диметилфосфонату 5, гидролиз которого концентрированной соляной кислотой завершает синтез глифосата с выходом около 85% [26]. Триэтиламин можно заменить на алкоголяты щелочных металлов (Li, Na, K), выход глифосата 1 при этом превышает 95% [27]. Добавление триэтиламина или щелочи в избыточных количествах суще-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

ственно снижает *E*-фактор синтеза и требует установки скрубберов для поглощения амина или систем очистки от щелочи. Уход от применения оснований позволяет реализовать эквимолярное взаимодействие формальдегида с глицином в кислой среде (схема 1, путь С), где вместо диола 4 получается N-(гидроксиметил)-глицин 6. В результате фосфонилирования соединения 6 с последующим гидролизом диметилфосфоната 5 глифосат образуется с выходом около 80% [26]. Однако необходимость использования диметилфосфита остается общим недостатком этих способов.

Недавно, в 2017 г., был предложен вариант, в котором вместо диметилфосфита применяли фосфористую кислоту, реагирующую с бис-(гидроксиэтил)-глицином (~1 : 1). Особенностью способа является проведение реакции фосфонилирования при 263 К, а также удаление метилольной группы (превращение 5 в 1) окислением кислородом в присутствии активированного угля или водным пероксидом водорода в присутствии вольфраматов или молиблатов с выходом глифосата до 87% [28]. Описанные выше способы требуют осуществления синтеза при строгом контроле дозировки реагентов и температурного режима. При отклонении этих параметров от оптимальных значений основным продуктом становится глифосин 3 [29], а побочным - N-(метил)-глицин [30].

В целом, несмотря на простоту вышеуказанных способов, их существенными недостатками являются:

 применение большого количества кислот и/или оснований;

• тщательность контроля соотношения peaгентов в реакционной смеси. Поэтому в дальнейшем "глициновый" путь синтеза глифосата вытесняется более эффективным, основанным на использовании иминодиуксусной кислоты (ИДУК, 7, схема 2), при котором завершающей стадией является окисление *N*-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК, 8), и этот подход будет рассмотрен ниже.



Схема 2. Синтез глифосата из иминодиуксусной кислоты (ИДУК).

Получение глифосата из N-(фосфонометил)иминодиуксусной кислоты

Часто качество крупнотоннажного продукта определяется именно завершающей стадией его синтеза. В ходе поисковых исследований многие научные группы пришли к выводу, что использование именно ФИДУК в качестве предшественника глифосата и проведение стадии ее каталитического окисления позволяют обеспечить производство глифосата оптимального качества с наилучшей эффективностью и выходом целевого продукта более 85%. Синтез исходной ФИДУК, применяемой в этих процессах, можно рассматривать как неотъемлемую часть полного цикла технологического процесса получения глифосата. Синтез ФИДУК проводят путем фосфонометилирования ИДУК формальдегидом и треххлористым фосфором [31] возможна замена PCl₃ на фосфористую кислоту или фосфит натрия [22]. Образующаяся ФИДУК плохо растворима в воде и практически нерастворима в водно-спиртовых растворах [32, 33], поэтому возможно ее отделение декантированием и/или фильтрованием.

В промышленных процессах получения глифосата через ИДУК (схема 3) сырьем служат: монохлоруксусная кислота (схема 3, способ A), диэтаноламин (синтезируемый из оксида этилена и аммиака) (схема 3, способ B) или синильная кислота (схема 3, способ С). Завершающими стадиями всех трех способов являются фосфонометилирование ИДУК и окисление ФИДУК до глифосата (схема 2).



Схема 3. Способы получения ИДУК в процессах производства глифосата.

Синтез динатриевой соли ИДУК осуществляется следующим образом:

• (А) аммонолизом хлоруксусной кислоты в присутствии гидроксида кальция [2, 34];

• (**B**) каталитическим дегидрированием ДЭА, **10** на меди и/или никеле Ренея [35–37];

• (С) исходя из синильной кислоты с образованием на промежуточных стадиях гликонитрила 11 [38] и иминодиацетонитрила 12 [39], с последующим щелочным гидролизом до динатриевой соли ИДУК 9 [40] или микробиологическим синтезом до ИДУК 7 [41].

При этом выбор стартового вещества (синильная кислота, хлоруксусная кислота или оксид этилена-аммиак) для синтеза глифосата зачастую определяется доступностью сырья. Однако сопоставление приведенных выше способов получения глифосата позволяет сделать вывод, что наиболее привлекательным из них является так называемый ДЭА-процесс, поскольку нормы образования отходов на единицу продукции в этом случае наименьшие, а использования высокотоксичных хлоруксусной и синильной кислот (а также ее производных) не требуется [42]. Дополнительное преимущество при организации процесса, включающего стадию синтеза ИДУК – отсутствие побочных продуктов бисфосфонилирования, неизбежно образующихся при проведении реакции Кабачника-Филдса с первичными аминами или гидроксиэтиламинами [43]. Таким образом, в настоящее время синтез глифосата из ДЭА (оксида этилена и аммиака) путем окисления промежуточного продукта – ФИДУК – представляет собой оптимальный способ как с точки зрения снижения техногенной нагрузки на окружающую среду, так и минимизации себестоимости продукта. Окислителями чаще всего служат кислород или водные растворы пероксида водорода, сочетающие в себе эффективность, технологичность и экологическую безопасность. Применение каждого из этих реагентов имеет как свои преимущества, так и недостатки, а использование катализаторов окисления ФИДУК до глифосата является общим и ключевым фактором в этих методах.

Каталитическое окисление ФИДУК кислородом

Выбор катализатора окисления ФИДУК в первую очередь зависит от применяемого окислителя. Например, окисление кислородом может протекать как в присутствии растворимых, так и твердых катализаторов.

Окисление кислородом в присутствии растворимых в реакционной смеси катализаторов – сульфатов кобальта, марганца или ванадила – предположительно идет по гомолитическому пути (схема 4) с образованием в качестве промежуточного вещества метилен-глифосата 13. Превращаясь по целевому пути, интермедиат 13 окисляется до N-формил глифосата 14, который гидролизуется, давая глифосат и основной побочный продукт – формальдегид (возвращаемый в процесс получения глифосата на стадию синтеза ФИДУК). По нецелевому пути метилен-глифосат 13 превращается в N-(метил)-глифосат 15, который окисляется в N,N-(диметил)-аминофосфоновую кислоту 16 [44].



Схема 4. Предполагаемый механизм образования глифосата при окислении ФИДУК кислородом в условиях гомогенного катализа.

При использовании в качестве катализатора сульфатов кобальта и/или ванадила реакция имеет первые порядки по всем реагентам. При этом, как следует из графических зависимостей, построенных нами на основании данных, представленных в работе [44], с ростом давления кислоро-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021



Рис. 1. Зависимости содержания продуктов окисления ФИДУК в реакционной смеси от давления кислорода: а – глифосат; б – побочные продукты. Условия: [ФИДУК] = 0.10 M, [CoSO₄] = 0.0067 M, T = 358 K, $\tau = 200$ мин.

да селективность по глифосату увеличивается (рис. 1), а количество побочных продуктов, обнаруживаемых в смеси через 200 мин, уменьшается.

Авторы работ [45, 46] связывают образование нежелательных продуктов с восстановлением кислорода солями Co(II) до H_2O_2 . В результате этого параллельно целевому окислению ФИДУК кислородом протекает окисление пероксидом водорода, приводящее к отличным от глифосата продуктам. Для решения этой проблемы в реакционную смесь вводят бромиды, разрушающие H_2O_2 [45, 46].

Общим недостатком описанных выше методов, основанных на использовании в качестве катализаторов растворимых в водной среде соединений тяжелых металлов, является неизбежное загрязнение ими целевого продукта — глифосата.

В условиях гетерогенного катализа ФИДУК окисляют кислородом (схема 5), используя углеродные материалы либо благородные металлы на углеродных носителях. В этом случае наряду с целевым глифосатом побочно образуются N-замещенные аминофосфоновые кислоты 14, 15, 18 и 19 [47].



Схема 5. Возможные продукты окисления ФИДУК кислородом в присутствии активированных углей.

Окисление ФИДУК кислородом в водном растворе до глифосата в присутствии активированного угля, выступающего в роли катализатора, протекает с полной конверсией субстрата 8 только при больших загрузках катализатора в количествах до 25% от массы субстрата [48, 49]. Кроме того, основным недостатком указанных катализаторов является дальнейшее окисление образующегося глифосата. При этом и реакция окисления ФИДУК 8 до глифосата 1, и реакция его дальнейшего окисления имеют первые порядки по субстрату, а значения энергий активации этих реакций равны 13.0 и 10.9 ккал/моль соответственно [50]. Отметим, что уменьшение количества загружаемого катализатора возможно в случае применения катализаторов на основе платины и/или

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

палладия, в том числе в композиции с другими металлами, нанесенными на углеродные материалы [51]. Катализаторы Pd/C более активны по сравнению с Pt/C, а оптимальная загрузка катализатора (Pd/C) составляет 45 моль/м³ при массовом соотношении ФИДУК : $H_2O = 1 : 1$ [52]. Селективность по глифосату достигает максимального значения 95% при давлении кислорода 300 кПа и времени реакции около 3 ч [47]. Недостатком описанных методов синтеза глифосата является необходимость использования избыточного давления для достижения необходимой концентрации О2 в реакционной смеси, поэтому при организации производства применение эмалированных или стеклянных реакторов невозможно. В связи с этим синтез необходимо вести в металлических реакторах из легированных марок стали или титана. В противном случае, учитывая великолепные комплексообразующие свойства фосфоновых кислот, например, за счет образования сильных ионных связей Р–О–Fe [53], а также то, что реакция идет в кислой среде [50-52], загрязнение целевого продукта соединениями металлов неизбежно.

Каталитическое окисление ФИДУК пероксидом водорода

Жидкофазное окисление ФИДУК пероксидом водорода более технологично по сравнению с вы-

шеуказанными способами с применением молекулярного кислорода, поскольку реакция протекает в относительно мягких условиях: при атмосферном давлении и температурах не выше 373 К [42], что делает возможным использование эмалированных или стеклянных реакторов. В литературе описаны некаталитические способы окисления ФИДУК до глифосата. Так, в одном из первых патентов Д. Е. Франца (Dr. John E. Franz) [54] в качестве окислителя предлагается применять пероксид водорода, неорганические окислители или пероксосоединения совместно с 1-2 эквивалентами сильной кислоты, например, серной, при температуре от 343 до 373 К. При этом расход Н₂О₂ должен составлять два или более эквивалента H₂O₂ на один эквивалент ФИДУК. Выходы глифосата составляют около 76%, а основным недостатком данного подхода является необходимость использования больших количеств экологически неблагоприятных окислителей и сильных кислот. Синтез в этом случае протекает через стадии окисления ФИДУК до N-оксида 17 и его превращения в глифосат (схема 6), предположительно, путем перегруппировки по типу реакции Полоновского [55], где при внутримолекулярном взаимодействии кислорода оксидной группы с кислотным протоном происходит образование имина 20, изомеризующегося в спирт 21, разложение которого дает глифосат и глиоксалевую кислоту [56].



Схема 6. Окисление ФИДУК пероксидом водорода в присутствии трифторуксусной кислоты.

При использовании в качестве катализатора активированного угля (марки PM–KS, PC, Taiko KW, NORIT, DARKO и др.) его загрузка составляет от 0.16 до 0.25 г на один грамм ФИДУК, а расход H_2O_2 – от 2 до 5 моль на один моль ФИДУК. При этом выход глифосата не превышает 77% [57]. Большие загрузки катализатора требуют проработки отдельной задачи по утилизации катализатора, что является существенным недостатком, поскольку может значительно снизить экологические показатели процесса.

Описаны способы окисления ФИДУК до глифосата, где в качестве катализаторов применяют соли Co(II) или V(IV) совместно с хинонами и/или гидрохинонами [58], или бипиридилами [59]. К недостатками этих методов относятся большие загрузки катализатора [ФИДУК] : [Cat] = 20–30, невозможность отделения катализатора от целевого продукта, а значит и его загрязнение тяжелыми металлами.

Наиболее простым среди описанных методов получения глифосата путем каталитического жидкофазного окисления ФИДУК пероксидом водорода является 2-х стадийный процесс (схема 7), запатентованный "Monsanto" [60].



Схема 7. Синтез глифосата через стадию получения N-оксида ФИДУК.

Первая стадия окисление ФИДУК 47%-ным водным раствором H_2O_2 осуществляется при 338—348 К в присутствии растворимых в воде соединений молибдена и/или вольфрама, например, вольфрамата натрия. Ключевой результат этого процесса — образование N-оксида 17. Вторую стадию, представляющую собой превращение интермедиата 17 в глифосат, проводят добавлением в полученную реакционную смесь 0.3 мол. % сульфата ванадила (VOSO₄). Вероятно, в данном случае имеет место, как и при окислении ФИДУК кислородом, неклассический вариант реакции Полоновского [61], катализируемый не солями железа [62], а комплексом ванадия [45].

Дальнейшие попытки усовершенствования процесса синтеза глифосата путем каталитического жидкофазного окисления ФИДУК водным раствором H_2O_2 в рамках описанного выше метода отличались способом осуществления стадии превращения N-оксида 17 в глифосат, где вместо сульфата ванадила использовали:

• металлические Fe, Zn, Al, V, Cu или их соединения, растворимые в воде [63];

• метабисульфиты [64];

• тионилгалиды, дитионит аммония или щелочных металлов, диалкилсульфиты, дихлорид серы, диоксид серы или неорганические серосодержащие кислоты [65];

• тиоциановую кислоту или ее соли [66];

• хромовую кислоту [67].

Следующим шагом в улучшении вышеописанного метода получения глифосата стало использование стехиометрических и/или избыточных количеств сульфата железа(II) для превращения N-оксида 17 в глифосат [42], при этом для получения 17 так же, как и в [60, 63–67], предполагается проводить окисление ФИДУК водным раствором H_2O_2 в присутствии вольфрамата натрия. Сульфат железа(II) в этом случае применяется в форме водного 10%-ного раствора в мольном избытке к субстрату от 1.5 до 3.6, а целевой продукт не очищается от этого реагента. Последнее, несмотря на простоту предложенного способа, относится к недостаткам, поскольку ухудшает качество готового продукта [68, 69].

Хотя эффективность описанных выше подходов к окислению ФИДУК водным раствором H₂O₂ до глифосата достаточно высока, их общими минусами является использование:

• эквивалентных количеств минеральных (в том числе пероксокислот);

• специальных катализаторов для окисления ФИДУК до N-оксида ФИДУК;

 специальных добавок или нестехиометрических реагентов для превращения N-оксида ФИ-ДУК в глифосат.

Дальнейшее развитие описанных выше способов было предложено в работе [70], где в качестве катализаторов окисления ФИДУК пероксидом водорода применяли бифункциональные пероксополиоксокомплексы вольфрама, а реакцию окисления проводили в двухфазной жидкой системе толуол—вода. Среди всех протестированных катализаторов на основе тетракисоксодипероксовольфрамофосфата(IV) в реакции жидкофазного окисления ФИДУК водным раствором H_2O_2 наилучшие результаты были получены при использовании [(Octⁿ)₃NMe]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} в сочетании с порционной дозировкой H_2O_2 [70].

Согласно этому способу окисление ФИДУК до глифосата идет через стадию образования N-оксида ФИДУК [71, 72], а механизм превращения 17 в глифосат аналогичен рассмотренному выше на схеме 6. Необходимость порционного дозирования окислителя (табл. 1), наиболее вероятно, связана с протеканием параллельных реак-

Таблица 1. Выход глифосата в зависимости от количества пероксида водорода*

N⁰	[H ₂ O ₂]/[ФИДУК]	Выход глифосата от теоретического, мас. %
1	1.5 ¹	84.9
2	1.6 ¹	88.1
3	1.7^{1}	90.9
4	1.8^{1}	92.2
5	2.0^{1}	85.3
6	0.8	45.7
7	1.8	46.8

* Условия реакции: $[H_2O]/[\Phi ИДУК] = 44$, $[\Phi И-ДУК]/[(Octⁿ)_3NMe]_3[PO_4[WO(O_2)_2]_4]] = 6000$, T = 371 К, $\tau = 3$ ч. ¹Дозирование раствора пероксида водорода отдельными порциями во времени.

ций глубокого окисления фосфоновых кислот пероксидом водорода, например, как при окислении глифосата пероксидом водорода [73], а также с частичным разложением H_2O_2 во времени при относительно высоких первоначальных концентрациях в реакционной смеси.

Получение глифосата из N-(алкил)-N-(фосфонометил)-глицинов

Несмотря на то, что описанные выше способы получения N-(фосфонометил)-глицина путем окисления ФИДУК позволяют получать глифосат с высокими выходами и относительно просты в реализации, они обладают общим недостатком — потерей одного атома углерода в форме оксида углерода(IV) на одну образующуюся молекулу глифосата. Повышение эффективности этого процесса возможно при изменении способа синтеза глифосата на "атом-эффективный", в котором побочные продукты реакций используются повторно [74] (схема 8).



Схема 8. "Атом-эффективный" процесс получения глифосата.

Ключевой реакцией в этом случае является удаление изопропильной группы N-(изопропил)-N-(фосфонометил)-глицина 24, защищающей аминогруппу от бисфосфонилирования на стадии взаимодействия аминокислоты 23 с формальдегидом и соединением фосфора(III) (фосфористой кислотой). В свою очередь N-(изопропил)-аминоуксуная кислота 23 образуется при дегидрировании аминоспирта 22, который получают по реакции оксиэтилирования изопропил-

амина, синтезируемого из ацетона, аммиака и водорода. Повышение эффективности процесса в этом методе достигается за счет повторного использования ацетона, образующегося на стадии удаления алкильной защиты [75]. В общем случае в зависимости от типа N-защитной группы можно применять разные методы для ее удаления, например, путем кислотного гидролиза в случае N-бензильных [76] или N-третбутильных производных глифосата с образованием в качестве по-

нс	O R O P N OH OH	$\xrightarrow{Cat, Ox} HO'_{C}$	OH NOH	
R	Cat	Ox	Выход глифосата, %	Ссылка
Bn/t-Bu	H_3O^+	_*	41/95	[76, 77]
Bn**	Pd	*	99	[78]
<i>i</i> -Pr/Hec/Et/ <i>t</i> -But/ <i>n</i> -Pr	NaOH	_*	95/90/88/80/20	[79]
<i>i</i> -Pr/Me/ <i>n</i> -Pr/Bn	Pt/C	O ₂	86/77/90/72	[80]
<i>i</i> -Pr/ <i>n</i> -Pr/Bn/Me	Au/C	H_2O_2	91/52/10/6	[81]

Таблица 2. Выход глифосата в зависимости от метода удаления N-алкильной защиты N-замещенных глифосатов и типа используемого окислителя Ox

* Реакция протекает в отсутствие окислителя.

** Протекает реакция гидрирования.

N⁰	Катализатор	Лиганд предшественника	\overline{d} ; $W_{\rm XRD}$	Ox	Выход глифосата, %
1	Сибунит	_	_	H ₂ O ₂	***
2**		Аргинин	1 59: 0	воздух	10.8
3	2% Au/Cu5yuut	, primin	1.59, 0		79.3
4	270 Ай/Сибунит	Лизин	1.68; 0.30	H_2O_2	71.5
5		Гуанидин	3.71; 0.32		44.5

Таблица 3. Сравнение активности и селективности наноструктурированных катализаторов в реакции каталитического деалкилирования N-замещенных глифосатов*

Примечание. Ох – окислитель. \overline{d} – средний размер частиц Au, нм. W_{XRD} – масссовая фракция кристаллитов с размеров 2.5– 7 нм, определяемая методом рентгеновской дифракции. * Условия реакции: $[\mathbf{24}]_0 = 0.082 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.11 \text{ M}$, $[\mathbf{24}]/[\text{Au}] = 100$, T = 343 K, n = 1000 об/мин, $\tau = 120$ мин. ** Атмосферное давление. *** Реакция протекает по пути декарбоксиметилирования.

бочных веществ толуола или изобутилена [77]. Известно удаление N-бензильных групп гидрированием в присутствии палладия, при этом побочным продуктом является толуол [78]. Предложен способ, в котором деалкилирование выполняют путем щелочного гидролиза в 50%-ном водном растворе NaOH при температуре 573 К в автоклаве [79]. Общий недостаток методов (табл. 2) – невозможность их применения для решения задач "атом-эффективного" синтеза глифосата 1, в котором побочные продукты используются повторно (в рецикле).

Способ удаления N-аклильных групп, позволяющий получать оба основных продукта деблокирования (ацетона и ключевого фософнометилглицина) с высокими выходами, основан на окислении N-замещенных глифосатов кислородом в присутствии гетерогенных катализаторов [75]. При проведении исследований фирма "Monsanto" запатентовала широкий спектр катализаторов, в том числе мезопористые углеродные носители [80], позволяющие решать задачу селективного удаления изопропильной группы. Однако наилучшие результаты наблюдаются в случае использования платиновой черни в каталитических количествах, а оптимальным окислителем является кислород, барботируемый через реакционную смесь при температуре 423 К. Для достижения удовлетворительных величин конверсии субстрата (90-98%) и селективности по глифосату (80–90%) загрузка катализатора (платиновой черни) должна составлять 0.3 г на 1.0 г N-(изопропил)-N-(фосфонометил)-глицина 23 или 1 г на 10 г N-(метил)-N-(фосфонометил)-глицина. Основная проблема этого метода – снижение селективности, обусловленное протеканием побочной реакции декарбоксиметилирования с образованием аминофосфоновой кислоты 25 или реакции глубокого окисления фосфоновых кислот до неорганических. Это происходит вследствие переокисления катализаторов кислородом при величинах конверсии N-аклилглифосата 50-80% и требует

остановки реакции до полного превращения субстрата и организации его рецикла после выделения продукта из реакционной смеси [81].

Перспективным решением проблемы снижения селективности вследствие переокисления глифосата на платиновых катализаторах является метод, предложенный в работах [82, 83], в котором удаление N-защитной группы происходит в условиях окисления N-замещенных глифосатов пероксидом водорода при атмосферном давлении в присутствии наноструктурированных Au/C-катализаторов (при соотношении [24]/[Au] = 100-700). Конверсия субстрата 22 составляет 98%, а селективность по глифосату – 93% [82]. Недостаток этого подхода – особенность методики приготовления катализатора [84], где для воспроизводимости его характеристик требуется достижение в разных партиях количественной и качественной однотипности кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродного носителя (УН), что представляет сложную задачу [85].

Воспроизводимость свойств синтезируемых наноструктурированных Аи/С-катализаторов была достигнута в результате разработки нового метода. В нем для получения наноразмерных частиц Аи в качестве предшественников использовали генерируемые in situ комплексы золота(III) с диаминомонокарбоновыми кислотами (лизин, аргинин, гуанидин) [86]. Приготовленные таким способом катализаторы показали активность в реакции каталитического окисления N-(изопропил)-N-(фосфонометил)-глицина 24 как воздухом, так и пероксидом водорода, но следует отметить, что при окислении водным раствором Н₂O₂ конверсия 24 выше на порядок. Селективность катализатора по глифосату обуславливается именно наличием наночастиц Аи на УН, а в их отсутствие основным продуктом является N-(изопропил)аминофосфоновая кислота 25 (схема 8), образуюшаяся при декарбоксиметилировании изопропилглифосата 24 (табл. 3).

Также, основываясь на результатах исследования, описанных в работе [87], можно заключить, что выход глифосата, наблюдаемый в присутствии катализаторов, синтезированных из комплексов Au(III), увеличивается в ряду гуанидин \rightarrow лизин \rightarrow аргинин (табл. 3), что мы связываем с морфологией наноструктурированных частиц, т.е. размерным эффектом.

Описанные выше методы позволяют с разной эффективностью решить задачу деалкилирования N-замещенных глифосатов и, по-видимому, будут востребованы при организации "атом-эффективного" процесса получения глифосата. При этом наиболее перспективным представляется метод, основанный на удалении N-защитных групп пероксидом водорода, поскольку в этом случае реакция протекает в мягких условиях при атмосферном давлении, что не требует использования специального оборудования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время разработаны способы получения глифосата из различных исходных материалов. Это позволяет выбрать подходящий метод для промышленного внедрения в зависимости от доступного сырья.

Результаты многолетних исследований по усовершенствованию многостадийного синтеза глифосата позволили:

 – значительно упростить технологический процесс за счет использования эффективных катализаторов;

 – снизить техногенную нагрузку на окружающую среду (исключить токсичные реагенты, уменьшить количество отходов на единицу продукта).

Отметим, что оптимизация некоторых существующих процессов, например, получения глифосата путем окисления ФИДУК пероксидом водорода, возможна с сохранением принципиальных технологических схем, снижением издержек производства и повышением качества целевого глифосата. В целом же при организации отечественного производства глифосата следует ориентироваться, прежде всего, на наличие сырьевой базы и с ее учетом осуществлять выбор наиболее эффективного способа.

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).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

конфликт интересов

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Szekacs A., Darvas B.* // Herbic.-Prop. Synth. Control Weeds. 2012. P. 247.
- Dill G.M., Sammons R.D., Feng P.C.C., Kohn F., Kretzmer K., Mehrsheikh A., Bleeke M., Honegger J.L., Farmer D., Wright D., Haupfear E.A. // Glyphosate Resist. Crop. Weeds. 2010. P. 1.
- 3. *Powles S.B.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2010. V. 107. № 3. P. 955.
- Duke S.O., Powles S.B. // Pest Manag. Sci. 2008. V. 64. № 4. P. 319.
- 5. Krawczyk H., Bartczak T.J. // Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem. 1993. V. 82. № 1–4. P. 117.
- Peixoto M.M., Bauerfeldt G.F., Herbst M.H., Pereira M.S., da Silva C.O. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. № 21. P. 5241.
- 7. Duke S.O. // Pest Manag. Sci. 2018. V. 74. № 5. P. 1027.
- Wang C., Lin X., Li L., Lin S. // PLoS One. 2016. V. 11. № 3. P. e0151633.
- 9. *Maeda H., Dudareva N. //* Annu. Rev. Plant Biol. 2012. V. 63. № 1. P. 73.
- Morjan W.E., Pedigo L.P., Lewis L.C. // Environ. Entomol. 2002. V. 31. № 6. P. 1206.
- Tanney J.B., Hutchison L.J. // Can. J. Microbiol. 2010. V. 56. № 2. P. 138.
- Roberts C.W., Roberts F., Lyons R.E., Kirisits M.J., Mui E.J., Finnerty J., Johnson J.J., Ferguson D.J.P., Coggins J.R., Krell T., Coombs G.H., Milhous W.K., Kyle D.E., Tzipori S., Barnwell J., Dame J.B., Carlton J., McLeod R. // J. Infect. Dis. 2002. V. 185. № s1. P. S25.
- 13. Sammons R.D., Gruys K.J., Anderson K.S., Johnson K.A., Sikorski J.A. // Biochem. 1995. V. 34. № 19. P. 6433.
- Marzabadi M.R., Gruys K.J., Pansegrau P.D., Walker M.C., Yuen H.K., Sikorski J.A. // Biochem. 1996. V. 35. № 13. P. 4199.
- Li J., Peng Q., Han H., Nyporko A., Kulynych T., Yu Q., Powles S. // J. Agric. Food Chem. 2018. V. 66. № 30. P. 7880.
- Funke T., Han H., Healy-Fried M.L., Fischer M., Schonbrunn E. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2006. V. 103. № 35. P. 13010.
- Schonbrunn E., Eschenburg S., Shuttleworth W.A., Schloss J. V., Amrhein N., Evans J.N.S., Kabsch W. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2001. V. 98. № 4. P. 1376.
- Samac D., Foster-Hartnett D. // Plant Dis. 2012. V. 56. № 2. P. 1104.
- 19. Duke S.O. // Pest Manag. Sci. 2018. V. 74. № 5. P. 1025.
- 20. Molin W.T. // Weed Technol. 1998. V. 12. № 03. P. 564.
- 21. Zhantasov K.T., Shalataev S.S., Kadirbayeva A.A., Zhantasova D.M., Dzhanmuldaeva Z.M., Ismailov B.,

Petropavlovsky I.A. // Orient. J. Chem. 2017. V. 33. № 3. P. 1381.

- Montchamp J.-L. // Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem. 2013. V. 188. № 1–3. P. 66.
- Fu W., Guo Q., Wang J. // J. Chem. Eng. Data. 2010.
 V. 55. № 9. P. 3915.
- Jia D., Wang L., Li C., Wang X. // Fluid Phase Equilib. 2012. V. 327. № 5. P. 1.
- 25. Pat. SU1112760, 1983.
- 26. *Zhou J., Li J., An R., Yuan H., Yu F.* // J. Agric. Food Chem. 2012. V. 60. № 25. P. 6279.
- 27. Pat. US4486359, 1984.
- 28. Pat. CN106543222, 2017.
- Mao J.-G., Wang Z., Clearfield A. // New J. Chem. 2002. V. 26. № 8. P. 1010.
- Pine S.H., Sanchez B.L. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 6. P. 829.
- 31. Pat. CN102952159, 2013.
- 32. *Chen N., Wang S., Yao C.H., Hui L., Qu Y.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 7. P. 2613.
- Jia D., Zhang X., Li J., Li C. // Fluid Phase Equilib. 2014. V. 382. P. 54.
- Ogata Y., Kawasaki A., Goto T. // J. Org. Chem. 1968.
 V. 33. № 3. P. 1107.
- Andreev D.V., Sergeev E.E., Gribovskii A.G., Makarshin L.L., Prikhod'ko S.A., Adonin N.Y., Pai Z.P., Parmon V.N. // Chem. Eng. J. 2017. V. 330. № 3. P. 899.
- 36. Ющенко Д.Ю., Жижина Е.Г., Пай З.П. // Катализ в промышленности. 2018. Т. 6. С. 33.
- Андреев Д.В., Сергеев Е.Е., Грибовский А.Г., Макаршин Л.Л., Приходько С.А., Адонин Н.Ю., Пай З.П., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2012. № 5. С. 23.
- Pollak P., Romeder G., Hagedorn F., Gelbke H.-P. // Ullmann's Encycl. Ind. Chem. 2000. V. 12. № 4. P. 365.
- Polstorff K., Meyer H. // Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft. 1912. V. 45. № 2. P. 1905.
- 40. *Duan P.-G., Wang X., Dai L.-Y.* // Chem. Eng. Technol. 2007. V. 30. № 2. P. 265.
- Liu Z.-Q., Zhou M., Zhang X.-H., Xu J.-M., Xue Y.-P., Zheng Y.-G. // J. Mol. Microbiol. Biotechnol. 2012. V. 22. № 1. P. 35.
- Tian J., Shi H., Li X., Yin Y., Chen L. // Green Chem. 2012. V. 14. № 7. P. 1990.
- 43. *Черкасов Р.А., Галкин В.И.* // Успехи Химии. 1998. Т. 67. № 10. С. 940.
- 44. *Riley D.P., Fields D.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1992.
 V. 114. № 5. P. 1881.
- *Riley D.P., Fields D.L., Rivers W. //* Inorg. Chem. 1991.
 V. 30. № 22. P. 4191.
- 46. *Riley D.P., Fields D.L., Rivers W.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 9. P. 3371.
- Kuil M., E. W. Beers A., Alsters P.L. // Liq. Phase Aerob. Oxid. Catal. Ind. Appl. Acad. Perspect. 2016. V. 91. P. 267.

- 48. *Pinel C., Landrivon E., Lini H., Gallezot P.* // J. Catal. 1999. V. 182. № 2. P. 515.
- Besson M., Gallezot P., Perrard A., Pinel C. // Catal. Today. 2005. V. 102–103. P. 160.
- Bao Y., Wu J., Hu X.P. // Adv. Mater. Res. 2012. V. 455–456. P. 872.
- 51. Pat. US7067693, 2006.
- 52. Liu Y.B., Liang E.X., Yi J.M., Wu X., Zhang P.L. // Appl. Mech. Mater. 2014. V. 556–562. P. 213.
- Demin A.M., Mekhaev A. V., Esin A.A., Kuznetsov D.K., Zelenovskiy P.S., Shur V.Y., Krasnov V.P. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 440. P. 1196.
- 54. Pat. US3954848, 1976.
- 55. Franz J.E. // Adv. Pestic. Sci. 1979. P. 139.
- Губарев Ю.А., Лебедева Н.С., Андреев В.П., Нижник Ю.П., Вьюгин А.И. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 6. С. 1006.
- 57. Pat. US5948938, 1999.
- 58. Pat. US5072033, 1999.
- 59. Pat. US5061820, 1991.
- 60. Pat. US5023369, 1991.
- 61. Bur S.K. // Compr. Org. Synth. II. 2014. V. 6. P. 755.
- 62. *Thavaneswaran S., Scammells P.J.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2006. V. 16. № 11. P. 2868.
- 63. Pat. US5043475, 1991.
- 64. Pat. EP0439445, 1991.
- 65. Pat. US6528680, 2003.
- 66. Pat. US6696602, 2004.
- 67. Pat. WO2004014925, 2004.
- 68. Pat. CN1482130, 2004.
- 69. Pat. CN1557820, 2004.
- 70. Pat. RU2618629, 2016.
- 71. Pai Z.P., Yushchenko D.Y., Khlebnikova T.B., Parmon V.N. // Catal. Commun. 2015. V. 71. P. 102.
- Pai Z.P., Chesalov Y.A., Berdnikova P. V, Uslamin E.A., Yushchenko D.Y., Uchenova Y. V, Khlebnikova T.B., Baltakhinov V.P., Kochubey D.I., Bukhtiyarov V.I. // Appl. Catal. A Gen. 2020. V. 604. P. 117786.
- 73. Manassero A., Passalia C., Negro A.C., Cassano A.E., Zalazar C.S. // Water Res. 2010. V. 44. № 13. P. 3875.
- 74. Morgenstern D.A., Fobian Y.M., Oburn D.S. // Catal. Org. React. 2000. P. 349.
- 75. *Stern M.K.* // Environ. Challenges Chem. Sci. 21st Century. 2003. P. 140.
- 76. Pat. US3956370, 1976.
- 77. Pat. US3927080, 1975.
- 78. Pat. EP0055695, 1982.
- 79. Pat. US5068404, 1991.
- Мурзин Д.Ю. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 85.
- 81. Pat. WO9941260A1, 1999.
- 82. Pat. RU2641897, 2018.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

- Pyrjaev P.A., Yushchenko D.Y., Moroz B.L., Pai Z.P., Bukhtiyarov V.I. // Chemistry Select. 2019. V. 4. № 36. P. 10756.
- Пыряев П.А., Мороз Б.Л., Зюзин Д.А., Нартаво А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 9. С. 914.
- 85. Bulushev D.A., Yuranov I., Suvorova E.I., Buffat P.A., Kiwi-Minsker L. // J. Catal. 2004. V. 224. № 1. P. 8.
- 86. Pat. RU2663905, 2018.
- Yushchenko D.Y., Simonov P.A., Khlebnikova T.B., Pai Z.P., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Commun. 2019. V. 121. P. 57.

Glyphosate: Methods of Synthesis

D. Y. Yushchenko^{1, *}, T. B. Khlebnikova¹, Z. P. Pai¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

¹Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia *e-mail: dyv@catalysis.ru

This review describes the main chemical processes used in the preparation of glyphosate by different methods and their features are considered. Methods of the production of glyphosate are reflected in both the areas currently being used in industry (syntheses based on glycine and synthesis through oxidation of PHMIIDA) and hopeful "atom-efficient" methods (dealkylation of N-substituted glyphosates).

Keywords: catalysis, N-(phosphonomethyl)-glycine, glyphosate, plant protection products

УДК 541.127-128:546.215:546.264:547.379.1

АКТИВАЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА АЦЕТОНИТРИЛОМ В ОКИСЛЕНИИ ТИОЭФИРОВ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. А. К. Любимова^{*a*}, Т. В. Безбожная^{*a*}, В. Л. Лобачев^{*a*}, *

^аГосударственное учреждение Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114 Украина

*e-mail: lobachev.vl51@yandex.ru Поступила в редакцию 03.07.2020 г. После доработки 14.11.2020 г. Принята к публикации 16.12.2020 г.

Кинетическим распределительным методом изучена кинетика окисления диэтилсульфида (Et₂S) пероксидом водорода (H₂O₂) в водных растворах ацетонитрила (MeCN). Установлено, что порядок реакции по субстрату зависит от pH и изменяется от первого при pH 8.06 до близкого к нулевому при pH 11.02. Начальные скорости убыли Et₂S растут с увеличением pH и линейно зависят от концентраций гидропероксид-аниона (HOO⁻) и MeCN. Предположено, что реакция включает неравновесное образование в медленной стадии пероксиимидата при взаимодейстии HOO⁻ с MeCN, который далее быстро окисляет Et₂S.

Ключевые слова: диэтилсульфид, пероксид водорода, ацетонитрил, окисление, кинетика **DOI:** 10.31857/S0453881121030060

ВВЕДЕНИЕ

Окисление органических сульфидов (RSR') широко применяется для разложения активных компонентов пестицидов и отравляющих веществ [1], обессеривания углеводородного сырья и топлив [2], синтеза сульфонов и сульфоксидов, являющихся важными интермедиатами в синтезе биологически активных соединений и лекарств [3]. Проблема создания систем для быстрого селективного окисления RSR' включает решение двух основных задач: 1) поиск новых эффективных, отвечающих требованиям "зеленой" химии, окислителей и 2) выбор растворителей, позволяющих, с одной стороны, существенно увеличить растворимость зачастую практически нерастворимых в воде сульфидов и, с другой – сохранить высокую скорость их окисления.

Среди многочисленных окислителей [4], используемых для окисления RSR', наиболее экологически чистым и дешевым является пероксид водорода (H_2O_2). Однако сам по себе пероксид водорода имеет низкую активность в окислении сульфидов, что зачастую требует его специфической активации. Один из путей активации H_2O_2 – его превращение в пероксокислоты с применением таких активаторов, как бикарбонаты [5, 6], бораты [7–10], молибдаты [11], силикаты [12], нитриты [13, 14] и других соединений [4].

Для повышения растворимости сульфидов, а, следовательно, и скорости их окисления используют водно-спиртовые смеси [5, 6, 10]. Альтернативным путем увеличения скорости реакций гидрофобных субстратов в воде является их солюбилизация поверхностно-активными веществами (ПАВ).

В этом плане особый интерес представляют растворы вода/ацетонитрил (MeCN). Использование смеси H₂O/MeCN должно приводить к повышению растворимости RSR'. Кроме того, известно, что в щелочных средах нитрилы (RCN) взаимодействуют с H₂O₂ с образованием короткоживущих пероксиимидных кислот, RC(O₂H)=NH₂, или пероксиимидатов, RC(O₂H)=NH⁻ [15–17], которые эффективно окисляют алкены в эпоксиды [18], амины в N-оксиды [15] и сульфиды в сульфоксиды и сульфоны [16, 17].

Окисление арилметилсульфидов (ArSMe) пероксидом водорода в присутствии MeCN было изучено в растворах метанол—K₂CO₃ [16] и в водных

Сокращения и обозначения: RSR' — органические сульфиды; MeCN — ацетонитрил; RCN — нитрилы; ArSMe арилметилсульфиды; Et_2S — диэтилсульфид; PH — пероксид водорода; PI — активированная форма H_2O_2 , пероксиимидная кислота $MeC(O_2H)=NH_2$ или пероксиимидат $MeC(O_2H)=NH^-$; ГЖХ — газожидкостная хроматография; КРМ — кинетический распределительный метод.

Таблица 1. Зависимости начальных скоростей (W^{MeCN}) окисления Et_2S и порядка реакции по субстрату (*n*) от pH среды в растворах $H_2O/MeCN$; вклады маршрутов реакций с пероксидом водорода (W^{PH})^а и пероксиимидатом (W^{PI})⁶ при $[H_2O_2] = 0.006$ М

	=					
pН	$W^{\rm MeCN} \times 10^9,$ M c ⁻¹	п	$W^{\rm PH} imes 10^9,$ M c ⁻¹	$W^{\mathrm{PI}} \times 10^9,$ M c ⁻¹	$[\text{HOO}^-] \times 10^4,$ M^{B}	$W^{\rm PI}/$ [HOO ⁻][MeCN] × × 10 ⁴ , M ⁻¹ c ⁻¹
8.06	5.8	1.0	5.8	0	0.0434	0
8.63	5.9	0.95	5.8	0.1	0.161	0.32
9.08	6.7	0.54	5.8	0.90	0.451	1.1
9.49	8.4	0.30	5.8	2.6	1.147	1.2
9.97	13	0.25	5.7	7.3	3.34	1.2
10.0	14	0.21	5.6	8.4	3.57	1.2
10.5	29	0.15	5.3	24	9.98	1.3
11.02	60	0.10	4.4	56	23.9	1.2
	•	•			•	

Примечание. Условия реакции: [MeCN] = 0.19 M (1 об. %), $N^{\text{S}} = 8.4 \times 10^{-7}$ моль, объем реактора V = 62.2 мл, $\lambda = 2.12$; $\alpha = 0.06$, $T = 25^{\circ}\text{C}$. ^аРасчет по уравнению (9) при $k^{\text{HOOH}} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k^{\text{HOO}^-} = 0.41 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$; $p_{K_a} = 11.5$ [6]. ⁶ $W^{\text{PI}} = W^{\text{MeCN}} - W^{\text{PH}}$. ^вРасчет по уравнению (10).

растворах NaOH (0.001–0.002 M) при $[H_2O_2] \gg [NaOH]$ [17]. В последней системе скорость окисления тиоанизола не зависит от концентрации субстрата (нулевой порядок по ArSMe), но линейно зависит от $[HOO^{-}]$ и [MeCN]. Кинетические данные были интерпретированы в рамках механизма, включающего образование в медленной стадии пероксиимидата (или пероксиимидной кислоты) и в их быстрых конкурентных реакциях с ArSMe и H_2O_2 с образованием сульфоксида и амида соответственно [17].

Целью настоящей работы было установление механизма реакции и природы активной частицы в процессе окисления диэтилсульфида системой $H_2O_2/MeCN$. Для этого было проведено исследование зависимости начальных скоростей реакций Et_2S с пероксидом водорода от кислотности среды в широком диапазоне изменения pH и от концентраций H_2O_2 и MeCN.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и реагенты

Диэтилсульфид Et_2S синтезировали по методике [19]. Для приготовления рабочих растворов использовали бидистиллированную воду, 30%-ный раствор H_2O_2 , H_3PO_4 (х. ч.) и NaOH (х. ч.). Ацетонитрил очищали по методике [20].

Кинетические измерения

Кинетику окисления Et₂S в системе H₂O/MeCN изучали кинетическим распределительным мето-

дом [21] по убыли субстрата в газовой фазе при $[MeCN] \gg [H_2O_2] \gg [Et_2S]$. Рабочие растворы готовили непосредственно перед кинетическими измерениями. В газовую (воздушную) фазу термостатируемого встряхиваемого реактора типа "каталитическая утка" (полный объем $V = 62.3 \text{ см}^3$) вводили смесь паров Et₂S и толуола, стабильного в условиях реакции и используемого в качестве внутреннего стандарта. В определенные промежутки времени пробы газовой фазы (0.1 см³) отбирали стеклянным шприцем через отверстие в пробке реактора, закрытое резиновой и тефлоновой прокладками. За изменением концентрации субстрата в газовой фазе следили с помощью ГЖХ, хроматограф ЛХМ-80 (Россия), пламенноионизационный детектор, колонка 2 м, неподвижная фаза — 5% SE-30 на носителе Chromaton N-AW.

Большая частота встряхивания реактора (500 мин⁻¹) позволяет исключить диффузионные осложнения, связанные с массопереносом Et_2S из газовой фазы в раствор [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемая кинетика окисления диэтилсульфида

Согласно данным [6], реакция окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в воде имеет первый порядок как по Et_2S , так и по H_2O_2 в области изменения pH от 9 до 12. В растворах $H_2O/MeCN$ порядок реакции по субстрату (*n*), определенный дифференциальным методом [22], зависит от pH и изменяется от первого при pH 8.06 до близкого к нулевому при pH 11.02 (табл. 1).

ЛЮБИМОВА и др.

$[H_2O_2] \times 10^3, M$	$W^{MeCN} \times 10^9,$ M c ⁻¹	п	$W^{\rm PH} imes 10^9,$ M c ⁻¹	$W^{\mathrm{PI}} \times 10^9,$ M c ⁻¹	$[HOO^{-}] \times 10^{4},$ M	$W^{PI}/[HOO^{-}] \times [CH_3CN] \times 10^4, M^{-1} c^{-1}$
3	6.9	0.28	2.8	4.1	1.79	1.2
5	12	0.33	4.7	7.3	2.98	1.3
6	14	0.21	5.6	8.4	3.57	1.2
7	17	0.21	6.6	10	4.17	1,3
9	21	0.19	8.5	13	5.36	1.2

Таблица 2. Зависимости начальных скоростей (W^{MeCN}) окисления Et₂S и порядка реакции по субстрату (*n*) от концентрации H₂O₂ в растворах H₂O/MeCN при pH 10; вклады маршрутов W^{PH} и W^{PI*}

* Условия см. в табл. 1.

Таблица 3. Зависимости начальных скоростей (W^{MeCN}), порядка реакции по субстрату (*n*) и вклада маршрута реакций с пероксиимидатом (W^{PI}) от концентрации MeCN для окисления Et₂S пероксидом водорода при $[H_2O_2] = 0.006 \text{ M}, \text{ pH } 10$

[MeCN], об. %	[MeCN], M	$W^{MeCN} \times 10^9,$ M c ^{-1a}	п	$W^{\text{PI}} \times 10^9,$ M c ⁻¹⁶	$W^{\rm PI}/$ [HOO ⁻] × 10 ⁵ , c ^{-1B}	$ \begin{array}{l} \mathcal{W}^{\mathrm{PI}}/[\mathrm{HOO^{-}}] \times \\ [\mathrm{MeCN}] \times 10^{4}, \\ \mathrm{M^{-1} c^{-1}} \end{array} $
0.5	0.095	10	0.26	4.4	1.2	1.3
1.0	0.19	14	0.21	8.4	2.4	1.2
1,5	0.29	19	0.22	13	3.8	1.3
2.0	0.38	21	0.25	15	4.3	1.1
2.5	0.48	26	0.24	20	5.7	1.2
5.0	0.95	47	0.22	41	12	1.2

* Условия см. в табл. 1.^a Расчет при $\alpha = 0.06.^{6} W^{PI} = W^{MeCN} - W^{PH}$ при $W^{PH} = 5.6 \times 10^{-9}$ M c⁻¹. ^B[HOO⁻] = 3.57×10^{-4} M.

Скорость убыли Et_2S из газовой фазы в системе $H_2O/MeCN$ при постоянном значении pH линейно растет с увеличением концентрации H_2O_2 (табл. 2), при этом порядок реакции по субстрату в пределах точности измерений практически не изменяется. Скорость реакции также линейно возрастает с повышением концентрации MeCN, а порядок реакции по Et_2S не зависит от [MeCN] (табл. 3).

Поэтому для анализа кинетических данных в растворах $H_2O/MeCN$ при различных условиях и сравнения их с данными по окислению Et_2S пероксидом водорода в воде мы использовали значения начальных скоростей реакции.

Расчет жидкофазных скоростей реакций окисления Et₂S в растворах H₂O/MeCN

Кинетический распределительный метод (КРМ) был предложен, широко изучен и применен в различных вариантах для исследования кинетики реакций летучих малорастворимых субстратов, таких как алканы, в водных или сернокислотных средах [21]. Большое значение в КРМ имеет интенсивное перемешивание фаз, что позволяет исключить осложнения, связанные с диффузией и межфазным массопереносом.

В "простой" модели КРМ [21] предполагается, что субстрат S равновесно распределяется между газовой (g) и жидкой фазами (l) закрытого реактора, но реакция с реагентом X протекает только в растворе. При [S] ≪ [X] кинетика убыли субстрата из газовой фазы следует уравнению:

$$-d[S]_{g}/d\tau = k_{\lambda}[S]_{g}[X] = k_{2}[S]_{I}[X]/(1+\alpha\lambda), \quad (1)$$

где k_{λ} — наблюдаемая константа убыли субстрата из газовой фазы при данном соотношении объемов газа $V_{\rm g}$ и раствора $V_{\rm l}$ в реакторе, $\lambda = V_{\rm g}/V_{\rm l}$; k_2 истинная жидкофазная константа скорости второго порядка; $\alpha = [S]_{\rm g}/[S]_{\rm l}$ — равновесный коэффициент распределения субстрата между газом и раствором. При вариации значений λ метод позволяет определить из зависимости $1/k_{\lambda}$ от λ величины k_2 и α .

Рассмотрим модель КРМ для скорости убыли субстрата (W). Введем обозначения: N_g^S и [S]_g =

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021



Рис. 1. Выполнения зависимости (7) для реакции окисления Et_2S пероксидом водорода в растворах $H_2O/MeCN$ при $[H_2O_2] = 0.006$ M, [MeCN] = 1 об. % (0.19 M), $N^S = 8.4 \times 10^{-7}$ моль и pH 10.0.

= N_{g}^{S}/V_{g} – количество и концентрация субстрата S в газе соответственно; N_{l}^{S} и [S]_l = N_{l}^{S}/V_{l} – то же для раствора. Тогда полное количество вещества S (N^{S}) в замкнутой системе равно:

$$N^{S} = N_{g}^{S} + N_{1}^{S} = [S]_{g}V_{g} + [S]_{l}V_{l} = [S]_{g}V_{g}(1 + 1/\alpha\lambda).$$
(2)

Если реакция протекает только в растворе, то скорость убыли субстрата в системе равна:

$$-(\mathrm{d}N^{\mathrm{S}}/\mathrm{d}\tau) = W_{\mathrm{l}}V_{\mathrm{l}} = W_{\mathrm{l}}V_{\mathrm{g}}/\lambda, \qquad (3)$$

где т – время реакции.

В то же время согласно уравнению (2)

$$-(\mathrm{d}N^{\mathrm{S}}/\mathrm{d}\tau) = -V_{\mathrm{g}}(1+1/\alpha\lambda)(\mathrm{d}[\mathrm{S}]_{\mathrm{g}}/\mathrm{d}\tau) =$$

= $V_{\mathrm{s}}(1+1/\alpha\lambda)W_{\mathrm{s}}.$ (4)

Из равенства

$$V_{\rm g}(1+1/\alpha\lambda)W_{\rm g} = V_{\rm g}W_{\rm l}/\lambda \tag{5}$$

следует зависимость, связывающая измеряемую (наблюдаемую) скорость убыли субстрата в газовой фазе W_g со скоростью реакции в растворе W_1 :

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

$$W_{g} = W_{l} \alpha / (1 + \alpha \lambda). \tag{6}$$

При вариации λ из линейной зависимости

$$1/W_{g} = \lambda/W_{1} + 1/\alpha W_{1}, \qquad (7)$$

можно рассчитать значения жидкофазных скоростей (W_1) и коэффициента распределения α . То же уравнение справедливо и для начальных скоростей реакции. На рис. 1 приведен пример выполнения зависимости (7) для реакции окисления Et₂S пероксидом водорода при $[H_2O_2]_0 = 0.006$ M, [MeCN] = 1 об. % (0.19 M), $N^S = 8.4 \times 10^{-7}$ моль и рН 10.0. Рассчитанные значения начальной скорости W_1 и величины α составляют (1.4 ± 0.1) × $\times 10^{-8}$ M с⁻¹ и 0.06 соответственно. Коэффициент α в данной системе почти в два раза ниже, чем в воде (0.1) [6], что свидетельствует об увеличении растворимости диэтилсульфида при переходе от воды к системе H₂O/MeCN (1 об. %). Такое же повышение растворимости Et₂S было зафиксировано в водноспиртовых растворах H₂O/ROH (70: 30 об. %) [6], $\alpha = 0.04 - 0.08$.

Наблюдаемые начальные скорости определяли из зависимости измеряемой концентрации субстрата в газовой фазе $(N_{\tau}^{\rm S}/V_{\rm g})$ от времени в об-



Рис. 2. Зависимости начальных скоростей окисления Et₂S пероксидом водорода от значений pH в водных растворах (*1*) по данным [6] и в смеси H₂O/MeCN (*2*) при условиях, указанных в табл. 1.

ласти убыли $N^{\rm S} < 20\%$. Текущую концентрацию субстрата в газовой фазе ($N_{\tau}^{\rm S}/V_{\rm g}$) рассчитывали по уравнению

$$(N_{\tau}^{\rm S}/V_{\rm g}) = (\phi_{\tau}/\phi_0)(N_0^{\rm S}/V_{\rm g}),$$
 (8)

где $(N_0^{\rm S}/V_{\rm g})$ — исходная концентрация диэтилсульфида; ϕ_{τ} — измеряемое отношение высот (или площадей) хроматографических пиков субстрата $(h_{\rm S})$ и стандарта $(h_{\rm cr})$, пропорциональное текущей концентрации Et₂S; ϕ_0 — отсекаемый отрезок зависимости ϕ_{τ} от времени реакции, соответствует составу исходной смеси.

Влияние кислотности среды на скорость окисления Et₂S

По данным [6], в водных растворах в области pH 8–12 окисление Et_2S пероксидом водорода (PH) протекает по двум параллельным маршрутам: с участием НООН и НОО[–]. В этом случае зависимость начальной скорости убыли диэтилсульфида (W^{PH}) от кислотности имеет вид:

$$W^{\rm PH} = W^{\rm HOOH} + W^{\rm HOO^{-}} = = \left(\frac{k^{\rm HOOH}[\rm H^{+}] + k^{\rm HOO^{-}}K_{\rm a}}{[\rm H^{+}] + K_{\rm a}}\right) [\rm PH]_{0}[\rm Et_{2}S]_{0},$$
(9)

где $[PH]_0$ и $[Et_2S]_0$ — начальные концентрации пероксида водорода и диэтилсульфида в растворе соответственно; K_a — константа кислотной ионизации H_2O_2 .

Зависимость начальных скоростей окисления Et_2S в воде (W^{H_2O}), рассчитанных по данным [6], хорошо описывается уравнением (9) при значениях параметров $k^{HOOH} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k^{HOO^-} = 0.41 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и р $K_a = 11.5$ (рис. 2, кривая *I*).

В отличие от водных растворов скорость реакции в смеси $H_2O/MeCN$ (1 об. %) экспоненциально растет с уменьшением кислотности (рис. 2, кривая 2) и при рН 11 более чем в 10 раз превышает скорость окисления в воде (табл. 1). Эти результаты говорят о том, что в указанной системе с увеличением рН повышается концентрация активных частиц, участвующих в окислении Et₂S.

Отметим, что при pH 8-9 скорость окисления в растворах $H_2O/MeCN$ слабо зависит от кислотности среды и близка к соответствующим значениям в воде.

Полученные данные о порядках реакции и зависимости скорости от кислотности среды позволяют предположить, что при pH < 9 основной вклад в скорость окисления Et_2S в системе $H_2O/MeCN$ (W^{MeCN}) вносят маршруты реакций с пероксидом водорода, уравнение (9). Об этом свидетельствуют порядки реакции по Et_2S (n > 0.5), постоянство скоростей в изученном интервале pH и их близость к соответствующим значениям для реакции в воде.

Рост скорости реакции при pH \geq 10 указывает на то, что в этих условиях основную роль в окислении Et₂S играет маршрут с активированной формой H₂O₂ (**PI**) – пероксиимидной кислотой MeC(O₂H)=NH₂ или пероксиимидатом MeC(O₂H)=NH⁻, которые образуются при взаимодействии HOO⁻ с MeCN [15–17, 23], схема 1:





Здесь $k_{\rm f}$ и $k_{\rm -f}$ – константы скорости прямой и обратной стадий реакций образования **PI**; $k_{\rm S}$ – константа скорости реакции Et₂S с **PI**; $k_{\rm R}$ – константа скорости маршрута **PI** с пероксидом водорода, приводящему к образованию ацетиламида [23].

Разделение маршрутов окисления Et₂S в системе H₂O/MeCN

Вклад маршрута *W*^{PH} в реакцию окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в растворах H₂O/MeCN рассчитывали по уравнению (9) с использованием констант скорости $k^{\text{HOOH}} = 2.7 \times$ $\times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}, k^{\text{HOO}^{-}} = 0.41 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}, \text{ p}K_{a} =$ $= 11.5 [6]^1$, рассчитанной концентрацией диэтилсульфида в растворе при $\alpha = 0.06$ и в предположении, что скорости окисления Et₂S в данной системе и в воде близки. Об этом может свидетельствовать² совпадение скоростей реакций в водных растворах и в системе H₂O/MeCN при pH < 9 (табл. 1). Вклад маршрута с пероксиимидатом (W^{PI}) (схема 1) определяли как разность между измеряемой начальной скоростью окисления Et_2S в растворах $H_2O/MeCN$ (W^{MeCN}) и скоростью окисления пероксидом водорода (*W*^{PH}).

Скорость маршрута W^{PI} растет с увеличением рН и линейно зависит от концентрации НОО⁻ (рис. 3, кривая *I*). Концентрации НОО⁻ (табл. 1–3) рассчитывали по уравнению:

$$[\text{HOO}^{-}] = \frac{K_{a}[\text{PH}]_{0}}{K_{a} + [\text{H}^{+}]}$$
(10)

при р $K_a = 11.5$.

В области рН 9.08–10.02, когда вклад маршрута с пероксиимидатом становится существенным или основным, значения $W^{\text{Pl}}/[\text{HOO}^-][\text{MeCN}]$ одинаковы и равны $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (табл. 3). Значения W^{Pl} при постоянном рН также линейно зависят от [HOO⁻] при варьировании начальной концентрации пероксида водорода (табл. 2, рис. 3) и концентрации MeCN (рис. 3, кривая 2).

Найденная величина $W^{\text{PI}}/[\text{HOO}^-][\text{MeCN}] =$ = $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ отличается от полученного в работе [17] значения $W^{\text{MeCN}}/[\text{HOO}^-][\text{MeCN}] =$ = $(7.8 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ для окисления тиоанизола пероксидом водорода в водных растворах NaOH (0.01–0.02 M) в присутствии ацетонитрила. Возможно это связано с тем, что в работе [17] использовались измеряемые скорости W^{MeCN} и не учитывался вклад маршрута с пероксидом водорода.

О механизме окисления Et₂S пероксиимидатом

Согласно данным [16, 17] окисление тиоэфиров пероксиимидатами (или пероксиимидными

¹ Как и в работе [17], мы предположили, что добавки MeCN существенно не влияют на K_a .

² Как было показано ранее [6], в водно-спиртовых растворах увеличение растворимости Et_2S позволяет компенсировать уменьшение в константах скорости реакции и обеспечить высокую скорость ($W = k[EtS_2]_i$) его окисления.



Рис. 3. Зависимости начальных скоростей убыли Et₂S в маршруте реакции с пероксиимидатом в системе H₂O/MeCN от концентрации HOO⁻ (1) и концентрации MeCN (2). Условия см. в табл. 1.

кислотами) протекает по схеме 1, включающей медленную стадию образования активного интермедиата **PI** в реакции MeCN с HOO⁻ и его быструю реакцию с субстратом, о чем свидетельствуют первые порядки реакции по MeCN и HOO⁻ и нулевой порядок по RSR'. Полученные нами данные (табл. 1–3) также согласуются с предложенным в [16, 17] механизмом.

В литературе нет однозначных сведений о характере первой стадии в схеме 1 и степени протонирования интермедиата **PI** [17]. В работах [16, 17], посвященных изучению ArSMe, полагают, что эта стадия является медленной (возможно обратимой), но неравновесной. В то же время, по данным [15] константы равновесия $K = k_f/k_{-f} \times 10^4$, определенные спектофотометрическим методом в фосфатном буфере (pH 7), равны 2.0, 3.3 и 5.2 M⁻¹ при 20, 30 и 40°С соответственно.

Для схемы 1 с быстрым равновесным образованием пероксиимидата скорость убыли Et_2S должна описываться уравнением

$$W^{PI} = Kk_{s}[MeCN][HOO^{-}][Et_{2}S]_{0} = \frac{KK_{a}k_{s}[MeCN][PH]_{0}[Et_{2}S]_{0}}{K_{a} + [H^{+}]}.$$
(11)

Согласно уравнению (11) в случае, когда стадия образования пероксиимидата является равновесной, скорость убыли диэтилсульфида, в отличии от экспериментальных данных, должна следовать первому порядку по субстрату во всей области рН.

Рассмотрим механизм (схема 1) с обратимым, но неравновесным образованием пероксиимидата. В предположении о стационарности концентрации интермедиата **PI** наблюдаемая начальная скорость убыли Et₂S описывается уравнением

$$W^{\rm PI} = \frac{k_{\rm f} k_{\rm S} [{\rm MeCN}] [{\rm HOO}^{-}] [{\rm Et}_2 {\rm S}]_0}{k_{\rm cf} + k_{\rm S} [{\rm Et}_2 {\rm S}]_0 + k_{\rm R} [{\rm PH}]_0}.$$
 (12)

Если предположить, что $k_{-f} \ll k_{\rm S}[{\rm Et}_2{\rm S}] \gg k_{\rm R}[{\rm PH}]_0$, то выражение для начальной скорости окисления Et₂S пероксиимидатом в изученной области pH имеет вид:

образования других пероксокислот. ЗАКЛЮЧЕНИЕ Установлено, что скорость окисления Et₂S пероксидом водорода в водных растворах MeCN растет с увеличением pH среды. Порядок реакции по субстрату близкий к нулевому указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является

Пероксиимидаты быстро реагируют с сульфидами, и наблюдаемая кинетика нулевого порядка в окислении Et_2S и PhSMe [17] может свидетельствовать о том, что $RC(O_2H)=NH_2$ (или $RC(O_2H)=NH^-$) значительно более реакционноспособны по сравнению с другими типичными пероксокислотами, а скорость убыли субстрата лимитируется скоростью реакции MeCN с

роксиуксусной, пероксиазотистой кислотами и с пероксосульфат-анионом [14], пероксокарбонатанионом, моно- и дипероксоборат-анионами [8] имеют первый порядок по сульфиду. Константы скорости реакции второго порядка Et₂S с

В(OH)₃(OOH)⁻, В(OH)₂ (OOH)⁻₂ и НСО⁻₄ в 2.5, 100 и 97 раз выше, чем с H₂O₂ [8].

НОО-. Иное объяснение нулевого порядка по

RSR' состоит в том, что реакция образования пероксиимидата является неравновесным процес-

сом и протекает гораздо медленнее, чем в случае

реакция HOO⁻ с MeCN, приводящая к образова-

нию активного пероксиимидата PI, который за-

тем в быстрой стадии взаимодействует с Et₂S, схе-

скорость окисления диэтилсульфида пероксидом

водорода в воде. Отсюда можно заключить, что

ацетонитрил – один из наиболее эффективных

активаторов H₂O₂ в реакции окисления органиче-

ских сульфидов.

То есть медленной стадией реакции является

взаимодействие ацетонитрила с гидропероксид-

рость убыли Et₂S следует нулевому порядку по субстрату. Постоянство значений $W^{\text{Pl}}/[\text{MeCN}][\text{HOO}^-]$ в изученной области pH (табл. 1–3) согласуется с этим предположением и данными работы [16], в которой было найдено, что $k_{\text{S}} \gg k_{\text{R}} \gg k_{\text{f}}$.

Реакционная способность пероксиимидатов

Реакции RSR' с H_2O_2 , пероксимуравьиной, пе-

$$W^{\text{PI}} = k_{\text{f}} [\text{MeCN}] [\text{HOO}^{-}].$$
 (13) СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wagner G.W., Yang Y.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 8. P. 1925.
- 2. *Анисимов А.В., Тараканова А.В.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 4. С. 32.
- 3. *Fernandez I., Khiar N.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 9. P. 3651.
- 4. *Das R., Chakraborty D.* // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. № 48. P. 6255.
- Richardson D.E., Yao H., Frank K.M., Bennett D.A. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 8. P. 1729.
- 6. Лобачев В.Л., Савелова В.А., Прокопьева Т.М. // Теорет. и эксперим. химия. 2004. Т. 40. № 3. С. 157.
- 7. Davies D.M., Deary M.E., Quill K., Smith R.A. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. № 12. P. 3552.
- Лобачев В.Л., Зимцева Г.П., Матвиенко Я.В., Рудаков Е.С. // Теорет. и эксперим. химия. 2007. Т. 43. № 1. С. 38.
- 9. Durrant M.C., Davies D.M., Deary M.E. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. № 20. P. 7249.
- 10. Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Зимцева Г.П. // Теорет. и эксперим. химия. 2012. Т. 48. № 3. С. 168.
- 11. *Chiarini M., Gillitt N.D., Bunton C.A.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 10. P. 3836.
- 12. Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Зимцева Г.П. // Теорет. и эксперим. химия. 2012. Т. 48. № 5. С. 322.
- 13. Лобачев В.Л., Зимцева Г.П., Рудаков Е.С. // Теорет. и эксперим. химия. 2005. Т. 41. № 5. С. 290.
- 14. *Amels P., Elias H., Wannowius K.-J.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997. V. 93. № 15. P. 2537.
- 15. Laus G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2001. P. 864.
- Bethell D., Graham A.E., Heer J.P., Markopoulou O., Page P.C.B., Park B.K. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1993. P. 2161.
- Gillitt N.D., Domingos J., Bunton C.A. // J. Phys. Org. Chem. 2003. V. 16. P. 603.
- Payne G.B., Deming P.H., Williams P.H. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 3. P. 659.
- 19. Вейганд-Хильгентаг. Методы эксперимента в органической химии. Москва: Химия, 1969. 944 с.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., РиддикДж., Тупс Э. Органические растворители. Москва: Инлит, 1958. 519 с.
- Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. Киев: Наук. думка, 1985. 247 с.
- 22. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. Москва: Изд-во МГУ, 1995. 351 с.
- 23. *McLsaac Jr.J.E., Ball R.E., Behrman E.J.* // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 9. P. 3048.

Activation of Hydrogen Peroxide by Acetonitrile in Thioethers Oxidation. Kinetics and Reaction Mechanism

A. K. Liubymova¹, T. V. Bezbozhnaya¹, and V. L. Lobachev^{1, *}

¹Litvinenko Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, 83114 Ukraine *e-mail: lobachev.vl51@yandex.ru

Kinetics of diethyl sulfide (Et_2S) oxidation by hydrogen peroxide in aqueous acetonitrile (MeCN) was studied using kinetic distribution method. It was found that the reaction order in substrate depends on pH and varies from the first at pH 8.06 to near zeroth at pH 11.02. The initial rates of Et_2S loss increase with pH and depend linearly on the concentrations of hydroperoxide anion (HOO⁻) and MeCN. It was assumed that the reaction involves the nonequilibrium formation of peroxyimidate in the slow stage followed by rapid oxidation of Et_2S .

Keywords: diethyl sulfide, hydrogen peroxide, acetonitrile, oxidation, kinetics

УДК 532:541.135.1

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ NaBH₄ НА ПОРОШКЕ Co/TiO₂

© 2021 г. С. И. Шабуня^{*a*}, В. Г. Минкина^{*a*, *}, В. И. Калинин^{*a*}, Н. Д. Санкир^{*b*}, С. Т. Алтаф^{*b*}

^аИнститут тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072, Республика Беларусь ^bTOBB Университет экономики и технологии, Согутозу С. 4306560, Анкара, Турция *e-mail: minkina@dnp.itmo.by Поступила в редакцию 25.09.2020 г. После доработки 04.12.2020 г. Принята к публикации 28.01.2021 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований гидролиза концентрированных водных растворов борогидрида натрия в интервале концентраций 1.05–6.3 моль/кг и температур 20– 80°С с использованием порошка Co/TiO₂ в качестве модельного катализатора. По результатам экспериментов для кинетического режима гидролиза предложена аппроксимация скорости процесса, учитывающая неодноканальный характер гидролиза за счет введения линейной зависимости энергии активации от степени гидролиза.



Сопоставление экспериментальных кривых степени гидролиза NaBH₄—сплошные линии и рассчитанных по константам модели—пунктирные линии

Ключевые слова: борогидрид натрия, каталитический гидролиз, кобальт, модель кинетического режима

DOI: 10.31857/S0453881121030084

введение

Химические гидриды признаны перспективными материалами для хранения и подачи газообразного водорода в топливные элементы. Среди них выделяется борогидрид натрия (NaBH₄). Применение процесса гидролиза $NaBH_4$ для получения водорода имеет ряд преимуществ: образуется водород высокой чистоты и экологически безопасный продукт реакции метаборат натрия ($NaBO_2$); используемые водные растворы $NaBH_4$ невоспламеняемы; водород можно генерировать даже при низких температурах, а добавление катализатора позволяет ускорить выработку водорода [1, 2]. Все эти характеристики делают $NaBH_4$ удобным источником водорода для портативных применений [3, 4]. За последние годы опубликовано большое количество работ, посвященных каталитическому гидролизу $NaBH_4$ [5–7] и описанию данного процесса с помощью различных

Сокращения и обозначения: ξ – степень разложения NaBH₄; *m* – масса компонент (кг); *n* – количество молей компонент; $C_{\text{NaBH}_4}^0$ – начальная моляльная концентрация NaBH₄ (моль/кг); A_{get} – константа скорости каталитического гидролиза (моль м⁻² c⁻¹); U_{get} и u_{get} – коэффициенты в линейной аппроксимации энергии активации (К); S_{cat} – удельная поверхность катализатора (м²/г).

кинетических моделей [8–10]. В то же время механизм каталитического гидролиза до конца не изучен и остается интересной областью исследований особенно в случае растворов высоких концентраций, где актуальны и брутто модели, необходимые для решения прикладных задач.

Представляемые материалы — это результаты экспериментальных исследований кинетики каталитического гидролиза водных растворов NaBH₄ с использованием порошка Co/TiO₂ в качестве модельного катализатора, который разрабатывался для генератора водорода. Прикладная направленность работ определила диапазоны рассматриваемых концентраций и температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические реагенты лля синтеза катализатора являются аналитически чистыми и не требуют дополнительной очистки. Поливинилпирролидон (ПВП) растворяли в деионизированной воде и в полученный раствор добавляли тетрагидрат ацетата кобальта Со(ОАс)₂, перемешивая до образования гомогенного раствора Со(ОАс)₂-ПВП. Наночастицы кобальта (NPs-Co) готовили, приливая деионизированный водный раствор NaBH₄ в качестве восстановителя в раствор Co(OAc)₂-ПВП при интенсивном перемешивании. Полученный черный порошок NPs-Co, отделенный от раствора, тщательно промывали деионизированной водой, ацетоном и гексаном, сушили в вакууме при 60°С и хранили в боксе. ТіО₂ – микронный порошок. Для нанесения NPs-Co на порошок TiO₂ готовили две суспензии: NP-Co и TiO₂ в гексане. Суспензии обрабатывали ультразвуком и перемешивали. Полученный серый порошок Со-TiO₂ отделяли с помощью магнита и сушили в вакууме при 60°С. Удельную поверхность катализатора определяли методом БЭТ на анализаторе ASAP 2020 V3.04 H ("Micromeritics", CIIIA), pacпределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного анализатора частиц Analysette 22 NanoTec ("Fritsch GmbH", Германия).

В качестве исходного компонента использовали гранулированный порошок $NaBH_4$ "Sigma-Aldrich" (содержание основного вещества 98%).

Кинетические эксперименты проводили в реакторах с максимальной герметичностью, так как водород, выделяющийся в результате гидролиза NaBH₄, обладает высокой текучестью. Все узлы и детали изготовлены из нержавеющей стали. Объем теплоизолированного реактора составляет 219.25 см³, диаметр — 5 см. Температуру раствора в реакторе регистрировали датчиком с платиновым термосопротивлением Pt100 ("Autonics Corрогаtion", Корея). В качестве измерителя давления использовали электронные датчики фирмы "Keller" (Швейцария) на рабочие давления 10, 25 и 50 бар.

При проведении экспериментов применяли методику восстановления степени гидролиза NaBH₄ по измерениям температуры и давления в замкнутом реакторе. Такая методика предусматривает фиксирование изменения объема выделяющегося при гидролизе борогидрида натрия водорода. Перерасчет количества разложившегося NaBH₄ выполняли, исходя из формулы брутто процесса

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$$

по соотношениям:

$$m_{\rm H_2} = \rho_{\rm H_2} V_{\rm H_2} = \frac{M_{\rm H_2} P}{RT} V_{\rm H_2},$$
$$\Delta m_{\rm NaBH_4} = -m_{\rm H_2} \frac{M_{\rm NaBH_4}}{4M_{\rm H_2}} = -\frac{M_{\rm NaBH_4} P}{4RT} V_{\rm H_2},$$

где $m_{\rm H_2}$ — масса выделившегося водорода (кг), $V_{\rm H_2}$ — свободный объем реактора (м³), $\rho_{\rm H_2}$ — плотность водорода (кг/м³), *T* — температура раствора (К), *P* — давление водорода в реакторе (Па), $\Delta m_{\rm NaBH_4}$ — масса разложившегося NaBH₄ (кг), *M* молекулярная масса компонент, *R* — универсальная газовая постоянная (Дж моль⁻¹ K⁻¹).

Степень разложения NaBH₄ (ξ) в результате его гидролиза рассчитывали по соотношению

$$\xi = \frac{\Delta m_{\text{NaBH}_4}}{m_{\text{NaBH}_4}},$$

где m_{NaBH_4} — масса NaBH_4 в первоначальном растворе, кг.

Применялись две методики экспериментов, которые условно можно назвать "изотермической" и "адиабатической". Первый вариант в большей мере ориентирован на разработку кинетической модели, а второй приближен к способу использования катализатора в генераторе водорода.

Изотермические кинетические эксперименты по гидролизу водных растворов NaBH₄ проводили в термостате. Методика предусматривает следующую последовательность действий: в термостате устанавливают заданную температура T_0 и помещают в него реактор с сухим порошком NaBH₄ и катализатором; после нагрева реактора до температуры T_0 шприцем вводят дистиллированную воду и реактор герметизируют. С момента заливки воды и до окончания гидролиза фиксируют температуру раствора и давление в реакторе. В таких экспериментах теплота гидролиза отводится в термостат, но не с идеальной эффективностью, и в результате температура раствора слабо изменя-

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА

Реактор в термостате								
N⁰	$T_{\rm ts}, {}^{\circ}{\rm C}$	$m_{{ m NaBH}_4}^0,$ г	m _{cat} , Г	т ⁰ _{Н2} О, г	$C_{{ m NaBH}_4}^0,$ моль/кг	ξ _{max}	$t_{\xi=0.9}, c$	
1	20	0.8	0.4	10	2.12	0.94	5860	
2	20	1.6	0.4	10	4.24	0.97	10980	
3	20	2.4	0.4	10	6.36	0.96	19900	
4	30	1.6	0.4	10	4.24	0.96	4030	
5	40	1.6	0.4	10	4.24	0.97	1310	
6	40	2.1	0.4	10	5.56	0.97	1810	
7	40	2.4	0.4	10	6.36	0.97	1830	
8	60	1.6	0.4	10	4.24	0.97	270	
9	80	1.6	0.4	10	4.24	0.96	145	
10	20	0.1	0.4	10	0.265	0.87	1500	
11	20	0.4	0.4	10	1.06	0.93	3740	
12	40	1.6	0.03	10	4.24	0.96	18475	
13	60	0.8	0.03	10	2.12	0.96	2025	
14	60	1.6	0.03	10	4.24	0.99	4200	
15	60	2.1	0.03	10	5.56	0.97	5140	
16	60	2.4	0.03	10	6.36	0.97	7135	
17	80	2.4	0.03	10	6.36	0.96	1350	
		Т	еплоизолиров	анный реакто	р	•		
18	-	2.1	0.4	40	1.39	0.92	9710	
19	—	2.1	0.4	30	1.85	0.95	4900	
20	—	2.1	0.4	20	2.78	0.94	3300	
21	—	1.05	0.4	10	2.78	0.93	1665	
22	—	1.6	0.4	10	4.24	0.94	2060	
23	—	2.1	0.4	10	5.56	0.95	2725	
24	—	2.4	0.4	10	6.36	0.95	5635	

Таблица 1. Экспериментальные результаты каталитического гидролиза водных растворов NaBH₄

Прочерки означают, что в соответствующих экспериментах реактор в термостат не помещали.

Примечание. T_{ts} – температура термостата; $m_{NaBH_4}^0$ – исходная масса NaBH₄; m_{cat} – количество катализатора; $m_{H_2O}^0$ – исходная масса воды; $C_{NaBH_4}^0$ – начальная моляльная концентрация NaBH₄; ξ_{max} – конечная степень разложения NaBH₄; $t_{\xi=0.9}$ – длительность эксперимента при $\xi = 0.9$.

ется (возрастает) в момент максимальной скорости гидролиза. По мере уменьшения скорости процесса температура раствора становится практически равной температуре термостата.

Неизотермические эксперименты проводят без термостата в теплоизолированном реакторе. В ходе гидролиза температура раствора возрастает до некоторого максимума, а затем понижается по мере естественной теплоотдачи от реактора к окружающему воздуху. Когда реактор теплоизолирован, гидролиз протекает как бы в адиабатических условиях. Отличие от идеальных адиабатических условий, даже при идеальной теплоизоляции, состоит в потерях тепла для нагрева собственно реактора, что порождает пространственные неоднородности температуры и концентраций. Для точного количественного описания таких процессов требуется сложное трехмерное моделирование. Альтернативой является приближенное моделирование для средних по объему величин.

В табл. 1 приведены результаты проведенных экспериментов в термостате.

Диапазон выбранных концентраций растворов связан с разработкой малогабаритного генератора водорода. Низкие концентрации неинтересны, поскольку содержат мало водорода, а при $C_{\text{NaBH}_4}^0 = 7$ моль/кг конечный продукт метаборат

Количество использований	1	10	20	30	40	60
Эффективность катализатора, %	100	105	107	96	89	80

Таблица 2. Эффективность катализатора при многократном использовании

натрия имеет концентрацию близкую к пределу растворимости. Ошибка определения степени разложения связана с расчетом давления пара воды над раствором и неконтролируемыми течами водорода через уплотнения. Последний фактор накапливается, и суммарная ошибка может достигать ~5% в конце процесса. Погрешности, связанные с взвешиванием NaBH₄ и H₂O и измерениями давления и температуры, много меньше.

Катализатор использовали многократно. После каждого эксперимента порошок промывали дистиллированной водой до установления рН 6-7 и высушивали при 50°С. В результате исследования образцов порошка на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 55 ("Carl Zeiss", Германия) было обнаружено, что после нескольких испытаний концентрация кобальта на поверхности увеличилась с 1.9 до 3.4 вес. %, а затем стабилизировалась. Данные экспериментов на воспроизводимость показали небольшое увеличение активности катализатора в первых 20 опытах, после чего шла его деградация (табл. 2). Опыты, проведенные для построения кинетических кривых, проводили с катализатором, который был использован 10-20 раз. Найденное распределение частиц деградировавшего катализатора по размеру показало сокращение доли частиц малых размеров (<2 мкм), что привело к уменьшению удельной поверхности примерно вдвое.

РАЗРАБОТКА И НАСТРОЙКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Сформулируем простейшую схему физических и химических процессов каталитического гидролиза водных растворов NaBH₄, на основе которых будут записаны математические соотношения модели. Первое и проблематичное физическое допущение — это мгновенное приготовление водного раствора NaBH₄. Большинство моделей гидролиза использует такое допущение в форме: "рассмотрим водный раствор NaBH₄ с концентрацией $C_{\text{NaBH}_4}^0$, температурой T_0 и с равномерным распределением порошкового катализатора по объему этого раствора". Проблемы, связанные со временем растворения, неравномерностью концентраций во время растворения, выделением тепла растворения, неравномерностью полей температуры и распределения катализатора в растворе и протеканием гидролиза в таких условиях остаются за рамками модели. В зависимости от применяемой методики эксперимента начальный участок гидролиза имеет свою длительность и свои особенности эволюции свойств раствора. По истечении некоторого времени t_0 раствор можно считать "однородным". В растворах относительно низкой концентрации NaBH₄ преобладают эффекты неоднородности концентрации и неравномерности распределения катализатора, а в случае высоких концентраций NaBH₄ главными становятся тепловые эффекты. В связи с этим при обработке экспериментальных данных требуется индивидуальная обработка начального участка, т.е. определение t_0 , степени разложения $\xi(t_0)$ и температуры $T(t_0)$. Для кинетических исследований следует использовать данные при $t > t_0$.

Гидролиз в растворе $NaBH_4$ протекает и на поверхности катализатора, и в объеме раствора. При значительном преобладании гетерогенного процесса гидролиз можно считать "каталитическим", при этом реализуется либо кинетический, либо диффузионный режим. Кинетический режим реализуется, если скорость переноса реагентов к поверхности катализатора превышает скорость химической реакции. Отметим, что конечная стадия гидролиза всегда идет в диффузионном режиме.

Исследователи часто стараются описать весь процесс гидролиза, т.е. и кинетическую, и диффузионную стадию, в виде единого "кинетического" уравнения. На самом деле диффузионная стадия процесса не зависит от кинетических свойств катализатора, а отражает специфику гидродинамических и диффузионных процессов в реакторе конкретной формы и при использовании конкретного катализатора. Результаты успешного описания диффузионной стадии в том или ином исследовании все равно придется творчески адаптировать для своего реактора, т.е. построить свою диффузионную схему. Из-за медленности диффузионной стадии в большинстве приложений ограничиваются некоторой разумной степенью гидролиза $\xi < 1$, исходя из соображений оптимальности габаритов, производительности и цены устройства. Мы ограничились разработкой модели только кинетического режима каталитического процесса, для чего выбирали такие участки экспериментальных кривых, где гидролиз протекал в соответствующем режиме, и выполнялось требование преобладания гетерогенного процесса над гомогенным. В результате для настройки модели из 24 экспериментов (табл. 1) были отобраны № 1-9.



Рис. 1. Сопоставление экспериментальных кривых функций $\xi_{\exp}(t)$ (сплошные линии) и функций $\xi_{calc}(t)$, рассчитанных по константам модели (7) (пунктирные линии).

Выбор функциональной зависимости для скорости гидролиза определяется спецификой химического процесса. Гидролиз NaBH₄ часто модели-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

руют в брутто приближении, хотя известно, что выделение водорода осуществляется в четыре этапа, со следующими превращениями ионов [11]:

$$BH_{4}^{-} \xrightarrow{\uparrow H_{2}} BH_{3}OH^{-} \xrightarrow{\uparrow H_{2}} \rightarrow BH_{2}(OH)_{2}^{-} \xrightarrow{\uparrow H_{2}} \rightarrow BH(OH)_{3}^{-} \xrightarrow{\uparrow H_{2}} B(OH)_{4}^{-}.$$
 (I)

Поскольку лимитирующим процессом является первый этап, а последующие этапы "быстрые" [12], этот факт служит основанием для использования модели брутто реакции. Альтернативный подход с учетом всех четырех этапов включал бы большое количество кинетических коэффициентов, определять которые на основе экспериментов, измеряющих только степень превращения (брутто характеристика) не корректно. Простая экспериментальная методика предполагает молель с малым количеством параметров. В кинетическом режиме при постоянной температуре график $\xi(t)$ должен быть линейным, но в экспериментах № 1-3, которые практически изотермические, графики демонстрируют слабое, но явное ускорение гидролиза со временем (рис. 1а, сплошные линии).

Такое поведение кривых требует анализа. Мы сформулировали две гипотезы. Первая - температурная - предполагает, что наблюдаемое ускорение объясняется нагревом раствора. Измеренные значения $T_{exp}(t)$ являются некоторым средним, которое зависит от ряда неконтролируемых процессов переноса тепла от раствора к реактору и далее в термостат. Максимальная температура в растворе всегда будет выше, чем измеренная, и чтобы приблизиться к реальной ситуации, требуется добавлять к температуре T_{exp} некоторую величину, которая в первом приближении пропорциональна тепловому потоку, т.е. разности $T_{\rm exp}$ и температуры термостата T_{ts} : $T = T_{exp} + \beta (T_{exp} - T_{ts})$, где β – компенсирующий параметр. Вторая гипотеза – кинетическая – предполагает, что в зависимости от степени гидролиза изменяется эффективная энергия активации брутто процесса. Такую ситуацию можно смоделировать, введя линейную зависимость энергии активации процесса от степени превращения: $U = U_{get} - u_{get} \xi$. Сучетом этих предположений аппроксимация Аррениуса константы скорости гетерогенного гидролиза запишется в виде:

$$A_{\text{get}} = a_{\text{get}} \exp\left(-\frac{U_{\text{get}} - u_{\text{get}}\xi}{T}\right),\tag{1}$$

где A_{get} , a_{get} – константа скорости каталитического гидролиза и предэкспоненциальный множитель (моль м⁻² с⁻¹), U_{get} и u_{get} – коэффициенты в линейной аппроксимации энергии активации (K), *T* – температура раствора (K).

В рамках брутто модели под количеством молей реагента *n*_{reag} мы понимаем сумму молей ионов:

$$n_{\text{reag}} = n_{\text{BH}_{4}^{-}} + n_{\text{BH}_{3}\text{OH}^{-}} + n_{\text{BH}_{2}(\text{OH})_{2}^{-}} + n_{\text{BH}(\text{OH})_{3}^{-}}.$$
 (2)

Для записи кинетического уравнения, описывающего эволюцию n_{reag} , надо предположить, какие частицы адсорбируются на поверхности катализатора. Адсорбироваться должны нейтральные частицы, участвующие в гидролизе. В растворе NaBH₄ это могут быть молекулы воды или комплексы [BH₄⁻H⁺], [BH₃OH⁻ · H⁺], [BH₂(OH)₂⁻ · H⁺] и [BH(OH)₃⁻ · H⁺]. Модель с адсорбцией четырех метастабильных комплексов кажется громоздкой, поэтому рассмотрим вариант, в котором катализатор адсорбирует молекулы воды. В рамках такой гипотезы молекулы воды в адсорбирован-

ном состоянии (H_2O^S) становятся активными, так что ускоряются необратимые реакции, которые можно записать в виде:

$$H_2O^{S} + BH_4^{-} \rightarrow H_2 + BH_3OH^{-}, H_2O^{S} + BH_3OH^{-} \rightarrow H_2 + BH_2(OH)_2^{-}, H_2O^{S} + BH_2(OH)_2^{-} \rightarrow H_2 + BH(OH)_3^{-}, H_2O^{S} + BH(OH)_3^{-} \rightarrow H_2 + B(OH)_4^{-},$$
 (II)

либо в виде:

$$\begin{split} H_{2}O^{S} + \left[BH_{4}^{-} \cdot H^{+}\right] &\rightarrow H_{2} + \left[BH_{3}OH^{-} \cdot H^{+}\right], \\ H_{2}O^{S} + \left[BH_{3}OH^{-} \cdot H^{+}\right] &\rightarrow H_{2} + \left[BH_{2}\left(OH\right)_{2}^{-} \cdot H^{+}\right], \\ H_{2}O^{S} + \left[BH_{2}\left(OH\right)_{2}^{-} \cdot H^{+}\right] &\rightarrow H_{2} + \left[BH\left(OH\right)_{3}^{-} \cdot H^{+}\right], \\ H_{2}O^{S} + \left[BH\left(OH\right)_{3}^{-} \cdot H^{+}\right] &\rightarrow H_{2} + \left[B\left(OH\right)_{4}^{-} \cdot H^{+}\right]. \end{split}$$
(III)

В такой модели количество свободных и занятых молекулами воды активных центров является равновесной характеристикой, которая зависит от констант сорбции/десорбции катализатора. В любом случае поток молекул воды на единицу поверхности катализатора будет пропорционален их числовой плотности в растворе. В чистой воде количество занятых центров на единице поверхности катализатора максимальное. По мере увеличения концентрации NaBH₄ количество занятых центров, в принципе, должно снижаться, поскольку уменьшается числовая плотность молекул воды в растворе. Скорость гидролиза в кинетическом режиме пропорциональна числу адсорбированных молекул воды, т.е. для каждой концентрации NaBH₄ будет своя скорость, причем тем меньше, чем выше концентрация.

Если в реальном процессе реализуются оба канала (II) и (III), то скорость гидролиза — это сумма двух выражений Аррениуса с постоянными энергиями активации. В этом случае дополнительно потребуются кинетические соотношения для расчета концентрации нейтральных комплексов и ионов в растворе, что значительно усложнит модель. Здесь мы ограничились более простым подходом с одним каналом, т.е. выражением (1), в котором уменьшение энергии активации с ростом степени разложения NaBH₄ моделирует конкуренцию процессов (II) и (III).

Оценим зависимость потока молекул воды на поверхность катализатора с ростом концентра-

ции NaBH₄. Начальный раствор состоит из $n_{\rm H_{2}O}^{0} = m_{\rm H_{2}O}^{0} / M_{\rm H_{2}O}$ молей воды И $n_{\text{NaBH}_4}^0 = m_{\text{NaBH}_4}^0 / M_{\text{NaBH}_4}$ молей NaBH₄ ($M_{\text{H}_2\text{O}}$ и M_{NaBH_4} — молекулярные массы H₂O и NaBH₄). Поскольку NaBH₄ диссоциирован, то в растворе находятся положительные ионы Na⁺ в количестве, равном $n_{Na^+} = n_{NaBH_4}^0$, и пять основных отрицательных ионов BH_4^- , BH_3OH^- , $BH_2(OH)_2^-$, $BH(OH)_3^-$, $B(OH)_4^-$ с суммарным количеством примерно равным n_{NaBH}^0 . Другие частицы H_3O^+ , ОН и В(ОН), содержатся в растворе в существенно меньших количествах, которые не влияют на расчет потока молекул воды на единицу поверхности катализатора. Суммарный поток частиц на поверхность катализатора пропорционален количеству частиц в единице объема n_{sum}, а поток молекул воды - их количеству в единице объема *n*_{H,O}. Доля потока молекул воды – это отношение $n_{\rm H,O}/n_{\rm sum}$. Хотя во многих работах конечным продуктом гидролиза NaBH₄ считается NaBO₂, более точно записывать брутто реакцию, используя NaB(OH)₄:

$$NaBH_4 + 4H_2O = 4H_2 + NaB(OH)_4$$
. (IV)

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

Номер варианта	β	u _{get} , K	$a_{ m get}$, моль кг $^{-1}$ с $^{-1}$	$U_{\rm get}, { m K}$	Невязка
1	0	303	1.102×10^{5}	7950	0.0154
2	0.142	275	0.695×10^5	7810	0.0143
3	0.159	0	0.403×10^{5}	7570	0.0285

Таблица 3. Значения параметров модели (7)

Исходя из реакции (IV) можно записать изменение количества молекул воды $n_{\rm H_2O}$ в зависимости от степени разложения ξ :

$$n_{\rm H_2O}^0 = n_{\rm H_2O}^0 - 4\xi n_{\rm NaBH_4}^0.$$
 (3)

Суммарное количество частиц в растворе будет складываться из молекул воды (3), ионов Na^+ и всех ионов с бором. В результате имеем:

$$n_{\rm sum} \approx n_{\rm H_2O}^0 - 4\xi n_{\rm NaBH_4}^0 + 2n_{\rm NaBH_4}^0.$$
 (4)

Тогда доля потока частиц, определяющих адсорбцию, будет:

$$\frac{n_{\rm H_2O}}{n_{\rm sum}} \approx 1 / \left(1 + \frac{2n_{\rm NaBH_4}^0}{n_{\rm H_2O}^0 - 4\xi n_{\rm NaBH_4}^0} \right).$$
(5)

Используя выражение для степени разложения $\xi = 1 - n_{\text{reag}} / n_{\text{NaBH}_4}^0$, можно записать кинетическое уравнение

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{reag}}}{\mathrm{d}t} = -n_{\mathrm{NaBH}_{4}}^{0} \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = -S_{\mathrm{cat}}m_{\mathrm{cat}}\frac{n_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}}}{n_{\mathrm{sum}}}A_{\mathrm{get}}(T,\xi).$$
 (6)

Записывая кинетическое уравнение в виде (6), мы предполагаем, что

$$S_{\text{cat}} m_{\text{cat}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{sum}}} A_{\text{get}}(T, \xi) \gg V_{\text{sol}} A_{\text{gom}},$$

где $V_{\rm sol}$ — объем раствора (м³), $S_{\rm cat}$ — удельная поверхность катализатора (м²/г), $A_{\rm gom}$ — скорость гомогенного процесса (моль м⁻³ c⁻¹). Измерение методом БЭТ характеристики $S_{\rm cat}$ дало значение 30 м²/г, а расчет поверхности по функции распределения частиц катализатора по размерам — 21 м²/г. Величины достаточно хорошо согласуются с учетом того, что при расчете частички считались сферами. В дальнейших вычислениях использовалось значение $S_{\rm cat} = 30$ м²/г.

Поскольку у нас не было достаточно обоснованного выражения для расчета A_{gom} в исследуемых условиях гидролиза, решение о применимости чисто каталитической модели принималось исходя из вида экспериментальных кривых. Подставляя выражение (5) в (6), получаем следующий вид кинетического уравнения:

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{m_{cat}S_{cat}a_{get}\exp\left(-\frac{U_{get}-u_{get}\xi}{T}\right)}{n_{NaBH_4}^0\left(1+\frac{2n_{NaBH_4}^0}{n_{H_2O}^0-4\xi n_{NaBH_4}^0}\right)}.$$
(7)

Для расчетов по (7) кроме констант требуется функция T(t), в выражение которой входит измеренная функция $T_{exp}(t)$ и неизвестный параметр β , введенный для коррекции теплообмена. При заданных константах m_{cat} , S_{cat} , $n_{H_2O}^0$, $n_{NaBH_4}^0$, a_{get} , U_{get} , u_{get} и β по уравнению (7) можно рассчитать функцию $\xi_{calc}(t)$ и построить функционал невязки экспериментальных и расчетных значений, зависящий от констант модели a_{get} , U_{get} , u_{get} , β . Значения параметров a_{get} , U_{get} , u_{get} , β , при которых функционал невязок имеет минимум, считаются оптимальными для модели (7). Первые три – именно кинетические, а параметр β – это адаптация измерений температуры к модели расчета. Для расчета невязки использовался функционал:

$$\operatorname{Dev}(a_{\operatorname{get}}, U_{\operatorname{get}}, u_{\operatorname{get}}, \beta) = \frac{1}{9} \times \\ \times \sum_{i=1}^{9} \left(\frac{1}{t_{\operatorname{end}_{i}} - t_{0_{-i}}} \int_{t_{0_{-i}}}^{t_{\operatorname{end}_{-i}}} (\xi_{\operatorname{calc}_{i}}(t) - \xi_{\operatorname{exp}_{i}}(t))^{2} dt \right)^{0.5} (8)$$

Пределы интегрирования по времени t_{0_i} , t_{end_i} для каждого эксперимента выбирались таким образом, чтобы исключить начальный участок растворения и конечный участок гидролиза в диффузионном режиме. Дополнительное ограничение связано с интервалами времени, в которых происходит быстрый и значительный разогрев раствора. В такие моменты времени значения функции $\xi_{exp}(t)$ имеют неконтролируемые погрешности, связанные с использованием модели равновесного испарения воды, а функция $\xi_{exp}(t)$ не учитывает возникающие сильные неоднородности температуры раствора. Минимизация функционала (8) была выполнена в трех вариантах (табл. 3).

В первом варианте нет коррекции температуры, т.е. $\beta = 0$. Во втором варианте включение до-



Рис. 2. Зависимость степени разложения NaBH₄ от времени в термостатируемом реакторе растворов с $C_{\text{NaBH}_4}^0 = 0.265$ (№ 10) и 1.06 моль/кг (№ 11); $\xi_{\text{exp}}(t) -$ сплошные линии, $\xi_{\text{calc}}(t) -$ пунктирные линии.

полнительного параметра β немного уменьшило невязку (8). Третий вариант минимизации — без изменения энергия активации, $u_{get} = 0$. В этом случае невязка (8) значительно увеличилась, и исчез эффект ускорения гидролиза с ростом степени разложения. Как видно, кинетические параметры изменяются не принципиально, но качественное поведение экспериментальных кривых описывает только модель с $u_{get} > 0$. Влияние ошибок измерения температуры относительно слабое, но поскольку коррекция температуры физически обоснована, мы считаем предпочтительным второй набор кинетических параметров.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1—4 приводится сопоставление экспериментальных кривых степени разложения $\xi_{\exp}(t)$ и $\xi_{calc}(t)$, рассчитанных по найденным константам модели (7).

Для экспериментов в термостате № 1–9, по которым выполнялась настройка, совпадение очень хорошее (рис. 1), но следует заметить, что варьировались не все параметры рабочих растворов: изменялись $T_{\rm ts} = 20-80$ °С и $m_{\rm NaBH_4}^0 = 0.8-2.4$ г при $m_{\rm cat} = 0.4$ г и $m_{\rm H_2O}^0 = 10$ г.

Моделирование других экспериментов из табл. 1 показывает следующее. Эксперименты № 10–11 имеют относительно низкие концентрации, и для них модель завышает скорость гидролиза, причем отклонение больше для более низкой концентрации (рис. 2). Вероятным объяснением

является переход гидролиза в диффузионный режим, который не описывается моделью кинетического режима.

В серии экспериментов № 12–17 катализатора мало, и гомогенные процессы сопоставимы с гетерогенными, что приводит к заниженным значениям рассчитанной степени гидролиза (рис. 3). Такие эксперименты нельзя описывать чисто каталитической моделью, необходимо учитывать и гомогенный процесс. С ростом температуры роль гомогенных процессов уменьшается, что естественно, поскольку энергия активации гетерогенного процесса ниже, чем гомогенного.

Эксперименты в теплоизолированном реакторе № 18—24 соответствуют условиям применимости каталитической модели, и их моделирование в области относительно медленного изменения температур дает разумные результаты (рис. 4).

По концентрации раствора и рабочим температурам эксперимент № 18 (рис. 4а) близок к эксперименту № 11 (рис. 2), но объем раствора в № 18 в четыре раза больше. В обоих опытах экспериментальные кривые имеют диффузионный характер, а особенности эксперимента № 18 можно объяснить спецификой растворения порошка в большом объеме.

В теплоизолированном реакторе реализуются режимы с высокими температурами и большими производными T'(t). В таких условиях приближение единой температуры порождает ошибки и в значениях $\xi_{exp}(t)$, поскольку при их расчете используется равновесное давление пара воды, вычисленное по показаниям термопары, и в расчете $\xi_{calc}(t)$, предполагающем раствор без пространственных неоднородностей.

Эксперименты в теплоизолированном реакторе проводили с целью достижения эффекта разогрева раствора для быстрого завершения гидролиза. Тепловой эффект гидролиза NaBH₄ $\Delta H_{hydr} = 212 \text{ кДж/моль. В диапазоне наших рабочих концентраций (1–6.36 моль/кг) адиабатический нагрев раствора изменяется практически линейно примерно от 50 до 300°С. Из-за теплообмена раствора с массивным стальным реактором максимальная температура раствора всегда будет ниже адиабатической, и ее эволюцию упрощенно описывает уравнение:$

$$T \approx T_0 + \xi \frac{m_{\text{NaBH}_4}^0}{M_{\text{NaBH}_4}} \frac{\Delta H_{\text{hydr}}}{m_{\text{sol}} c_{\text{sol}}} - \frac{\alpha}{c_{\text{sol}} m_{\text{sol}}} \int_0^t (T - T_{\text{reac}}) \, \mathrm{d}t,$$

где m_{sol} — масса раствора (кг), c_{sol} — теплоемкость раствора (Дж кг⁻¹ К⁻¹), T_{reac} — температура реактора (К), α — коэффициент теплопередачи (Дж/с).



Рис. 3. Влияние гомогенных процессов, проходящих в термостатируемом реакторе с $m_{\text{cat}} = 0.03 \text{ г}; \xi_{\exp}(t) -$ сплошные линии, $\xi_{\text{calc}}(t) -$ пунктирные линии.

Профили температуры в экспериментах № 18–24 разбиты на две группы и показаны на рис. 5. В экспериментах на рис. 5а начальная масса воды постоянная, а рост концентрации достигается увеличением массы NaBH₄. Для экспери-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021



Рис. 4. Сопоставление экспериментальных кривых функций $\xi_{exp}(t)$ (сплошные линии) и $\xi_{calc}(t)$ (пунктирные линии) в теплоизолированном реакторе.

ментов на рис. 56 постоянной является масса NaBH₄, а варьируется масса воды.

При низких концентрациях раствора нагрев раствора незначительно ускоряет гидролиз. При старте процесса в комнатных условиях суще-



Рис. 5. Профили температур в теплоизолированном реакторе: a $-C_{\text{NaBH}_4}^0 = 2.78$ (*I*), 4.24 (*2*), 5.56 (*3*), 6.36 моль/кг (*4*); 6 $-C_{\text{NaBH}_4}^0 = 1.39$ (*I*); 1.85 (*2*), 2.78 (*3*), 5.56 моль/кг (*4*).

ственный разогрев раствора и ускорение гидролиза наблюдается при $C_{\text{NaBH}}^0 \ge 2.5$ моль/кг.

При сравнении экспериментов № 2 и № 22 с $C_{\text{NaBH}_4}^0$ = 4.24 моль/кг можно отметить, что степень разложения $\xi = 0.9$ в теплоизолированном реакторе достигается быстрее в 5.3 раза, а для экспериментов № 3 и № 24 с $C_{\text{NaBH}_4}^0$ = 6.36 моль/кг – в 3.5 раза. Приведенные значения не универсальны, поскольку результат зависит от ряда других параметров, таких как начальная температура, масса реактора, условия теплообмена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетическое уравнение (7), дополненное уравнением энергии, учитывающим теплообмен

в реальной конструкции реактора, позволяет проводить оптимизационные расчеты под сформулированные технологические требования.

Предложенная простая модель кинетической стадии каталитического гидролиза использует всего три кинетические константы. Тем не менее. она позволяет рассчитывать производство водорода в водных растворах NaBH₄ высокой концентрации с порошковым катализатором кобальта. Скорее всего, аналогичный подход можно применить и для порошковых катализаторов с другими активными металлами. Предположения о снижении энергии активации с ростом степени преврашения и об уменьшении заселенности поверхности катализатора активными частицами с повышением концентрации растворов являются чисто феноменологическими. Можно предложить другие схемы, но они будут использовать большее количество неизвестных констант модели.

Одним из вариантов может быть сосуществование двух гетерогенных каналов (II) и (III) с разными энергиями активации. По мере роста степени гидролиза в растворе будет расти pH, что меняет соотношение между количеством ионов $BH_4^$ и их нейтральных комплексов $[BH_4^- \cdot H^+]$. Тем самым изменяется вклад каналов (II) и (III) в производстве водорода, что в брутто модели выглядит как уменьшение энергии активации. Для реализации такой модели потребуются не только константы для двух гетерогенных каналов, но и гомогенная модель равновесия образования и разрушения комплексов $[BH_4^- \cdot H^+]$.

Полученное значение энергии активации равное 65 кДж/моль (7810 К) не выпадает из ряда значений, приводимых другими авторами для катализатора кобальта [13—15], и может использоваться как хорошее начальное приближение для более сложных моделей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т19ТЮБ–004) и Совета по научно-технологическим исследованиям Турции ТЮБИТАК (проект № 119М030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Spencer N.C., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2000. V. 25. № 10. P. 969.
- Ay M., Midilli A., Dincer I. // J. Power Sources. 2006. V. 157. P. 104.
- Santos D.M.F., Sequeira C.A.C. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2011. V. 15. № 8. P. 3980.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

- Marrero-Alfonso E.Y., Beaird A.M., Davis T.A., Matthews M.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 3. P. 3703.
- 5. *Ekinci A.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 540.
- 6. Brack P., Dann S.E., Wijayantha K.G.U. // Energy Sci. Eng. 2015. V. 3. № 3. P. 174.
- Xin Y., Wang Z., Jiang Y. // Mater. Res. Express. 2019.
 V. 6. № 12. P. 125530.
- Hung A.-J., Tsai S.-F., Hsu Ya-Yi, Ku J.-R., Chen Y.-H., Yu C.-C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 21. P. 6205.
- 9. *Retnamma R., Novais A.Q., Rangel C.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 29. № 3. P. 263.

- Demirci U.B., Miele P. // Comptes Rendus Chimie. 2014. V. 17. № 7–8. P. 707.
- 11. *Мочалов К.Н., Хаин В.С.* // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 4. С. 541.
- Gardiner J.A., Collat J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 8. P. 1692.
- 13. *Zhao J.Z., Ma H., Chen J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. № 18. P. 4711.
- Zhang X., Zhao J., Cheng F., Liang J., Tao Z., Chen J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. № 15. P. 8363.
- 15. *Lu Y.C., Chen M.S., Chen Y.W.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 5. P. 4254.

Kinetics of the Catalytic Hydrolysis of Concentrated Aqueous NaBH₄ Solutions on Co/TiO₂ Powder

S. I. Shabunya¹, V. G. Minkina^{1, *}, V. I. Kalinin¹, N. D. Sankir², and C. T. Altaf²

¹Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovka 15, Minsk, 220072 Republic of Belarus

²TOBB University of Economics and Technology Sogutozu C No 4306560 Sogutozu, Ankara, Turkey *e-mail: minkina@dnp.itmo.by

The results of experimental studies of the hydrolysis of concentrated aqueous sodium borohydride solutions in the concentration range of 1.05-6.3 mol/kg and temperatures $20-80^{\circ}$ C using Co/TiO₂ powder as a model catalyst are presented. Based on the results of experiments for the kinetic regime of hydrolysis, an approximation of the process rate was proposed, taking into account the non-single-channel nature of hydrolysis due to the introduction of a linear dependence of the activation energy on the degree of hydrolysis.

Keywords: sodium borohydride, catalytic hydrolysis, cobalt, kinetic regime model

УДК 66.097.3-039.7

АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ В СРЕДЕ ГЕКСАНА

© 2021 г. В. С. Гамаюрова^{*a*}, Е. С. Воробьев^{*a*}, Г. А. Давлетшина^{*a*}, Л. Э. Ржечицкая^{*a*}, *

^а ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420065 Россия

*e-mail: larisa.edvard@gmail.com Поступила в редакцию 28.10.2020 г. После доработки 09.01.2021 г. Принята к публикации 03.02.2021 г.

С помощью метода математического моделирования выполнен анализ некоторых кинетических параметров реакции этерификаций алифатических кислот и спиртов, проводимых с участием биокатализаторов в неводных средах. Для решения кинетических уравнений применен модифицированный метод Рунге–Кутта–Мерсона, обеспечивающий заданную точность. В качестве доноров ацильных групп использованы кислоты ряда C_3-C_8 , в качестве акцепторов – спирты ряда C_4-C_{11} , биокатализаторов – неиммобилизованные ферменты Lipozyme CALB и панкреатическая липаза. Анализ расчетных данных позволил дать количественную оценку протекания в исследуемой системе трех процессов: этерификации, гидролиза и вторичной этерификации, аналогичной автокатализу. Вторичная этерификация возникает за счет того, что вода, образовавшаяся при первичной этерификации, входит в гидратную оболочку активного центра фермента, усиливая его каталитические свойства.

Ключевые слова: ферментативный катализ, сложный эфир, этерификация, кинетика **DOI:** 10.31857/S0453881121030023

введение

Ферментативный катализ реакций этерификации, приводящий к синтезу сложных эфиров различного строения и назначения, в последние годы интенсивно развивается и приобретает все большее значение. Эта тенденция определяется различными факторами, прежде всего, расширением сфер использования сложных эфиров, которые и ранее производились в промышленных масштабах и находили применение, особенно в химической промышленности. Теперь, в связи с исследованиями и ростом потребления биодизельного топлива, основу которого составляют сложные эфиры низших спиртов и кислот растительных масел, роль сложных эфиров приобретает другой масштаб и значение [1]. Кроме того, происходит расширение объема и спектра ароматических веществ класса сложных эфиров, используемых в пищевой промышленности, производстве синтетических моющих средств и в ароматерапии [2].

Процессы этерификации и переэтерификации с применением липолитических ферментов стали важным направлением в пищевой промышленности для модификации жиров и растительных масел с целью получения жировых продуктов с функциональными свойствами [3, 4].

Ведение ферментативного катализа в неводных средах сделало возможным реализацию синтеза сложных эфиров. В настоящее время для ферментативного катализа используется ряд органических растворителей с определенными гидрофильно-гидрофобными свойствами, в основном, с $\lg P \ge 4$ (P – коэффициент распределения растворителя в системе октанол-вода). Самым распространенным из органических растворителей является гексан как наиболее доступный и применяемый в промышленности. Нужно отметить, что практически во всех работах по ферментативному катализу реакций этерификации в неводных растворителях в реакционную среду добавляли воду в количестве 2-20%. Считалось, что она необходима для запуска процесса, т.е. фактически катализ протекает в водно-органической среде. При использовании гексана часто обходятся без добавления воды, при этом достигаются высокие выходы целевых продуктов. Это означает, что воды, содержащейся в исходных субстратах и растворителе, если они не были подвергнуты специально осушению, достаточно для старта
процесса [5–10]. Обзор указанных работ приведен в статье [11].

Подробный кинетический анализ ферментативной этерификации в водно-органических средах проведен в работах [12, 13]. Была исследована реакция этерификации изопропанола пальмитиновой кислотой при использовании биокатализатора Novozym 435 из Candida antarctica в интервале температур 65-75°С, рассчитаны основные кинетические параметры процесса. Рассмотрены три возможные модели механизмов процесса этерификации: рандом-процесс (random-беспорядочный), пинг-понг (ping-pong) и би-би (Bi-Bi) механизмы. Во всех этих моделях стартовой реакцией является образование связи фермента с карбоксильной группой кислоты (ацил-энзимный интермедиат). Важная роль карбоксильной группы в создании активной конформации фермента подтверждена и в более поздних работах [14]. Авторы [12] пришли к заключению, что ферментативный синтез изопропилпальмитата лучше всего согласуется с упорядоченной кинетической моделью би-би-механизма, которая включает пять этапов:

1) образование ацил-ферментного комплекса:

 $E + Ac \rightleftharpoons E_{Ac};$

2) образование тройного комплекса:

$$E_{Ac} + Al \rightleftharpoons E_{AcAl};$$

 превращение его в сложный комплекс фермент-эфир-вода:

$$E_{AcAl} \rightleftharpoons E_{EsW};$$

 отделение от тройного комплекса сложного эфира:

$$E_{EsW} \rightleftharpoons E_W + Es;$$

5) отделение воды от фермента:

$$E_W \rightleftharpoons E + W$$
,

где Ac – кислота, Al – спирт, Es – эфир, W – вода.

Были определены кинетические параметры процесса этерификации глицерина олеиновой кислотой в водно-органических средах [4]. Максимальная скорость этерификации наблюдалась при использовании среды гексан—вода при активности воды (a_w) в диапазоне 0.5—0.8. Снижение скорости реакции этерификации при увеличении активности воды свыше 0.8 авторы объясняют конкуренцией между реакциями алкоголиза и гидролиза при участии промежуточного продукта — ацил-ферментного комплекса.

В этих и аналогичных работах не рассматривается тот факт, что в активном центре фермента протекают и другие процессы. Прежде всего, липаза катализирует не только реакцию этерификации, но и конкурентную ей реакцию гидролиза сложного эфира. Кроме того, в литературе не всегда рассматривается включение воды, добавленной или образовавшейся в результате синтеза, в гидратную оболочку фермента. Именно вода обеспечивает равновесие гидрофильно-гидрофобных сил, водородных связей, электростатического взаимодействия в белковой глобуле, обуславливая способность к ферментативному катализу [15].

В настоящей работе для решения дифференциальных уравнений, описывающих кинетические кривые процесса этерификации, применен модифицированный метод Рунге—Кутта—Мерсоном, проведены расчеты некоторых кинетических параметров этерификации кислот и спиртов алифатического ряда и их гидролиза в среде гексана без добавления воды и обнаружено явление вторичной этерификации, аналогичной автокатализу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

В работе использованы: коммерческий препарат панкреатической липазы (Lipase from porcine pancreas) Туре II лиофильно высушенный с активность 25.0 ед./мг белка при применении оливкового масла в качестве субстрата (США); коммерческий препарат Lipozyme CALB — неспецифическая липаза, жидкая, активность 5000 ед./г, ("Novozymes"); масляная, пропионовая, валериановая, каприловая кислоты марки "ч."; ледяная уксусная кислота марки "х. ч."; бензиловый, амиловый, изоамиловый спирты марки "ч."; октиловый, ундециловый спирты марки "х. ч."; бутиловый, изобутиловый спирты марки "ч. д. а."; гексан марки "ч.".

Проведение синтеза

Процесс осуществляли в органическом растворителе – гексане. Ферментные препараты липаз без дополнительной иммобилизации смешивали с органическим растворителем. Концентрация кислоты в реакционной среде составляла 0.1 моль/л, мольное соотношение кислоты и спирта – 1 : 1 и 1 : 2. Ферментативный синтез осуществляли при температуре от 30 до 40°C в течение 4—48 ч. Конверсию кислоты в процессе синтеза определяли титриметрически по убыли кислоты в системе. Титрование проводили 0.1 Н спиртовым раствором NaOH в 80% этиловом спирте. Контрольный образец не содержал фер-

ментного препарата. Конверсию кислоты (*B*, %) рассчитывали по формуле:

$$B = \left((K - O) / K \right) \times 100\%,$$

где O — количество 0.1 Н спиртового раствора NaOH, пошедшего на титрование пробы, мл; K — количество 0.1 Н спиртового раствора NaOH, пошедшего на титрование контроля, мл.

Результаты обрабатывали с помощью пакета статистических программ Statistica 6.0. Достоверность отличий контрольных и экспериментальных результатов оценивали при помощи *t*-критерия Стьюдента. Погрешность измерений не превышала 7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет кинетических параметров процесса этерификации сложных эфиров алифатического ряда с использованием биокатализа был выполнен методом моделирования кинетических характеристик реакций, позволяющим вычислять скорости, подбирая различные модели их протекания. При решении обратной задачи химической кинетики применяли модифицированный метод Рунге-Кутта-Мерсона, который позволяет решать системы дифференциальных уравнений, подбирая шаг с заданной точностью. Поиск неизвестных констант скорости реакций проводили средствами оптимизации в надстройке MS Excel "Поиск решения". Подробное описание решения показано в [16, 17]. При решении поставленной задачи были рассмотрены две кинетические модели этерификации сложных эфиров, каждая из которых включает систему из нескольких химических реакций.

1) Первая модель описывает реакцию этерификации как обратимую, протекающую под воздействием фермента, и представляет собой систему из двух процессов: реакции этерификации (константа скорости $k_{\text{этр}}$) и обратной реакции гидролиза (константа скорости $k_{\text{гид}}$):

$$\begin{aligned} & \text{RCOOH} + \text{ROH} \to \text{RCOOR} + \text{H}_2\text{O} \ (k_{\text{этр}}), \\ & \text{RCOOR} + \text{H}_2\text{O} \to \text{RCOOH} + \text{ROH} \ (k_{\text{гид}}). \end{aligned}$$

Система кинетических уравнений для первой модели (Sys_1):

$$\begin{cases} \frac{dC_{\text{RCOOH}}}{d\tau} = -k_{\text{этр}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} + \\ +k_{\text{гид}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \\ \frac{dC_{\text{ROH}}}{d\tau} = -k_{\text{этр}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} + \\ +k_{\text{гид}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \\ \end{cases} \\ \begin{cases} \frac{dC_{\text{RCOOR}}}{d\tau} = k_{\text{этр}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} - \\ -k_{\text{гид}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \\ \frac{dC_{\text{H}_{2}\text{O}}}{d\tau} = k_{\text{этр}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} - \\ -k_{\text{гид}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \end{cases} \end{cases}$$

2) Вторая модель учитывает активирующее действие воды, выделяющейся при образовании сложного эфира, и включает соответственно три процесса: первичную этерификацию (константа скорости k_{3Tp}), вторичную этерификацию, условно названную "автокаталитической" (константа скорости k_{aBK}) и гидролиз образовавшегося эфира (константа скорости k_{TWR}).

 $\begin{aligned} & \text{RCOOH} + \text{ROH} \rightarrow \text{RCOOR} + \text{H}_2\text{O}(k_{\text{этр}}), \\ & \text{RCOOR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{ROH}(k_{\text{гид}}), \\ & \text{RCOOH} + \text{ROH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOR} + 2\text{H}_2\text{O}(k_{\text{авк}}). \end{aligned}$

Система кинетических уравнений для второй модели (Sys_2):

$$\begin{cases} \frac{dC_{\text{RCOOH}}}{d\tau} = -k_{\text{3TP}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} - k_{\text{aBK}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} + k_{\text{THZ}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \\ \frac{dC_{\text{ROH}}}{d\tau} = -k_{\text{3TP}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} - k_{\text{aBK}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} + k_{\text{THZ}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \\ \frac{dC_{\text{RCOOR}}}{d\tau} = k_{\text{3TP}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} + k_{\text{aBK}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} - k_{\text{THZ}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \\ \frac{dC_{\text{H}_{2}\text{O}}}{d\tau} = k_{\text{3TP}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} + k_{\text{aBK}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} - k_{\text{THZ}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \\ \frac{dC_{\text{H}_{2}\text{O}}}{d\tau} = k_{\text{3TP}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} + k_{\text{aBK}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} - k_{\text{THZ}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \\ \frac{dC_{\text{H}_{2}\text{O}}}{d\tau} = k_{\text{3TP}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} + k_{\text{aBK}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} - k_{\text{THZ}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \\ \frac{dC_{\text{H}_{2}\text{O}}}{d\tau} = k_{\text{3TP}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} + k_{\text{aBK}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} - k_{\text{THZ}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \\ \frac{dC_{\text{H}_{2}\text{O}}}{d\tau} = k_{\text{3TP}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} + k_{\text{A}_{\text{A}}\text{B}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} - k_{\text{THZ}} \times C_{\text{RCOOR}} \times C_{\text{H}_{2}\text{O}} \\ \frac{dC_{\text{H}_{2}\text{O}}}{d\tau} = k_{\text{S}\text{TP}} \times C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{ROH}} \times C_$$

Достоверность аппроксимации выбранных моделей вычисляли через критерий Пирсона путем сравнения набора экспериментальных и расчетных значений концентраций компонентов. Для подбора неизвестных констант реакции использовали метод наименьших квадратов. В MS Excel он реализовывался через функцию СУММКВРАЗН, которая вычисляет сумму квадратов разностей между на-

Вариант модели	Концентрация фермента, мг/0.1 мМ	Констан	нты скорости, мо	Muunaa	Критерий	
		$k_{ m ərp}$	k _{авт}	k _{гид}	минимум	Пирсона
Sys_1	- 5	0.0966	—	0.0000	0.2001	0.9283
Sys_2		0.0078	0.6166	0.0011	0.0084	0.9943
Sys_1	- 10	0.1334	—	0.0000	0.1961	0.9185
Sys_2		0.0050	0.9903	0.0031	0.0171	0.9896
Sys_1	20	0.1596	—	0.0000	0.1462	0.9108
Sys_2		0.0121	1.1010	0.0141	0.0152	0.9857

Таблица 1. Расчетные кинетические параметры этерификации эфиров масляной кислоты и бутилового спирта (бутилбутират) с использованием панкреатической липазы Туре II

Прочерки означают, что модель не учитывает процесс вторичной этерификации.

борами экспериментальных и расчетных значений концентрации компонентов.

Влияние спиртовых субстратов при ферментативном катализе синтеза сложных эфиров алифатического ряда исследовано на примере синтеза эфиров масляной кислоты. Процесс вели в гексане, в качестве катализатора использовали панкреатическую липазу Туре II. Концентрацию фермента варьировали в диапазоне 5–30 мг на 0.1 мМ кислоты, температура реакции 30°С. Донором ацильных групп выступала масляная кислота, а акцепторами следующие спирты: *н*-бутиловый, изобутиловый, *н*-амиловый, изоамиловый, *н*-октиловый, *н*-ундециловый. Соотношение кислота : спирт составляло 1 : 2. Для расчета кинетических параметров были использованы эксперимен-



Рис. 1. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) данных по этерификации масляной кислоты бутиловым спиртом. Концентрация панкреатической липазы Туре II – 10 мг/0.1 мМ кислоты. Критерий Пирсона 0.9185, критерий оптимизации 0.1961 для функции Sys_1 (*I*); критерий Пирсона 0.9896, критерий оптимизации 0.0171 для функции Sys 2 (*2*).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

тальные данные, приведенные в более ранней работе [18].

Сравнительный анализ достоверности моделей Sys_1 и Sys_2 для расчета констант скорости процесса синтеза бутилбутирата дан в табл. 1.

Как видно из представленных в табл. 1 расчетных данных, критерий Пирсона для модели Sys_2 на 7—11% выше, чем для модели Sys_1 при всех значениях концентрации фермента. Это подтверждается графически при сравнении экспериментальных и расчетных концентрационных кривых расхода кислоты при синтезе эфиров масляной кислоты, описанных с помощью моделей Sys_1 и Sys_2 (рис. 1). Все это говорит о том, что модель Sys_2 наиболее адекватно отражает процессы, протекающие в системе, по сравнению с моделью Sys_1.

В подтверждение этого на рис. 2 в качестве примера приведен график сходимости расчетных



Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных (точки) и расчетных значений, описанных моделью Sys_2 (линия), при синтезе ундецилбутирата. Концентрация панкреатической липазы Туре II— 30 мг/0.1 мМ кислоты.

ГАМАЮРОВА и др.

Наименование	Концентрация фермента	Констан	гы скорости, м	Минимум	Критерий	
эфира	мг/0.1 мМ	$k_{ m ərp}$	k _{авт}	k _{гид}		Пирсона
	5	0.0078	0.6166	0.0011	0.0084	0.9943
<i>н</i> -Бутилбутират	10	0.0050	0.9903	0.0031	0.0171	0.9896
	20	0.0121	1.1010	0.0141	0.0152	0.9857
	5	0.0093	0.3024	0.0000	0.0069	0.9775
н-Амилбутират	10	0.0417	0.3434	0.0000	0.0014	0.9905
	20	0.0076	1.0217	0.03120	0.0013	0.9284
	5	0.0047	0.0842	0.0000	0.0005	0.9989
изо-Амилбутират	10	0.0064	0.1768	0.0107	0.0026	0.9974
	20	0.0243	0.1290	0.0144	0.0031	0.9959
	5	0.0094	0.0555	0.0054	0.0011	0.9976
изо-Бутилбутират	10	0.0132	0.0785	0.0199	0.0011	0.9976
	20	0.0122	0.0902	0.0177	0.0000	1.0000
	10	0.0050	0.2609	0.0690	0.0001	0.9998
Октилбутират	20	0.0150	0.1947	0.0509	0.0008	0.9983
	30	0.524	0.0789	0.0571	0.0011	0.9955
	10	0.0052	0.0704	0.0283	0.0033	0.9912
Ундецилбутират	20	0.0201	0.0647	0.0354	0.0011	0.9969
	30	0.0188	0.1276	0.0604	0.0004	0.9988

Таблица 2. Расчетные кинетические параметры этерификации различных спиртов масляной кислотой (модель Sys_2) с использованием панкреатической липазы Туре II

и экспериментальных концентрационных кривых при синтезе ундецилового эфира масляной кислоты в системе кинетических уравнений второй модели (Sys_2).

Таким образом, получены статистически значимые доказательства, что модель Sys_2 хорошо описывает экспериментальные данные, и именно она взята за основу при дальнейших расчетах. Таблица 2 содержит сводные результаты проведенных расчетов процесса этерификации масляной кислоты различными спиртами под действием панкреатической липазой Туре II с использованием модели Sys_2.

Анализ представленных результатов показывает хорошую сходимость набора расчетных и экспериментальных данных в том случае, когда учтены все три процесса: первичная этерификация, гидролиз и вторичная этерификация, названная нами автокатализ и протекающая при включении вновь образованной воды в ферментную систему. Полученные данные свидетельствуют о том, что в активном центре фермента кроме процессов этерификации и гидролиза протекает еще и процесс включения воды, образовавшейся в результате синтеза эфира, в гидратную оболочку фермента. Известно, что гидратная оболочка в активном центре необходима для формирования нативной конформации фермента, поскольку она обеспечивает сложный комплекс водородных связей, электростатического и гидрофобного взаимодействий. Утрата гидратной оболочки ведет к потере каталитических свойств фермента. Процесс включения воды условно назван нами "автокатализ", поскольку он обеспечивает сохранение



Рис. 3. Расчетные концентрационные кривые (Sys_2) расхода масляной кислоты в процессе этерификации спиртами: 1 – изобутиловым, 2 – ундециловым, 3 – октиловым, 4 – гептиловым, 5 – изоамиловым, 6 – и-бутиловым. Концентрация панкреатической липазы Туре II – 20 мг/0.1 мМ кислоты.

ферментативной активности и продолжение синтеза эфиров. При этом автокатализ, как показывают данные табл. 2, преобладает над прямой этерификацией во всех использованных вариантах эксперимента ($k_{aBT} > k_{этр}$), в то время как гидролиз вносит меньший вклад в суммарный процесс.

Наличие автокатализа подтверждено ранее экспериментально [19] при использовании панкреатической липазы Туре II в реакциях этерификации в неводных средах. Было установлено, что при многократном применении фермента (рециклизации) наблюдается не снижение, а напротив, повышение ферментативной активности в течение 10 рециклов. Это объясняется включением воды, образующейся при этерификации, в ферментную систему, что ведет к сохранению и даже к возрастанию ее активности (автокатализ).



Рис. 4. Сравнение расчетных (точки) и экспериментальных (линии) данных по этерификации бензилового спирта и пропионовой кислоты при концентрации биокатализатора Lypozyme CALB – 30 мкл/0.1 мМ кислоты. Критерий Пирсона 0.9901, критерий оптимизации 0.0213 для функции Sys_1 (*1*); критерий Пирсона 0.9985, критерий оптимизации 0.0005 для функции Sys_2 (*2*).

На рис. 3 приведена зависимость суммарного расхода кислоты от времени в процессе этерификации масляной кислоты различными спиртами при концентрации фермента 20 мг/0.1 мМ кислоты.

Как видно из рис. 3, *н*-бутиловый спирт наиболее быстро подвергается этерификации, а ундециловый спирт, имеющий самую длинную углеводородную цепь, этерифицируется медленнее всех. Сравнение скорости расхода масляной кислоты в процессе образования эфиров позволяет построить следующий ряд снижения скорости реакции этерификации в зависимости от природы спиртовых субстратов:

$$C_4 > C_5 > u_{30} - C_5 > u_{30} - C_4 > C_8 > C_{11}$$

Таким образом, скорость реакции этерификации алифатических спиртов снижается с увеличением длины углеводородной цепи спиртов и их

Модель	Конста	анты скорости, мол	Минимум	Критерий	
	k _{этр}	k _{авт}	k _{гид}	минимум	Пирсона
Sys_1	0.1485	_	0.0000	0.0175	0.9568
Sys_2	0.0798	0.4299	0.0000	0.0042	0.9847

Таблица 3. Расчетные кинетические параметры этерификации эфира масляной кислоты и бензилового спирта (бензилбутирата) с использованием Lypozyme CALB*

* Концентрации биокатализатора – 30 мкл/0.1 мМ кислоты. Прочерки означают, что модель не учитывает процесс вторичной этерификации.



Рис. 5. Сравнение экспериментальных данных (точки) и расчетных значений, описанных моделью Sys_2 (линия), при синтезе бензилацетата. Концентрация Lypozyme CALB – 30 мкл/0.1 мМ кислоты.

разветвленности независимо от концентрации фермента.

Кинетический анализ проведен также для реакций этерификации, в которых в качестве акцептора ацильных групп использовали бензиловый спирт. Донорами ацильных групп были кислоты алифатического ряда: уксусная, пропионовая, масляная, валериановая и каприловая. Все эксперименты вели в растворе гексана, фермент – липаза Lipozyme CALB.

Кинетические параметры анализировали аналогично тому, как было описано выше, путем сравнения расчетных величин критерия Пирсона для обеих моделей. Например, в табл. 3 приведено сравнение достоверности аппроксимации моделей Sys_1 и Sys_2 при расчете констант скорости синтеза бензилбутирата с использованием в



Рис. 6. Расчетные концентрационные кривые (Sys_2) расхода кислот в процессе этерификации бензилового спирта и алифатических кислот: 1 – каприловой, 2 – масляной, 3 – валериановой, 4 – капроновой, 5 – пропионовой, 6 – уксусной. Концентрация фермента Lypozyme CALB – 30 мкл/0.1 мМ кислоты.

качестве донора ацильной группы масляной кислоты.

На рис. 4 показаны экспериментальные и расчетные концентрационные зависимости процесса этерификации бензилового спирта пропионовой кислотой, описанные с помощью моделей Sys_1 и Sys_2.

График сходимости расчетных и экспериментальных концентрационных кривых при синтезе бензилового эфира уксусной кислоты (бензилацетата) в системе кинетических уравнений второй модели (Sys_2) представлен на рис. 5.

Эти результаты также свидетельствуют, что модель Sys_2 более адекватно описывает экспериментальным данные. Таблица 4 содержит свод-

Наименование эфира	Конста	анты скорости, мол	Минимум	Критерий	
	$k_{ m \tiny этр}$	k _{авт}	k _{гид}	TVI PITIPINI Y NI	Пирсона
Бензилацетат	0.2622	0.4643	0.0000	0.0005	0.9983
Бензилпропионат	0.1011	0.5332	0.0000	0.0005	0.9985
Бензилбутират	0.0798	0.4299	0.0000	0.0042	0.9847
Бензилвалерат	0.0984	0.3858	0.0000	0.0011	0.9960
Бензилкаприлат	0.0595	0.1817	0.0000	0.0002	0.9985

Таблица 4. Расчетные кинетические параметры этерификации бензилового спирта алифатическими кислотами с использованием модели Sys 2 при концентрации биокатализатора Lypozyme CALB*

* Концентрации биокатализатора – 30 мкл/0.1 мМ кислоты.

ные расчетные значения кинетических параметров этерификации бензилового спирта алифатическими кислотами с использованием модели Sys_2.

Приведенные в табл. 4 кинетические параметры говорят об отсутствии обратной реакции – гидролиза эфиров – для всех использованных кислот. При этом автокатализ значительно преобладает над первичной "прямой" реакцией этерификации. На рис. 6 показана зависимость суммарного расхода кислоты от времени в процессе этерификации бензилового спирта алифатическими кислотами.

Анализ концентрационных кривых (рис. 6) свидетельствует, что скорость образования эфира зависит от длины углеводородной цепи кислоты и снижается в ряду: уксусная > пропионовая> масляная > валериановая > каприловая, что соответствует расходу кислот в процессе этерификации бензилового спирта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение модифицированного метола Рунге-Кутта-Мерсона для решения дифференциальных уравнений при описании процесса биокатализа реакций этерификации алифатических кислот и спиртов позволило установить одновременное протекание трех процессов: первичной (прямой) этерификации, гидролиза образовавшегося эфира (обратной реакции) И вторичной этерификации (автокатализа). Процесс автокатализа обусловлен включением воды, образовавшейся в первичной этерификации, в гидратную оболочку фермента, тем самым усиливая его каталитические свойства.

конфликт интересов

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

- 1. Самойлова Ю.В., Сорокина К.Н., Пилигаев А.В., Пармон В.Н.// Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 6. С. 61. https://doi.org/10/1842/1816-0387-2018-6-61-73
- Смирнов Е.В. Пищевые ароматизаторы. Справочник. Санкт-Петербург: ЦОП "Профессия", 2008. 736 с.
- Шеламова С.А. Биотехнологические основы конверсии триглицеридов: монография. Воронеж: Научная книга, 2008. 145 с.
- 4. *Тырсин Ю.А., Шеламова С.А.* Механизм гидролиза, синтеза и переэтерификации в пищевой биотехно-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

логии: монография. Воронеж: Научная книга, 2012. 124 с.

- Bartling K., Thompson J.U.S., Pfromm P.H., Czermak P., Rezac M.E. // Biotechnol. Bioeng. 2011. V. 75. P. 676. https://doi.org/10.1002/bit.1193
- Aissa I., Sellami M., Kamoun A., Gargouri Y., Miled N. // Curr. Chem. Biol. 2012. V. 6. P. 77. https://doi.org/10.2174/187231312799984376
- Larios A., Garcia H.S., Oliart R.M., Valerio-Alfaro G. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2004. V. 65. P. 373. https://doi.org/10.1007/s00253-004-1602-x
- 8. Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е., Елизарова Е.В. // Катализ в промышленности. 2008. Т. 3. С. 54.
- Matle C.R., Bordinhao C., Poppe J.K., Rodrigues R.C., HertzP.F. // J. Mol. Catal. B: Enzymatic. 2016. V. 127. P. 67.
- 10. Гамаюрова В.С., Шнайдер К.Л., Джамай М.Д. // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 3. С. 64. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-3-64-68
- Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е., Шнайдер К.Л., Давлетшина Г.А. // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. С. 216. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-3-216-233
- Garcia T., Sanchez N., Martinez M., Aracil J. // Enzyme Microb. Technol. 1999. V. 25. P. 584. https://doi.org/10.1016/s0141-0229(99)00082-4
- Garcia T., Sanchez N., Martinez M., Aracil, J. // Enzyme Microb. Technol. 1999. V. 25. P. 591. https://doi.org/10.1016/s0141-0229(99)00083-6
- 14. Шеламова С.А., Тырсин Ю.А. // Научные ведомости. 2014. Т. 3(174). Вып. 2. С. 103.
- Аксенов С.И. Вода и ее роль в регулировании биологических процессов. Москва–Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2004. 212 с.
- 16. *Коробов В.И., Очков В.Ф.* Химическая кинетика: введение с Mathcad/Maple/MCS. Москва: Горячая линия Телеком. 2009. 384 с.
- Ерандаева Ю.В., Воробьев Е.С., Воробьева Ф.И. // Вестник Казанского технологического университета. 2011. Т. 11. С. 88.
- Gamayurova V.S., Shnaider K.L., Zaripova S.K., Mataz J., Jamai M.D. // J. Thermodyn. Catal. 2016. V. 7. P. 161. https://doi.org/10.4172/2157-7544.1000161
- Гамаюрова В.С., Давлетиина Г.А. // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. № 3. С. 515. https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-515-521

Analysis of the Kinetic Parameters of the Enzymative Catalysis of Esterification Reactions in the Medium of Hexane

V. S. Gamayurova¹, E. S. Vorobiev¹, G. A. Davletshina¹, and L. E. Rzhechitskaya^{1, *}

¹Kazan National Research Technological University, K.Marks str., 68, Kazan, 420065 Russia *e-mail: larisa.edvard@gmail.com

The method of mathematical modeling is applied to analyze some of the kinetic parameters of the esterification reaction of aliphatic acids and alcohols, carried out with the participation of biocatalysts in non-aqueous media. To solve the kinetic equations, a modified Runge–Kutta–Merson method is used, which provides the specified accuracy. Acids of the C_3-C_8 series acted as donors of acyl groups, alcohols of the C_4-C_{11} series – acceptors, biocatalysts – non-immobilized enzymes Lipozyme CALB and pancreatic lipase. Analysis of the calculated data made it possible to quantify the course of three processes in the system under study: esterification, hydrolysis, and secondary esterification similar to autocatalysis. The analysis showed the presence of three processes in the system: esterification, hydrolysis and secondary esterification, similar to autocatalysis, and made it possible to quantify them. Secondary esterification occurs because water formed during primary esterification enters the hydration shell of the active center of the enzyme, increasing its catalytic properties

Keywords: enzymatic catalysis, ester, esterification, kinetics

УДК 541.145:541.127:546.571

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ НАПРОКСЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТА Ag/AgCI—PANI ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛНЕЧНОГО СВЕТА: ПРОДУКТЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КИНЕТИКА РЕАКЦИИ

© 2021 r. Hossam A. Ghaly^{*a*}, Amer S. El-Kalliny^{*b*}, Tarek A. Gad-Allah^{*b*}, Nour E. A. Abd El-Sattar^{*c*}, *

^аСправочная лаборатория питьевой воды, Холдинговая компания по воде и сточным водам, Шубра Эль Хейма, Кальюбия, П.О. 13864, Египет

^bОтдел исследований загрязнения воды Национального исследовательского центра,

ул. Эль-Бухут, 33, Докки, 12622 Гиза, Египет

 c Кафедра химии, факультет естественных наук, Университет Айн-Шамс, Аббасия, 11566 Каир, Египет

*e-mail: nourel-dinahmed@sci.asu.edu.eg Поступила в редакцию 13.09.2020 г. После доработки 10.11.2020 г.

Принята к публикации 14.11.2020 г.

Исследовано фотокаталитическое разложение органического микрозагрязнителя напроксена (NPX) под действием солнечного света с использованием фотокатализатора Ag/AgCl-полианилин (Ag/AgCl–PANI). Степень деградации контролировали с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (UPLC) в сочетании с ионизацией электрораспылением и тандемной массспектрометрией. Обнаружены высокая стабильность фотокатализаторов и высокая скорость фотокаталитического разложения NPX. Процесс описывается уравнением кинетики первого порядка. Скорость разложения увеличивается с ростом загрузки фотокатализатора и уменьшается с повышением начальной концентрации NPX. Наибольшая фотокаталитическая активность Ag/AgCl–PANI (5%) в отношении удаления NPX была в осно́вных средах (pH 11). Однако для полной минерализации NPX требовалось больше времени, чем для его фоторазложения, что указывает на присутствие побочных продуктов деградации NPX. Продукты превращения идентифицировали методом газо-

вой хроматографии—масс-спектрометрии. Частицы h^+ и O_2^- осуществляют процесс окисления с переносом электрона по двум различным реакционным маршрутам.

Ключевые слова: Ag/AgCl–PANI, напроксен, солнечный фотокатализ, маршруты деградации, минерализация, сточные воды DOI: 10.31857/S0453881121030035

1. ВВЕДЕНИЕ

Появление фармацевтических препаратов (ФП) в окружающей среде было отмечено в нескольких мониторинговых исследованиях. Причина заключается в том, что ФП были разработаны таким образом, чтобы быть биологически активными и противостоять химическим процессам, которые должны разрушать их в окружающей среде. Следовательно, ФП могут легко проходить через очистные сооружения, сбрасываться в реки, озера и далее попадать в питьевую воду [1-3].

NPX (схема 1) — это нестероидный противовоспалительный препарат с анальгетическими и жаропонижающими свойствами, который в основном используется для снятия боли и лечения ревматоидного артрита [4].



Схема 1. Химическая структура напроксена.

NPX был обнаружен в водной среде в очень разных концентрациях (от нг/л до мкг/л) в поверхностных, грунтовых и даже питьевых водах

Сокращения и обозначения: NPX – напроксен; ФП – фармацевтические препараты; ППР – поверхностный плазмонный резонанс; ВЭЖХ, UPLC – высокоэффективная жидкостная хроматография; PANI – полианилин; ЖХ/МС-МС – жидкостная хроматография с тандемной масс-спектрометрией; ГХ/МС-МС – газовая хроматография-масс-спектрометрия; ММР – мониторинг множественных реакций; ООУ – общий органический углерод; ТНЗ – точка нулевого заряда.

[5–7]. Следовательно, крайне необходимо разработать новые более эффективные технологии очистки для удаления этого загрязнителя из воды. NPX удаляли, в частности, с помощью разных видов облучения (например, УФ-светом [6, 8], солнечным светом [9] и гамма-лучами [10]), гомогенного катализа (например, реактива Фентона [11] и УФ/H₂O₂ [12]), а также гетерогенных катализаторов (например, TiO₂ [13, 14], Ві-модифицированного титаната [15], нано- γ -FeOOH [16], и окисления пероксида на гибридным магнитным катализаторе на основе железа [17]).

Гетерогенный фотокатализ – перспективный метод удаления ФП и других микрозагрязнителей из воды и сточных вод. Полупроводниковые фотокатализаторы TiO₂ и ZnO широко используются при очистке воды и сточных вод [18]. Однако эти фотокатализаторы имеют некоторые недостатки, которые затрудняют их применение с практической точки зрения. Они имеют низкую квантовую эффективность и могут быть активированы только ультрафиолетовым излучением, которое составляет всего ~5% солнечного спектра. Кроме того, в них происходит быстрая рекомбинация фотогенерированных электроннодырочных пар (e^{-}/h^{+}) [19, 20]. Поэтому разработка новых фотокатализаторов, чувствительных к видимому свету и обладающих высокой фотокаталитической эффективностью, стабильностью и коэффициентом использовния солнечной энергии, превышающими показатели TiO₂ и ZnO, стала важной целью прикладного фотокатализа.

Фотокатализаторы поверхностного плазмонного резонанса (ППР), в особенности серебро/галогениды серебра, привлекли большое внимание в последнее десятилетие из-за их приемлемой фотокаталитической активности при облучении видимым светом [21]. Однако было обнаружено, что фотокатализаторы серебро/галогениды серебра проявляют низкую фотокаталитическую активность и стабильность в процессе фотодеградации из-за некоторых ограничений, таких как: (i) агрегация в более крупные частицы, что уменьшает их удельную площадь поверхности, (ii) высокая зарядовая рекомбинация и (iii) низкая стабильность в видимом свете [22]. Сообщалось о нескольких методах преодоления этих недостатков, включая комбинирование с другими полупроводниками [23] или углеродными материалами, такими как активированный уголь [24], углеродные нанотрубки (УНТ) [25], графен [26] и нитрид углерода ($g-C_3N_4$) [27]. В нашей недавней работе мы улучшили фотоактивность и стабильность фотокатализатора Ag/AgCl, объединив его с полианилином (PANI) в один композит [28]. Было обнаружено, что композит Ag/AgCl–PANI, содержащий 5 мас. % PANI, проявляет наивысшую активность и стабильность в деструкции красителя метиленового синего (MC). Мы объяснили эти изменения сильным поглощением в области видимого света, большой площадью поверхности и эффективным синергизмом структуры гетероперехода, образованного на границе раздела между Ag/AgCl и PANI, что привело к лучшему разделению фотогенерируемых пар e^-/h^+ [28].

Предыдущие исследования свойств NPX показали, что его биопробы обладают высокой хронической токсичностью, а некоторые из побочных продуктов его фотодеградации более токсичны для Daphnia magna и Vibrio fischeri, чем сам NPX [29, 30]. Таким образом, настоящая работа была направлена на изучение фотокаталитических характеристик Ag/AgCl-PANI(5%) при разложении NPX под воздействием искусственного солнечного света и на определение побочных продуктов его фоторазложения. Влияние экспериментальных параметров, таких как pH, начальная концентрация NPX и загрузка фотокатализатора, на характеристики процесса разложения изучали с помощью жидкостной хроматографии с тандемной масс-спектрометрией (ЖХ/МС-МС). Промежуточные продукты фоторазложения и маршруты реакции NPX были идентифицированы с помощью газовой хроматографии-массспектрометрии (ГХ/МС-МС).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез фотокатализатора Ag/AgCl—PANI(5%)

Плазмонный фотокатализатор Ag/AgCl– PANI(5%) готовили методом нанесения—осаждения с последующим фотовосстановлением. Подробная процедура приготовления описана в нашей предыдущей работе [28].

2.2. Оценка фотокаталитической активности

Применение фотокатализатора Ag/AgCl– PANI(5%) для разложения NPX было исследовано в условиях моделирования солнечного света металл-галогенной лампой мощностью 400 Вт. Интенсивность излучения, измеренная с помощью люксметра PCE 174 ("PCE Group CO KG", Великобритания), расположенного на расстоянии 25 см от верхней поверхности раствора, составляла 40000 люкс. Металл-галогенную лампу стабилизировали в течение не менее 60 мин перед облучением суспензий. Температуру реакции

Аналит	Режим ионизации	Окно времени удерживания, мин	Напряжение конуса, В	ММР-переход	Энергия столкновения, эВ
Напроксен	Отрицательный	5.5-6.5	15	MMP1 229→170 MMP2 229→185	20 5

Таблица 1. Оптимизированные параметры МС-МС

поддерживали постоянной на уровне $25 \pm 2^{\circ}$ C с помощью внешнего охлаждающего вентилятора и контролировали с помощью регистратора данных каждые 4 мин. 25 мг порошка фотокатализатора суспензировали в 50 мл раствора NPX (10 мг/л). Адсорбционно-десорбционное равновесие загрязнителя на поверхности фотокатализатора достигали путем перемешивания суспензии в течение 90 мин в темноте перед облучением. Затем суспензию облучали для инициирования фотокаталитического процесса. Образцы (3 мл) отбирали из реакционной системы шприцем каждые 4 мин и после центрифугировали в течение 5 мин (при 3000 об/мин) для отделения частиц фотокатализатора. Затем определяли остаточную концентрацию NPX в супернатанте. Повторное использование фотокатализатора осуществляли в соответствии с той же процедурой при рН 7. После каждого экспериментального цикла фотокатализатор собирали фильтрованием и промывали деионизированной водой и затем сушили при 80°С в печи перед повторным применением.

2.3. Анализы

Концентрацию NPX определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ, ACQUITY UPLC, "Waters Corporation") в сочетании с ионизацией электрораспылением и тандемной масс-спектрометрией (Xevo TQ-S, "Waters Corporation"). Пробу объемом 20 мкл инжектировали со скоростью потока 0.45 мл/мин в прибор ВЭЖХ с обращенной фазой, колонка С18 (ACQUITY UPLC, BEH C18, 1.7 MKM × 2.1 MM × × 10 мм). Разделение аналитов достигалось в условиях градиентного элюирования смесью 0.1% муравьиной кислоты (об./об.) с водой (А) и 100% метанолом (В). Градиентное элюирование начинали с 90% (А), поддерживали этот режим в течение первых 2.5 мин, затем линейно уменьшали (А) до 10% в период 2.5-7.75 мин, постепенно увеличивали до 100% (В) в период 7.75-8.5 мин, а затем снова до 90% (А) в период 8.5-10.0 мин. После ВЭЖХ элюирования NPX определяли с помощью детектора MC-MC (Xevo TQ-S) с использованием источника ионизации электрораспылением Z-спрея (ESI) в отрицательном режиме.

Оптимизированные параметры MC-MC (конусное напряжение и энергия столкновения) и переходы для мониторинга множественных реакций (MMP) для NPX приведены в табл. 1. Температура источника ионов была установлена на уровне 150°С, капиллярное напряжение – 3.2 кВ; температура десольватации – 450°С; распылитель – 7 бар.

Для контроля качества метод был подтвержден путем оценки диапазона линейности с использованием согласованных с матрицей калибровочных кривых, методики обнаружения и количественной оценки пределов, матричных эффектов, прецизионности и точности. Метод прошел квалификационные испытания и показал хорошие результаты. Стандартные калибровочные кривые были построены для каждой партии образцов. Коэффициенты калибровочной регрессии (R²) составляли 0.99. Был сделан один холостой анализ для каждой партии или каждых 10 образцов, чтобы убедиться в отсутствии загрязнения. Коэффициенты извлечения в экспериментах варьировались от 90 до 110%, что указывает на превосходную точность. Все эксперименты проводили дважды.

Для оценки минерализации NPX определяли общий органический углерод (ООУ). Все отфильтрованные образцы анализировали прямым вводом в анализатор ООУ (Vario TOC cube, "Cientec Instrumentos"). Прибор был откалиброван с использованием гидрофталата калия. Начальную концентрацию ООУ измеряли после установления равновесия адсорбции NPX на поверхности фотокатализатора.

Образующиеся в процессе фотодеградации NPX побочные продукты идентифицировали с помощью газового хроматографа CP-3800 ("Varian"), оснащенного масс-спектрометром 320-MS ("Varian") и капиллярной колонкой BR-5 ("Bruker", длина – 30 м; внутренний диаметр – 0.25 мм; толщина пленки – 0.25 мкм; неподвижная фаза – 5% дифенил, 95% диметилполисилоксан). Начальную температуру печи 40°С поддерживали в течение 3.5 мин, затем повышали ее со скоростью 5°С/мин до 250°С и поддерживали на этом уровне в течение 10 мин. После этого повышали температуру до 280°С со скоростью 2°С/мин и поддерживали ее в течение 5 мин. Тем-





Рис. 1. Влияние pH на фотодеградацию NPX композитом Ag/AgCl–PANI(5%) в условиях искусственного солнечного света; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация кинетики 1-го порядка. Условия: загрузка фотокатализатора – 0.5 г/л, [NPX]₀ = 10 мг/л.

пература впрыска составляла 275°С, в качестве газа-носителя использовали гелий при скорости потока 1 мл/мин. Режим сбора данных ГХ/МС осуществляли в режиме сканирования. Образец был предварительно обработан следующим образом: 1) фотокатализатор удаляли из реакционного раствора; 2) при естественном рН проводили процедуры экстракции с использованием 50 мл среды образца, полученной трехкратной экстракцией 30 мл хлористого метилена. Затем органический слой отделяли и обезвоживали с применением безводного сульфата натрия; 3) обезвоженный органический слой концентрировали до 1 мл по объему; 4) 1.0 мкл конечной пробы вводили и анализировали с помощью ГХ/МС.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кинетика фотодеградации

Перед началом экспериментов по фотокаталитическому разложению композит Ag/AgCl– PANI(5%) находился в контакте с NPX в течение 90 мин в темноте для достижения адсорбционного равновесия. Были определены фотокаталитические характеристики композита Ag/AgCl– PANI(5%) в отношении его способности к разложению NPX. Разложение NPX описывалось следующим уравнением:

$$\frac{-d[NPX]}{dt} = k_{app}[NPX], \qquad (1)$$



Рис. 2. Влияние загрузки фотокатализатора на фотодеградацию NPX композитом Ag/AgCl–PANI(5%) в условиях искусственного солнечного света; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация кинетики 1-го порядка. Условия: pH 7, $[NPX]_0 =$ = 10 мг/л.

где k_{app} – кажущаяся константа скорости разложения NPX, [NPX] – концентрация NPX, и t – время облучения. Взаимосвязь между [NPX]/[NPX]₀ и временем облучения NPX может быть описана уравнением (1) для кинетики первого порядка с R^2 , близким к единице, что указывает на хорошее согласие с экспериментом (рис. 1–3). Расчетные значения констант скорости k_{app} (мин⁻¹) для фотодеградации NPX в раз-



Рис. 3. Влияние начальной концентрации NPX на фотодеградацию NPX композитом Ag/AgCl– PANI(5%) в условиях искусственного солнечного света; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация кинетики 1-го порядка. Условия: загрузка фотокатализатора – 0.5 г/л, pH 7.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

личных экспериментальных условиях приведены в табл. 2.

3.1.1. Влияние рН. Эффективность фотокаталитических процессов сильно зависит от рН реакционного раствора, поскольку рН влияет на поверхностный заряд самого фотокатализатора, а также на ионизацию NPX [13]. Влияние pH на скорость разложения NPX (рис. 1) было исследовано после облучения в течение 20 мин в диапазоне рН от 3 до 11 при постоянной загрузке катализатора 0.5 г/л в условиях искусственного солнечного света. Скорость разложения NPX возрастает в интервале pH 3-5, а затем уменьшается при pH 7. С ростом рН раствора до 9 наблюдали небольшое повышение этого показателя, а при рН 11 скорость разложения резко увеличивается, достигая максимального значения. Способ приготовления фотокатализатора может изменить его химическую природу и точку нулевого заряда (ТНЗ), которая влияет на поверхностный заряд фотокатализатора. При pH ниже pH_{TH3} поверхность фотокатализатора протонируется и заряжается положительно, в то время как при pH выше pH_{тнз} поверхность фотокатализатора депротонируется и заряжается отрицательно. Значение pH_{TH3} для Ag/AgCl-PANI(5%) равно 5.8 [28], а значение р*K*_а (*K*_а – константа диссоциации кислоты) NPX составляет 4.1 [13]. Это означает, что поверхность фотокатализатора и NPX при pH раствора ниже 4.1 заряжены положительно, а при рН раствора выше 5.8 – отрицательно, что приводит к электростатическому отталкиванию между NPX и фотокатализатором в обеих областях. При значении рН 4.1 ≤ рН ≤ 5.8 катализатор заряжается положительно, а NPX имеет отрицательный заряд. Это облегчает адсорбцию NPX на поверхности фотокатализатора или приближает молекулы NPX к частицам фотокатализатора, что способствует увеличению скорости фотодеградации. С другой стороны, скорость разложения резко возрастает в более щелочной среде при рН 11 из-за присутствия гидроксид-ионов (OH⁻), которые реагируют с дырками и создают большую концентрацию гидроксильных радикалов ('OH), повышая таким образом скорость фотодеградации [31].

3.1.2. Влияние загрузки катализатора. Чтобы исследовать влияние загрузки катализатора на скорость разложения, были выполнены некоторые эксперименты при рН 7 и концентрации NPX 10 мг/л с изменением количества катализатора от 0.25 до 4.00 г/л. Полученные результаты представлены на рис. 2. Скорость разложения NPX возрастает по мере повышения концентрации Ag/AgCl–PANI(5%). Это связано с тем, что

Таблица 2. Кажущиеся значения констант скорости 1-го порядка, полученные в результате нелинейной аппроксимации результатов экспериментов по деградации в различных условиях

pH	$k_{\rm app} \pm { m SD}^*$, мин ⁻¹	<i>R</i> ²
3	0.110 ± 0.001	0.9994
5	0.229 ± 0.004	0.9994
7	0.180 ± 0.004	0.9987
9	0.196 ± 0.005	0.9986
11	0.280 ± 0.005	0.9995
Загрузка фотокатали-	$k_{ m app}$, мин $^{-1}$	R^2
затора, г/л	**	
0.25	0.085 ± 0.001	0.9992
0.5	0.180 ± 0.004	0.9987
1	0.251 ± 0.007	0.9987
2	0.354 ± 0.008	0.9995
4	0.467 ± 0.007	0.9999
Начальная концентра- ция NPX, мг/л	$k_{ m app}$, мин ⁻¹	R^2
5	0.275 ± 0.008	0.9988
10	0.180 ± 0.004	0.9987
15	0.142 ± 0.001	0.9998

* SD - стандартное отклонение.

начальная концентрация NPX сохраняется постоянной, но количество активных центров увеличивается за счет увеличения загрузки фотокатализатора (т.е. количество активных центров, доступных для молекулы NPX, становится больше), что приводит к росту числа фотогенерируемых радикалов и, следовательно, к повышению скорости деградации NPX [31].

3.1.3. Влияние начальной концентрации NPX. Влияние начальной концентрации NPX на эффективность разложения было исследовано в интервале начальных концентраций 5-15 мг/л при рН 7 при постоянной загрузке катализатора 0.5 г/л в условиях искусственного солнечного облучения (рис. 3). Константа скорости разложения уменьшается при увеличении начальной концентрации NPX. Этот результат можно объяснить тем, что, хотя начальная концентрация NPX повышается, количество активных центров на поверхности фотокатализатора не изменяется (т.е. количество активных центров, доступных для молекул NPX, сокращается). Более того, проникновение света через реакционную среду уменьшается вследствие увеличения начальной концентрации NPX, что, в свою очередь, снижает поглощение фотонов активными центрами фотокатализатора. Со-



Рис. 4. Эффективность фотокатализатора Ag/AgCl– PANI(5%) при его повторном использовании для разложения NPX после 20-минутного облучения в одинаковых экспериментальных условиях.

ответственно, количество фотогенерируемых активных радикалов становится меньше [32].

3.2. Повторное использование фотокатализатора

Одной из важнейших характеристик катализатора является его стабильность. Как было показано в нашем предыдущем исследовании [28], полианилин (PANI) не только улучшает эффективность фотодеградации красителя MC на Ag/AgCl, но также повышает его стабильность. В настоящей работе была определена стабильность фотокатализатора Ag/AgCl-PANI(5%) в деградации NPX после семи циклов реакции. На рис. 4 показаны результаты экспериментов по повторному использованию фотокатализатора Ag/AgCl-PANI(5%). Оказалось, что процент удаления NPX незначительно снижается с 98% в первом цикле и остается стабильным на уровне около 88% в последних трех циклах, что указывает на превосходную стабильность этого фотокатализатора по отношению к разложению NPX после семи циклов. Таким образом, возможно практическое применение этого фотокатализатора для обработки органических микрозагрязнителей.

3.3. Минерализация напроксена

Чтобы гарантировать полную минерализацию NPX, важно оценить изменение ООУ в процессе его фотокаталитического разложения. В условиях искусственного солнечного света минерализация достигает только 50% при 98% фотокаталитической деградации через 20 мин (рис. 5). Это озна-



Рис. 5. Сравнение степени фотодеградации и минерализации 10 мг/л NPX с использованием фотокатализатора Ag/AgCl–PANI(5%) при загрузке 0.5 г/л и pH 7 в течение 60 мин.

чает, что в результате реакции образуются некоторые побочные органические продукты, полное разложение которых требует больше времени, чем фотокаталитическое разложение самого NPX (рис. 5б). После 60 мин фотокаталитического процесса минерализация достигает 92%. Это указывает, что большая часть полученных промежуточных продуктов минерализовалась до CO_2 и H_2O . Следовательно, Ag/AgCl–PANI(5%) может рассматриваться как высокоэффективный фотокатализатор разложения NPX; однако для полной минерализации требуется больше времени. Это согласуется с предыдущими исследованиями [14, 17, 33].

3.4. Маршруты реакций и побочные продукты разложения

Разложение промежуточных и побочных продуктов так же важно, как и разложение исходных лекарственных веществ. Промежуточные соединения, образующиеся при фотодеградации NPX, были проанализированы с помощью ГХ/МС. Обнаружены некоторые промежуточные соединения, о которых сообщалось в литературе. Структуру побочных продуктов разложения определяли, основываясь на анализе масс-спектров. За процесс окисления на большинстве описанных в литературе гетерогенных фотокатализаторах ответственны гидроксильные радикалы. Они участвуют преимущественно в бимолекулярных реакциях присоединения и отрыва атома водорода, в то время как основной процесс окисления с участием частиц h^+ и O_2^- представляет собой процесс

переноса электрона [14]. Реакции NPX с реакционноспособными окислителями осуществляются по двум разным маршрутам, как показано на схеме 2 и в табл. 3.



Схема 2. Предполагаемые маршруты реакции разложения NPX на фотокатализаторе Ag/AgCl-PANI.

На первом маршруте (i) из NPX образуется 1-(6-метокси-2-нафтилметил)этанол (m/z = 202), который далее превращается по трем разным маршрутам:

(ia) потеря молекулы воды с образованием 2-метокси-6-винилнафталина (m/z = 184);

(ib) перегруппировка с образованием 1-(6-метоксинафталин-1-ил)этан-1-ола с последующей фрагментацией с появлением 1-(циклобут-2-ен-1-ил)этан-1-ола (m/z = 98), который теряет молекулу воды, давая 3-винилциклобут-1-ен (m/z =

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

= 80). На последнем этапе образуются диоксид углерода и вода;

(ic) удаление H_2 с образованием 1-(6-метоксинафталин-2-ил)этан-1-он (m/z = 200) с последующей потерей карбена с образованием 6-метокси-2-нафтальдегида (m/z = 186).

На втором маршруте (ii) NPX фрагментируется до 4-метоксифталевой кислоты (m/z = 196) с последующей потерей CH₂O с образованием фталевой кислоты (m/z = 166).

№ фраг-Название фрагмента мента 1 Напроксен 2 1-(6-Метокси-2-нафтилметил)этанол 3 (6-Метоксинафталин-2-ил)этан-1-он 4 6-Метокси-2-нафтальдегид 5 1-(6-Метоксинафталин-1-ил)этан-1-ол 6 1-(Циклобут-2-ен-1-ил)этан-1-ол 7 3-Винилциклобут-1-ен 8 2-Метокси-6-винилнафталин 9 4-Метоксифталевая кислота 10 Фталевая кислота

Таблица 3. Номенклатура продуктов фрагментации

Следует отметить, что токсичность фталевой кислоты (7.9 г/кг) намного ниже таковой исходного NPX (>2 г/кг). Это указывает, что Ag/AgCl– PANI(5%) является перспективным фотокатализатором разложения и детоксикации NPX.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ag/AgCl-PANI(5%) демонстрирует превосходную фотокаталитическую активность в деградации NPX в условиях искусственного солнечного света. Результаты экспериментов показывают, что плазмонный фотокатализатор Ag/AgCl-PANI(5%) обеспечивает высокую степень фотодеградации, превышающую степень минерализации. Это свидетельствует об образовании побочных продуктов фотодеградации, для полного удаления которых требуется больше времени. Степень фотодеградации NPX возрастает с увеличением загрузки фотокатализатора и уменьшается с повышением начальной концентрации NPX. Кроме того, фотокаталитическая активность Ag/AgCl-PANI(5%) в удалении NPX оптимальна в осно́вной среде (pH 11) благодаря присутствию ОН⁻, которые, реагируя с h^+ с образованием ОН-радикалов, увеличивают

скорость фотодеградации. Помимо этого, h^+ и $O_2^$ участвуют в процессе окисления с переносом электрона, что приводит к двум различным реакционным маршрутам. Наконец, полученные результаты подтверждают, что Ag/AgCl–PANI(5%) является эффективным, стабильным и перспективным плазмонным фотокатализатором для разложения органических микрозагрязнителей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы хотели бы поблагодарить весь персонал референсной лаборатории Холдинга воды и сточных вод

за их помощь и постоянную поддержку. Следует отметить, что эксперименты и измерения по фотодеградации проводили в референсной лаборатории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Azzouz A., Ballesteros E.* // Chemosphere. 2013. V. 93. № 9. P. 2046.
- 2. *Ebele A.J., Abdallah M.A.-E., Harrad S. //* Emerging Contaminants. 2017. V. 3. № 1. P. 1.
- Yang Y., Ok Y.S., Kim K.-H., Kwon E.E., Tsang, Y.F. // Sci. Total Environ. 2017. V. 596. P. 303.
- 4. Grenni P., Patrolecco L., Ademollo N., Tolomei A., Caracciolo A.B. // Microchem. J. 2013. V. 107. P. 158.
- Benotti M.J., Trenholm R.A., Vanderford B.J., Holady J.C., Stanford B.D., Snyder S.A. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 43. № 3. P. 597.
- 6. *Marotta R., Spasiano D., Di Somma I., Andreozzi R. //* Wat. Res. 2013. V. 47. № 1. P. 373.
- Vidal-Dorsch D.E., Bay S.M., Maruya K., Snyder S.A., Trenholm R.A., Vanderford B.J. // Environ. Toxicol. Chem. 2012. V. 31. № 12. P. 2674.
- Arany E., Szabó R.K., Apáti L., Alapi T., Ilisz I., Mazellier P., Dombi A., Gajda-Schrantz K. // J. Hazard. Mater. 2013. V. 262. P. 151.
- 9. *Ma D., Liu G., Lv W., Yao K., Zhang X., Xiao H.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. № 13. P. 7797.
- 10. Zheng B., Zheng Z., Zhang J., Liu Q., Wang J., Luo X., Wang L. // Environ. Eng. Sci. 2012. V. 29. № 6. P. 386.
- 11. Lan R.-J., Li J.-T., Sun H.-W., Su W.-B. // Water Sci. Technol. 2012. V. 66. № 12. P. 2695.
- 12. Felis E., Marciocha D., Surmacz-Gorska J., Miksch K. // Water Sci. Technol. 2007. V. 55. № 12. P. 281.
- Jallouli N., Elghniji K., Hentati O., Ribeiro A.R., Silva A.M., Ksibi, M. // J. Hazard. Mater., 2016. V. 304. P. 329.
- Romeiro A., Azenha M.E., Canle M., Rodrigues V.H., Da Silva J.P., Burrows H.D. // ChemistrySelect. 2018. V. 3. № 39. P. 10915.
- Fan G., Ning R., Luo J., Zhang J., Hua P., Guo Y., Li Z. // J. Photochem. Photobiol. A. 2020. V. 386. P. 112108.
- 16. *Li Z., Liu G., Su Q., Lv C., Jin X., Wen X.* // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 847.
- Huaccallo-Aguilar Y., Álvarez-Torrellas S., Larriba M., Águeda V.I., Delgado J.A., Ovejero G., García J. // Catalysts. 2019, V. 9. № 3. P. 287.
- 18. Wang Y., Wang Q., Zhan X., Wang F., Safdar M., He J. // Nanoscale. 2013. V. 5. № 18. P. 8326.
- Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S., Hamilton J.W., Byrne J.A., O'shea K. // Appl. Catal. B. 2012. V. 125. P. 331.
- 20. Wang H., Zhang L., Chen Z., Hu J., Li S., Wang Z., Liu J., Wang X. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 15. P. 5234.
- 21. *Hou W., Cronin S.B.* // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. № 13. P. 1612.
- 22. *Zhou X., Liu G., Yu J., Fan W.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 40. P. 21337.
- 23. *Cao J., Xu B., Luo B., Lin H., Chen S.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 16. P. 7083.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

- 24. McEvoy J.G., Cui W., Zhang Z. // Appl. Catal. B. 2014. V. 144. P. 702.
- Eliseev A., Yashina L., Brzhezinskaya M., Chernysheva M., Kharlamova M., Verbitsky N., Lukashin A., Kiselev N., Kumskov A., Zakalyuhin R. // Carbon. 2010. V. 48. № 10. P. 2708.
- Zhu M., Chen P., Liu M. // ACS Nano. 2011. V. 5. № 6. P. 4529.
- Kang S., Fang Y., Huang Y., Cui L.-F., Wang Y., Qin H., Zhang Y., Li X., Wang Y. // Appl. Catal. B. 2015. V. 168. P. 472.
- Ghaly H. A., El-Kalliny A.S., Gad-Allah T.A., El-Sattar N.E.A., Souaya E.R. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 21. P. 12726.

- 29. DellaGreca M., Brigante M., Isidori M., Nardelli A., Previtera L., Rubino M., Temussi F. // Environ. Chem. Lett. 2003. V. 1. № 4. P. 237.
- Isidori M., Lavorgna M., Nardelli A., Parrella A., Previtera L., Rubino M. // Sci. Total Environ. 2005. V. 348. № 1. P. 93.
- 31. Barakat M., Schaeffer H., Hayes G., Ismat-Shah S. // Appl. Catal. B. 2005. V. 57. № 1. P. 23.
- El-Kalliny A.S., Rivandi A.H., Uzun S., Ruud van Ommen J., Nugteren H.W., Rietveld L.C., Appel P.W. // Water Supply. 2019. V. 19. № 6. P. 1718.
- Ray S.K., Dhakal D., Lee S.W. // Chem. Eng. J. 2018.
 V. 347. P. 836.

Photodegradation of Naproxen Using Ag/AgCl-PANI Composite under Solar Light: Transformation Products and Reaction Kinetics

Hossam A. Ghaly¹, Amer S. El-Kalliny², Tarek A. Gad-Allah², and Nour E. A. Abd El-Sattar^{3, *}

¹Reference Laboratory of Drinking Water, Holding Company for Water and Wastewater, Shubra El Kheima, Qalyubia, P.O. 13864, Egypt

²Water Pollution Research Department, National Research Centre, 33 El Buhouth St., Dokki, 12622 Giza, Egypt ³Chemistry Department, Faculty of Science, Ain Shams University, Abbassia, 11566 Cairo, Egypt *e-mail: nourel-dinahmed@sci.asu.edu.eg

The photocatalytic degradation of organic micropollutant naproxen (NPX) was evaluated under solar light using Ag/AgCl–polyaniline (Ag/AgCl–PANI) photocatalyst. The degradation experiments were monitored using ultra-performance liquid chromatography (UPLC) coupled with electrospray ionization and tandem mass spectrometry. High stability and high photocatalytic degradation rate of NPX were observed with a first-order kinetics behavior. The degradation rate increases with increasing photocatalyst dose and decreases with increasing initial NPX concentration of NPX. Besides, the highest photocatalytic activity of Ag/AgCl–PANI(5%) towards the removal of NPX was in basic media (pH 11). However, the complete mineralization of NPX needed more time than that of its photodegradation indicating the presence of NPX derived byprod-

uct. The transformation products were identified by gas chromatography-mass spectrometry. h^+ and O_2^- , the oxidizing species, exhibit an electron transfer oxidation process and result in two different reaction pathways.

Keywords: Ag/AgCl-PANI, naproxen, solar photocatalysis, degradation pathways, mineralization, wastewater

УДК 541.145:546.26:547.562

ТОЧНО СТРУКТУРИРОВАННЫЙ НАНОСТЕРЖЕНЬ С@g-C₃N₄ Для приготовления эффективных фотокатализаторов в видимом свете

© 2021 г. Ying Yang^{a,} *, Ke Yang^a, Gangli Zhu^b, Shuai Shao^a, Na Zhang^a, Shijie Hao^a

^aState Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Changping, Beijing, 102249 China ^bState Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Suzhou Research Institute of LICP, Lanzhou Institute of Chemical Physics(LICP), Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000 China

*e-mail: yyang@cup.edu.cn Поступила в редакцию 06.10.2020 г. После доработки 10.12.2020 г. Принята к публикации 11.12.2020 г.

Описаны свойства наностержня С@g-C₃N₄ со структурой типа ядро-оболочка со строго определенным положением углерода и нитрида углерода. Наностержень приготовлен методом нанолитья с применением функционализированного "непрокаленного" SBA-15 в качестве темплата. Полученный материал C@g-C₃N₄ со структурой ядро-оболочка прежде всего способствует разделению носителей зарядов и поглощению видимой части свет. Кроме того, он улучшает использование активных центров и повышает их стабильность, в результате чего возрастает эффективность применения наностержня C@g-C₃N₄ в качестве фотокатализатора разрушения метиленового голубого и фенола по сравнению с исходными мезопористыми полимерными нитридами углерода. В настоящей работе приведен уникальный пример получения композита, содержащего g-C₃N₄, который характеризуется регулируемой морфологией и заданной локализацией активных центров. Этот композит проявляет исключительно высокую оптическую активность, а также эффективность в окислительновосстановительном фотоокислении. Можно предположить, что наностержень C@g-C₃N₄ со структурой типа оболочка–ядро найдет широкое применение в сохранении окружающей среды и фотоэлектрохимической регистрации органических красителей.

Ключевые слова: оболочка—ядро, наностержень g-C₃N₄, фотокатализ, метиленовый голубой, фенол **DOI:** 10.31857/S0453881121030102

Precisely Located C@g-C₃N₄ Nanorod for Efficient Visible Light Photocatalysis

Ying Yang^{1, *}, Ke Yang¹, Gangli Zhu², Shuai Shao¹, Na Zhang¹, and Shijie Hao¹

¹State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Changping, Beijing, 102249 China ²State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Suzhou Research Institute of LICP, Lanzhou Institute of Chemical Physics(LICP), Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000 China *e-mail: yyang@cup.edu.cn

Herein we report a core-shell structured $C@g-C_3N_4$ nanorod with precisely located carbon and carbon nitride, fabricated by a nanocasting method using externally functionalized "non-calcinated" SBA-15 as a template. The resultant $C@g-C_3N_4$ core-shell architecture not only promotes the charge separation and visible light absorption, but also improves the utilization of active sites and their stability. Thanks to these features $C@g-C_3N_4$ nanorod proved to be a more efficient photocatalyst for degradation of methylene blue and phenol than the pristine (mesoporous) carbon nitride polymers. This is to our knowledge a unique example of $g-C_3N_4$ -containing composite that demonstrates an intended location of active sites and controlled morphology together with excellent optical activity as well as photo redox performance. Such a core-shell structured $C@g-C_3N_4$ nanorod can find wide applications in environmental treatment and photoelectrochemical detection of organic dyes.

Keywords: core-shell, nanorod g-C₃N₄, photocatalysis, methylene blue, phenol

УДК 544.421:541.144.8:547.567.2

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИЗОМЕРНЫХ ФОРМ АРИЛНИТРОЗООКСИДОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К БЕНЗОХИНОНАМ

© 2021 г. Р. Л. Сафиуллин^{а,} *, Е. М. Чайникова^а, А. Н. Терегулова^а, С. Л. Хурсан^а

^а ФГБНУ Уфимский ФИЦ РАН, обособленное структурное подразделение Уфимский Институт химии, просп. Октября, 69, Уфа, 450054 Россия

> **e-mail: kinetic@anrb.ru* Поступила в редакцию 30.12.2020 г. После доработки 21.01.2021 г. Принята к публикации 29.01.2021 г.

Методом импульсного фотолиза исследована кинетика реакции фенилнитрозооксида, napa-CH₃-, *пара*-CH₃O- и *пара*-Br-фенилнитрозооксидов с рядом бензохинонов при комнатной температуре в ацетонитриле. Обнаружено, что в реакции принимают участие обе изомерные формы нитрозооксидов, причем для *цис*-форм всех изученных соединений величины констант скорости выше, чем для транс-изомеров. Установлен дуализм реакционной спосбности арилнитрозооксидов (ArNOO) по отношению к бензохинонам. Электронодонорые заместители в молекуле ArNOO увеличивают реакционную способность обоих конформеров по отношению к 1,4-бензохинону, 2-хлор-1,4-бензохинону и хлоранилу. Арилнитрозооксиды проявляют электрофильные свойства в реакции с дурохиноном, что определено по положительному наклону зависимости Гаммета для *транс*-изомеров ArNOO, $\rho = 0.68 \pm 0.08$ (r = 0.994). Константы реакционной серии ρ для реакции *цис*-изомеров с 1.4-бензохиноном (-1.5 ± 0.2 , r = 0.990), с 2-хлор-1.4-безохиноном (-2.0 ± 0.2 , r = 0.995), с хлоранилом (-4.8 ± 0.6 , r = 0.98), для реакции *транс*-изомеров с хлоранилом (-2.8 ± 0.3 , r = 0.990) растут по абсолютной величине с ростом электронодефицитности двойной связи и в совокупности с отрицательным наклоном зависимости Гаммета свидетельствуют о нуклеофильной атаке нитрозооксида на бензохинон. Для реакции *транс*-нитрозооксидов с 2-хлор-1,4-бензохиноном и 1,4-бензохиноном зависимость Гаммета нелинейна.



Ключевые слова: ароматические нитрозооксиды, реакционная способность, бензохиноны, импульсный фотолиз, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0453881121030072

введение

Арилнитрозооксиды (ArNOO) — интермедиаты фотоокисления ароматических азидов, которые образуются в результате присоединения молекулы кислорода к триплетным нитренам. Нитрозооксиды впервые были зарегистрированы в низкотемпературных стеклующихся матрицах в 1971 г. [1]. Строение молекул нитрозооксидов предполагает существование их в виде геометрических изомеров (*транс- и цис-*):

Изомеры были зарегистрированы при низких температурах в матрицах для 4-аминофенилнитрозооксида [2, 3] и 4-нитрофенилнитрозоокида [4] методами ИК- и УФ-спектроскопии. В нашей

Сокращения и обозначения: ArNOO – арилнитрозооксиды; ВЭ ЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; НОМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь; LUMO – нижняя вакантная молекулярная орбиталь.

лаборатории методом импульсного фотолиза в растворе при комнатной температуре были идентифицированы изомеры ряда арилнитрозооксидов [5, 6]: получены электронные спектры, изучена кинетика мономолекулярной гибели изомерных форм в средах различной полярности и измерены активационные параметры этой реакции. Следует отметить, что в литературе существует всего несколько примеров, когда методами разрешенной во времени спектроскопии удавалось зарегистрировать изомерные формы лабильных частиц [7]. Изомеры различаются спектральными характеристиками и реакционной способностью как в реакции гибели, так и при взаимодействии с окисляющимися субстратами. При отсутствии в системе подходящего сореагента ароматические нитрозооксиды расходуются мономолекулярно. Причем *транс*-изомер претерпевает в соответствии с уравнением реакции (I) сравнительно медленное конформационное превращение в *цис*-форму, которая необратимо расходуется в нетривиальной мономолекулярной реакции (II) — реакции *орто*-циклизации [8]:



Исследование кинетики реакции нитрозооксидов с олефинами показало, что во взаимодействие вступает преимущественно *транс*-форма, а цис-форма либо не реагирует вообще, либо реагирует с низкой константой скорости [6, 9-11]. Поскольку видимых запретов на протекание реакции цис-ArNOO с олефинами нет, можно предположить, что реакция нитрозооксида с олефином (в диапазоне изученных концентраций олефина) выигрывает конкуренцию с конформационным превращением (I), но проигрывает ее более быстрой *орто*-циклизации (II). В реакциях с двойной С=С-связью нитрозооксиды проявляют себя как типичные электрофилы, то есть присутствие электронодонорного заместителя у двойной связи и электронакцепторного заместителя в ароматическом кольце ArNOO приводит к увеличению константы скорости взаимодействия [9]. Однако реакционная способность олефинов, имеющих сильные электроноакцепторные заместители, демонстрирует неожиданные эффекты. Так, реакция ряда пара-замещенных нитрозооксидов с метилвинилкетоном [10] протекает с константой скорости существенно выше ожидаемой по корреляционной зависимости $\lg k \sim \varepsilon_{\pi}$, установленной в [9], если принять во внимание высокую энергию π -орбитали (ϵ_{π}) метилвинилкетона. В то же время электрофильная природа ArNOO в этой реакции сохраняется [10]. Замещение метильных групп в тетраметилэтилене на -CN приводит к резкому повышению (на несколько порядков) константы скорости гибели изомерных форм в реакции с тетрацианэтиленом, а при наличии сильного электронодонорного заместителя в пара-положении в реакцию вступает даже обычно неактивная в бимолекулярных реакциях цис-форма ArNOO. При этом арилнитрозооксиды в реакции с тетрацианэтиленом проявляют свойства нуклеофилов [12]. Теоретическое моделирование реакции ArNOO с олефинами [12-14] подтверждает экспериментальные наблюдения и свидетельствует, что в электрофильном варианте реакция протекает как (3 + 2)-циклоприсоединение, а с тетрацианэтиленом более вероятна одноцентровая атака терминального атома кислорода ArNOO на двойную связь непредельного соединения.

В метилвинилкетоне имеет место структурный мотив -CH=CH-C(-)=O, присутствующий и в хинонах. С высокой долей вероятности можно предположить, что относительно высокая реакционная способность кетона в реакции с ArNOO обусловлена влиянием карбонильной группы на реакционный центр. Для более подробного изучения этого влияния в настоящей работе методом импульсного фотолиза арилазидов **Ia**–d в присутствии ряда замещенных бензохинонов получены соответствующие ароматические нитрозооксиды **IIa**–d и установлены кинетические закономерности их взаимодействия с бензохинонами **IIIa**–d при комнатной температуре в среде ацетонитрила (схема 1).



Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

Ацетонитрил ("Криохром") для ВЭ ЖХ использовали без предварительной очистки. Арилазиды Ia [15] и Ib-d [16] синтезировали по описанным методикам. Ia и Ic перегоняли в вакууме, Id перекристаллизовывали из этанола, Ib – из гексана. Бензохиноны IIIa-d очищали возгонкой. Циклогексен и циклогексанон очищали перегонкой.

Кинетические измерения

Кинетические исследования проводили на установке импульсного фотолиза известной конструкции [17]. Фотолитический источник – лампа ИФП 5000-2, максимальная энергия импульса – 400 Дж при U = 5 кВ, C = 32 мк Φ , ~90% световой энергии излучается за 50 мкс. Спектрофотометрическая часть установки состоит из зондирующего источника непрерывного излучения - ксеноновой лампы ДКСШ-150 с системой кварцевых линз и диафрагм для формирования зондирующего луча, монохроматора МДР-4, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-97 и запоминающего осциллографа С9-8. Эта установка дополнена устройством компьютерной обработки импульсного сигнала. Сигнал с ФЭУ после предварительной компенсации постоянной составляющей усиливается и поступает на вход цифрового осциллографа, работающего в ждущем режиме. Осциллограф позволяет запоминать сигнал (2048 точек) с минимальным разрешением по времени 50 нс и дискретностью по напряжению в 256 уровней. Перенос оцифрованного сигнала в компьютер осуществляется через интерфейс КОП (IEEE-488, GIPB). Обработку кинетических кривых проводили методом нелинейного регрессионного анализа. Ошибка в определении констант скорости составляла не более 10%. Реактор – термостатируемая кварцевая кювета с оптической длиной *l* = 10 см и внутренним диаметром ~1 см. Чтобы исключить разложение азидов под действием зондирующего луча, область их поглощения вырезали светофильтром СС-15, пропускающим свет в интервале волн 300-520 нм, или БС-4 (область пропускания >300 нм). Импульсный фотолиз растворов арилазидов в ацетонитриле осуществляли фильтрованным светом (светофильтр УФС-2, диапазон пропускания $\lambda = 270 - 380$ нм). Начальная концентрация азидов составляла (0.5-2) × 10⁻⁴ моль/л. Концентрацию бензохинонов варьировали в пределах $(0.5-2) \times 10^{-4}$ моль/л. За кинетикой реакции следили по убыли оптической плотности нитрозооксидов на длинах волн 410 нм для На и **IIb**, 415 нм для **IIc** и 420 нм для **IId**.

Все вычисления проводили с использованием функционала плотности M06L [18] и поляризационного базисного набора тройного валентного расщепления 6-311+G(d,p) [19, 20]. Квантово-химические расчеты выполняли на кластерном суперкомпьютере Уфимского института химии УФИЦ РАН с использованием программного пакета Gaussian 09, Revision C.1 [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Импульсный фотолиз

Импульсный фотолиз растворов азидов **Ia**–**d** в ацетонитриле, насыщенных кислородом воздуха, приводит к образованию *цис*- и *транс*-конформеров соответствующих нитрозооксидов, о чем свидетельствует появление сигнала с максимумом поглощения в области длин волн 350–460 нм, интенсивность которого уменьшается в течение нескольких секунд.

В работе [6] подробно описаны кинетические закономерности гибели и электронные спектры поглощения изомерных форм исследуемых арилнитрозооксидов в отсутствие субстратов окисления в разных растворителях. В ацетонитриле наблюдаемые длины волн максимумов поглощения составляют (в нм): **IIa** – 380 и 405, **IIb** – 430 и 460, **IIc** – 390 и 425, **IId** – 380 и 415 для *цис*- и *транс*изомеров соответственно. В спектральном диапазоне, в котором свет поглощают обе изомерные частицы, регистрируются двухкомпонентные кинетические кривые убыли оптической плотности, которые хорошо описываются пятипараметрическим биэкспоненциальным уравнением (1):

$$A = A_{\infty} + A_0^{9\phi\phi1} e^{-k_{9\phi\phi1}t} + A_0^{9\phi\phi2} e^{-k_{9\phi\phi2}t}, \qquad (1)$$

где $k_{3\phi\phi1} > k_{3\phi\phi2} - эффективные константы скоро$ $сти убыли оптической плотности, <math>A_{\infty}$ – оптическая плотность по окончании реакции, обусловленная поглощением продуктов реакции. Показано [22], что уравнение (1) является строгим аналитическим решением системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакций (I) и (II):

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_1[T] - k_{-1}[C],$$
$$-\frac{d[C]}{dt} = (k_2 + k_{-1})[C] - k_1[T],$$

где [T], [C] — концентрации *транс*- и *цис*-изомера ArNOO соответственно. В условиях наших экспериментов выполняется неравенство $k_2 \ge k_1$ [6]. Результаты квантово-химических расчетов для нитрозооксидов различного строения свидетельствуют, что, как правило, *цис*-форма термодинамически стабильнее *транс*-формы, т.е. $k_1 \ge k_{-1}$ [22]. При таком соотношении констант скорости физический смысл параметров уравнения (1) существенно упрощается [22]: $k_{3\phi\Phi1} = k_2, k_{3\phi\Phi2} = k_1$, а

САФИУЛЛИН и др.

Субстрат	Изомер 4- RC ₆ H ₄ NOO	R = MeO	Ме	Н	Br
Me Me	цис-	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^3$	a	_b	_b
O Me Me	транс-	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^3$	_a	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^3$	$(2.5 \pm 0.1) \times 10^3$
	цис-	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^3$	$(3.9 \pm 1.3) \times 10^3$
	транс-	$(1.1\pm0.1)\times10^3$	$(9.7 \pm 0.2) \times 10^2$	$(5.6 \pm 0.1) \times 10^2$	$(5.7 \pm 0.1) \times 10^2$
0=	цис-	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^4$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^4$	b	$(2.0 \pm 0.7) \times 10^3$
Cl	транс-	$(6.2 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^3$	$(8.7 \pm 0.3) \times 10^2$	$(7.0 \pm 0.1) \times 10^2$
	цис-	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^5$	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^4$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^4$	$\sim 5 \times 10^2$
	транс-	$(3.8 \pm 0.1) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^4$	$(8.1 \pm 0.2) \times 10^3$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^3$
	транс-	1.0×10^{2}	1.4×10^{2}	1.6×10^{2}	3.0×10^{2}
	транс-	_b	_b	0.8 ± 0.2	_b
	цис-	22 ± 5	a	b	b
	транс-	4.4 ± 0.1	a	29.7 ± 0.5	67 ± 1

Таблица 1. Константы скорости (л моль⁻¹ с⁻¹) взаимодействия изомеров арилнитрозооксидов с хинонами и модель-ными субстратами, ацетонитрил, 295 К

^аНе измеряли. ^bВ использованном диапазоне концентраций субстрата константа скорости слишком мала для ее надежного определения, $k_2 > k_S \times [S]$ (см. текст).

 $A_0^{3\phi\phi1}$ и $A_0^{3\phi\phi2}$ представляют собой разность начальной оптической плотности нитрозооксида и оптической плотности продукта его превращения для *цис*- и *транс*-изомера ArNOO соответственно. Величины констант скорости мономолекулярной гибели (c⁻¹), рассчитанные по уравнению (1), составляют для *цис*- и *транс*-изомеров соответственно: 1.19 и 0.10 (**На**); 11.3 и 0.37 (**Нb**); 2.25 и 0.17 (**Hc**); 1.45 и 0.14 (**IId**).

В присутствии IIIa–d времена жизни обоих конформеров ArNOO уменьшаются пропорционально концентрации добавленного бензохинона, а скорость их расходования описывается кинетическим уравнением первого порядка, причем для *цис*-формы наблюдаемые величины эффективных констант скорости (k_{cis}) выше, чем для *транс*-формы (k_{trans}). Из угловых коэффициентов линейных зависимостей k_{cis} и k_{trans} от концентрации добавляемых субстратов найдены абсолютные константы скорости реакции изомеров арилнитрозооксидов с бензохинонами k_Q (табл. 1). Там же приведены константы скорости взаимодействия с ArNOO (k) для структурно-подобных соединений: метилвинилкетона [10], циклогексена и циклогексанона (определены в настоящей работе).

На рис. 1 представлены зависимости констант скорости реакции ArNOO с бензохинонами от σ-констант заместителей в молекуле нитрозооксида по шкале Гаммета. Электрофильные свойства проявляет только *транс*-изомер нитрозооксидов в реакции с дурохиноном IIIa (рис. 16, кривая 4). Зависимость Гаммета имеет небольшой положительный наклон с угловым коэффициентом, равным константе реакционной серии $\rho = 0.68 \pm 0.08$ (r = 0.994). Во всех остальных случаях (IIIb-d) электронодонорные заместители в молекуле нитрозооксида увеличивают реакционную способность обеих изомерных форм по отношению к бензохинонам. Константы реакционной серии р для реакций *цис*-изомеров равны: -1.5 ± 0.2 (*r* = = 0.990) – с 1,4-бензохиноном IIIb; -2.0 ± 0.2 (r == 0.995) - c 2-хлор-1,4-безохиноном IIIc; -4.8 ± 0.6 (r = 0.98) — с хлоранилом **IIId**. Для реакции *транс*-изомеров с **IIId** значение р составляет

 -2.8 ± 0.3 (r = 0.990). Для реакции *транс*-нитрозооксидов с **Шb** и **Шc** зависимость Гаммета нелинейна (рис. 16, кривые 2 и 3), но тренд роста реакционной способности для ArNOO с электронодонорными заместителями сохраняется.

Квантово-химическое исследование механизма реакции

Высокие значения констант скорости реакции хинонов с арилнитрозооксидами обусловлены влиянием карбонильной группы, сопряженной с реакционным центром – двойной С=С-связью. Действительно, изолированные двойная связь в циклогексене и функциональная группа С=О в циклогексаноне (табл. 1) малоактивны в реакциях с обеими изомерными формами нитрозооксидов. Умеренно низкие величины констант скорости 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрозооксидов к неактивированной или слабо активированной двойной связи коррелируют с энергиями молекулярных орбиталей олефинов с максимальным вкладом атомных *p*-орбиталей атомов углерода C=C-связи (ε_{π}) [9]. Значения ε_{π} с противоположным знаком соответствуют энергии ионизации π-связи непредельных соединений и могут служить мерой их электронодонорности. При изучении реакционной способности нитрозооксидов по отношению к метилвинилкетону, в котором сопряжены оба фрагмента, обнаружено существенное повышение абсолютной константы скорости реакции кетона с транс-изомером ArNOO [10] по сравнению с ожидаемым значением на основании величины ε_π для метилвинилкетона. При этом электрофильная природа *транс*-ArNOO в этой реакции сохраняется. Эти обстоятельства позволили предположить [23], что сопряжение карбонильной группы с С=С-связью приводит к изменению механизма реакции непредельного соединения с ArNOO. Согласно данным работы [23], в реакции с метилвинилкетоном возможно образование 4,5-дигидро-1,2,4,3-триоксазепина IV и/или 4,5-дигидро-1,2,3,4-триоксазепина V (схема 2):



Схема 2.

Анализ предполагаемого механизма позволяет выдвинуть ряд контраргументов. Во-первых, данная реакция соответствует $[4\pi + 4\pi]$ -циклоприсоединению, которое в термическом варианте

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

(условия наших опытов) запрещено по орбитальной симметрии. Во-вторых, соединения IV и V содержат четыре ковалентно связанных электроотрицательных атома и структурно аналогичны органическим тетроксидам. Однако тетроксиды крайне лабильны – область термической стабильности этих соединений ниже -100°С [24], а циклические тетроксиды, которые должны быть еше менее стабильны, вообше до сих пор не получены. Следовательно, образование триоксазепинов должно быть термодинамически невыгодно. Наши априорные рассуждения подтверждены теоретическими расчетами с использованием теории функционала плотности в приближении M06L/6-311+G(d,p). В обеих структурах и V пероксидная связь практически разорвана: межатомное расстояние в **IV** равно 1.86 Å, а в V - 1.94 Å (2,3-О-О). Наконец, изменение свободной энергии Гиббса при образовании IV составляет +40 и +100 кДж/моль для 4,5-дигидро-1,2,3,4-триоксазепина V, т.е. реакция маловероятна с точки зрения термодинамики.

Реакционная способность в широком ряду химических превращений определяется природой граничных орбиталей сореагентов. Мы провели расчеты и получили энергетическую картину, хорошо согласующуюся с наблюдаемыми экспериментальными закономерностями (рис. 2). Известно, что перенос электронной плотности в переходном состоянии от реагента к сореагенту идет в направлении, отвечающем меньшей величине энергетического зазора между их граничными орбиталями. Для дурохинона Δε = $= \varepsilon(LUMO-IIIa) - \varepsilon(HOMO-IIIIa) = 0.0785 \text{ a. e.}$ несколько меньше, чем $\Delta \varepsilon = \varepsilon (LUMO-IIIa) \varepsilon(\text{HOMO-IIa}) = 0.0895 \text{ a. e., что соответствует}$ выявленной электрофильной природе ArNOO в реакции с IIIa. Аналогичный характер взаимодействия отмечается и для метилвинилкетона и циклогексена.

Напротив, для хинонов **IIIb**–**d** разность $\Delta \varepsilon = \varepsilon$ (LUMO-**IIIb**-**d**) – ε (HOMO-**IIa**) = 0.0509– – 0.0676 а. е. существенно меньше, что обуславливает выраженный нуклеофильный характер атаки нитрозооксидов на эти хиноны. Установлена симбатность уменьшения $\Delta \varepsilon$ и роста константы реакционной серии ρ уравнения Гаммета (см. выше), что свидетельствует об усилении электрофильности хинонов в ряду от бензохинона к хлоранилу. Вышеприведенные расчеты энергетического зазора проведены для *транс*-изомера **IIa**, однако все выводы справедливы и для *цис*формы.

Как отмечено выше, при взаимодействии с бензохинонами более активен *цис*-ArNOO. В этом отношении хиноны отличаются от непредельных соединений, для которых установлена неактивность *цис*-формы [9, 10]. На наш взгляд,



Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции изомерных форм нитрозооксидов 4- RC_6H_4NOO (R = H, MeO, Me, Br) с бензохинонами IIIa-d от электронных свойств заместителя R в координатах уравнения Гаммета: а – для реакции цис-формы с хлоранилом (1), 2-хлор-1,4-бензохиноном (2), 1,4-бензохиноном (3); б – для реакции *транс*-формы с хлоранилом (1), 2-хлор-1,4-бензохиноном (2), 1,4-бензохиноном (3), дурохиноном (4); ацетонитрил, 295 К.

этому кажущемуся противоречию есть простое объяснение. Константа скорости расходования цис-изомера ArNOO в присутствии субстрата S (непредельное соединение, хинон) определяется уравнением $k_{cis} = k_2 + k_S \times [S]$. Для электронно-дефицитных хинонов Q величина $k_S \equiv k_Q$ велика и находится в интервале $10^3 - 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹. При

этом эффективная константа скорости $k_0 \times [Q]$ в диапазоне использованных концентраций хинонов (до 2 × 10⁻⁴ моль/л) сопоставима с константой скорости орто-циклизации цис-изомера k₂, что позволяет наблюдать линейный рост k_{cis} при увеличении концентрации хинона. При меньшей реакционной способности двойной связи



Рис. 2. Энергии граничных НОМО- и LUMO-орбиталей (в атомных единицах) *цис*-изомера фенилнитрозооксида **IIa**, хинонов **IIIa–d**, НОМО-орбиталей метилвинилкетона (MVK) и циклогексена (CH) по результатам M06L/6-311+G(*d*,*p*) расчетов.

 $(k_{\rm S} \le 10^2 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1})$, как это определено нами для метилвинилкетона и циклогексена (табл. 1), первое слагаемое остается больше второго во всем диапазоне концентраций $(k_2 > k_{\rm S} \times [\text{S}])$, что в пределах погрешности измерения создает иллюзию независимости $k_{\rm cis}$ от концентрации введенной добавки. Действительно, в очень быструю реакцию с тетрацианэтиленом вступают как *цис*-, так и *транс*-изомеры ArNOO [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты наших кинетических экспериментов позволили установить характер перераспределения электронной плотности в переходном состоянии исследуемых превращений. Однако механизм взаимодействия ArNOO с хинонами остается дискуссионным. На настоящем уровне понимания проблемы и результатов наших теоретических расчетов [12-14] можно сделать предварительное предположение, что хиноны, как и другие непредельные соединения, реагируют по двум направлениям: либо посредством электрофильного (3 + 2)-циклоприсоединения ArNOO по двойной связи (дурохинон), либо по механизму нуклеофильной одноцентровой атаки арилнитрозооксидов на электронодефицитную С=С-связь бензохинона, хлорбензохинона и хлоранила. Для подтверждения или опровержения этого предпо-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

ложения, очевидно, необходимы дополнительные эксперименты по анализу продуктов исследуемых превращений, а также теоретическое моделирование реакции хинонов с арилнитрозооксидами. Эта работа проводится в настоящий момент в нашей лаборатории.

БЛАГОДАРНОСТИ

Все квантово-химические вычисления проводили на оборудовании центра коллективного пользования "Химия" Уфимского Института химии УФИЦ РАН и регионального центра коллективного пользования "Агидель" УФИЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме научно-исследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН (АААА-А-20-120012090019-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Brinen J.S., Singh B. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6623.

- 2. Gritsan N.P., Pritchina E.A. // J. Inf. Rec. Mater. 1989. V. 17. P. 391.
- 3. Pritchina E.A., Gritsan N.P., Bally T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. P. 719.
- 4. Inui H., Irisawa M., Oishi S. // Chem. Lett. 2005. V. 34. P. 478.
- 5. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Докл. АН. 2005. Т. 403. С. 358.
- 6. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. С. 566.
- 7. Bonneau R., Collorado D., Dalibart M., Liu M.T.H. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 1312.
- 8. Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L. / The Chemistry of Peroxides. V. 3. Greer A., Liebman J.F. John Wiley & Sons. Ltd. Chichester. UK, 2014. P. 357.
- 9. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. С. 842.
- 10. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 106.
- 11. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л., Файзрахманова И.М., Галкин Е.Г. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. C. 188.
- 12. Сафиуллин Р.Л., Чайникова Е.М., Терегулова А.Н., Хурсан С.Л. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. C. 171.
- 13. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Хим. физика. 2009. Т. 28. С. 17.

- 14. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. С. 427.
- 15. Lindsay R.O., Allen G.F. // Org. Synth. 1955. V. 3. P. 710.
- 16. Smith P.A.S., Bover J.H. // Org. Synth. 1963. V. 4. P. 75.
- 17. Масленников С.И., Николаев А.И., Комиссаров В.Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 326.
- 18. Zhao Y., Truhlar D.G. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 194101.
- 19. McLean A.D., Chandler G.S. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 5639.
- 20. Raghavachari K., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
- 21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmavlov A.F., et al. Gaussian 09. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2009.
- 22. Юсупова А.Р. Дисс. ... канд. хим. наук. УфИХ УФИЦ РАН. Уфа. 2020. 148 с.
- 23. Slayden S.W., Greer A., Liebman J.F. / The chemistry of hydrxylamines, oximes and hydroxamic acids. Eds. Rappoport Z., Liebmann J.F. John Wiley & Sons Ltd., 2011. V. 2.
- 24. Khursan S.L. Organic Tetroxides / The Chemistry of Peroxides. V. 3. Eds. Greer A., Liebman J.F. John Wiley & Sons. Ltd. Chichester. UK, 2014. P. 197.

Reactivity of Isomeric Forms of Aryl Nitroso Oxides towards Benzoquinones

R. L. Safiullin^{1, *}, E. M. Chainikova¹, A. N. Teregulova¹, and S. L. Khursan¹

¹Ufa Federal Research Centre of RAS. separate structural unit Ufa Institute of Chemistry. pr. Oktyabrya 69, Ufa, 450054 Russia

*e-mail: kinetic@anrb.ru

The reaction kinetics of parent phenyl nitroso oxide as well as para-CH₃-, para-CH₃O-, and para-Br-phenyl nitroso oxides with a number of benzoquinones was studied by flash photolysis technique at room temperature in acetonitrile solution. It was found that both isomeric forms of nitroso oxides are involved in the reaction, and the rate constants for the *cis* forms of all studied compounds are higher than that for the *trans* isomers. The dualism of the reactivity of aryl nitroso oxides (ArNOO) towards benzoquinones has been established. Electron-donating substituents in the ArNOO molecule increase the reactivity of both conformers towards 1,4-benzoquinone, 2-chloro-1,4-benzoquinone, and 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone (chloranil). Aryl nitroso oxides exhibit electrophilic nature in the reaction with 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-benzoquinone (duroquinone), which is determined from the positive slope of the Hammett dependence for the trans isomers of ArNOO, $\rho = 0.68 \pm 0.08$ (r = 0.994). The reaction constants ρ for the interaction of *cis*-isomers with 1,4-benzoquinone $(-1.5 \pm 0.2, r = 0.990)$, 2-chloro-1,4-bezoquinone $(-2.0 \pm 0.2, r = 0.995)$, and chloranil (-4.8 \pm 0.6, r = 0.98) as well as for the reaction of *trans* isomers with chloranil (-2.8 \pm 0.3, r = 0.990) was found to increase in absolute value with growth of the electron deficiency on the double bond. These facts, together with the negative slope of Hammett's equation, indicate a nucleophilic attack of nitroso oxide on benzoquinone. The nonlinear Hammett's dependence was observed for the reaction of *trans*-nitroso oxides with 2-chloro-1,4-benzoquinone and 1,4-benzoquinone.

Keywords: aromatic nitroso oxides, reactivity, benzoquinones, flash photolysis, reaction mechanism

342

УДК 544.165

МЕХАНИЗМ АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ И ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРОЕНИЯ И АКТИВНОСТИ N-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА С₆₀

© 2021 г. В. А. Волков^{*a*, *}, М. В. Воронков^{*a*}, Н. Н. Сажина^{*a*}, Д. В. Курилов^{*b*}, Д. В. Вохмянина^{*c*}, О. В. Ямскова^{*d*}, Ю. Ц. Мартиросян^{*a*, *e*}, Д. Л. Атрошенко^{*c*}, Л. Ю. Мартиросян^{*a*, *e*}, В. С. Романова^{*d*}

^аФГБУН Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

^bΦГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

^сХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119911 Россия

^{*d}ΦГБУН* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия</sup>

^еФГБНУ ВНИИ сельскохозяйственной биотехнологии, ул. Тимирязевская, 42, Москва, 127422 Россия *e-mail: vl.volkov@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2020 г. После доработки 27.12.2020 г. Принята к публикации 28.01.2021 г.

Проведено исследование кинетических характеристик, механизмов действия и закономерностей взаимосвязи антиоксидантной активности с молекулярным и надмолекулярным строением фуллерена C_{60} и некоторых его N-монозамещенных аминокислотных производных. Показано, что введение аминокислотного заместителя в молекулу фуллерена C_{60} приводит к повышению его ингибирующей эффективности при свободнорадикальном окислении водорастворимой мишени (флуоресцеина). При этом, механизм антиоксидантной активности аминокислотных производных производных фуллерена не связан с переносом атома водорода, отдачей электрона, либо катализом распада пероксидов. Продемонстрировано, что строение аминокислотного заместителя не оказывает влияния на антирадикальные свойства, которые детерминируются, таким образом, только эффективной суммарной площадью поверхности наночастиц производных фуллерена C_{60} и возрастают с уменьшением их размера. Эту поверхность можно охарактеризовать как наностенки, на которых происходит гибель радикальной активности и, соответственно, размеров образуемых ими наночастиц. Полученные результаты имеют важное значение для понимания закономерностей биологической активности данной группы соединений.

Ключевые слова: наночастицы, фуллерен С₆₀, антиоксидантная активность, антиоксиданты, липосомы **DOI:** 10.31857/S0453881121030096

ВВЕДЕНИЕ

Свободнорадикальные процессы являются неотъемлемой частью метаболизма всех живых систем. С одной стороны, избыточное образование свободных радикалов ведет к повреждению клеточных структур и может приводить к развитию большого числа различных заболеваний. С другой стороны, свободные радикалы, генерируемые фагоцитирующими клетками, — это существенный фактор неспецифической иммунной защиты. Кроме того, свободно-радикальные процессы участвуют в регуляции многих важных биологических процессов, включая пролиферацию и апоптоз клеток [1].

Особый интерес представляет изучение антирадикальных свойств различных наноматериа-

Сокращения и обозначения: ААРН – 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорид; ET-PT – последовательный перенос электрона и протона (electron transfer-proton transfer); SPLET – последовательное депротонирование – перенос электрона (sequential proton loss-electron transfer); AOA – антиоксидантная активность; АПФ – аминокислотные производные фуллерена; ДК – диеновые конъюгаты; ДФПГ – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил; ОАА – относительная антирадикальная активность; АОА – антиоксидантная активность; ПОЛ – перекисное окисление липидов; СОД – супероксидисмутаза; ФХ – фосфатидилхолин; ЭПР – электронный парамагнитный резонанс.

лов, в том числе и наноструктур на основе углерода, к числу которых относится фуллерен С₆₀. Было отмечено [2, 3], что антирадикальные свойства фуллерена С₆₀ влияют на кинетику радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата вплоть до полного ее подавления. В [4] описаны кинетика и стехиометрия реакции фуллерена С₇₀ с озоном. Помимо этого, в современной научной литературе имеется множество работ, в которых продемонстрированы уникальные свойства фуллеренов С₆₀ и различных их производных при взаимодействии с живыми организмами. В [5] было показано, что производные фуллерена с такими аминокислотами, как пролин, ٤-аминокапроновая кислота, аргинин, проявляют мембранотропную активность и проникают сквозь мембраны клеток в ионизированной форме, тем самым вызывая их деполяризацию. Методом иммунофлуоресцентной микроскопии на примере карбоксилированного фуллерена C₆₁(CO₂H)₂ было обнаручто водорастворимые производные жено. фуллерена С₆₀ способны проникать через мембранный слой клетки, а также то, что вышеуказанное соединение преимущественно локализуется в мембранной и богатой митохондриями фракциях клетки [6]. Поскольку митохондрии являются основными первичными источниками свободных радикалов, полученные в [6] результаты в совокупности с данными об антирадикальных свойствах производных фуллерена С₆₀, благодаря которым эти молекулы часто называют "радикальными губками" [7], указывают на то, что основу их биологических эффектов составляет способность участвовать в регуляции окислительного стресса.

В связи с вышесказанным актуален вопрос подробного изучения ингибирующего действия фуллерена С₆₀ и его производных по отношению к различным свободным радикалами и выявление корреляций химического строения фуллереновых соединений с их антирадикальной активностью. На предмет активности по отношению к супероксидному радикалу первыми были исследованы фуллеренолы [8] и гексасульфобутилфуллерены [9]. Супероксидный анион-радикал в этих исследованиях генерировали системой ксантин/ксантиоксидаза, о расходовании супероксидного радикала судили по интенсивности хемилюминесценции люцигенина. Было установлено, что гексасульфобутилфуллерены обладают высокой активностью по отношению к супероксидному радикалу и ингибируют 60 и 96% свободных радикалов при концентрациях 50 и 100 мкМ соответственно, в то время как фуллеренолы ингибируют только 59 и 70% при концентрациях 50 и 100 мкМ соответственно. Был сделан вывод о том, что производные с меньшим количеством заместителей обладают более высокой активностью, поскольку в таком случае система сопряженных π -электронов сохраняется. Также авторами [8] продемонстрировано, что присутствие фуллеренола в диапазоне концентраций 0—47 мкМ в системе кстантин/ксантиноксидаза не влияет на активность фермента, что исключает двойственность толкования исследований с использованием данной системы.

Введение заместителя из группы органических кислот значительно повышало антирадикальную активность фуллерена в неполярной среде (модельная система инициированного окисления этилбензола) [10].

Примерно в это же время были исследованы антиоксидантные свойства аддуктов фуллерена с малоновой кислотой. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием системы ксантин/ксантиноксидаза в качестве источника супероксидного радикала и 5,5-диметил-1-пирролин-N-оксида в качестве спиновой ловушки было показано, что триаддукты фуллерена с малоновой кислотой способны полностью ингибировать супероксидные анион-радикалы [11].

Теоретическим методом компьютерного моделирования был предположен механизм ингибирования супероксидного радикала производным фуллерена C₆₀ с тремя остатками малоновой кислоты [12]. Согласно этой модели, реакция происходит в несколько стадий:

 О₂⁻ переносит неспаренный электрон на ядро фуллерена с образованием О₂ и анион-радикала производного фуллерена;

2) происходит перенос электрона с анион-радикала производного фуллерена на второй O_2^- с последующим переносом на него протона H⁺ с образованием ^-OOH ;

3) перенос следующего протона водорода H^+ на ⁻ООН приводит к образованию перекиси водорода H_2O_2 .

Однако факт подобных каталитических свойств малонового производного фуллерена экспериментальных подтверждений не имеет.

Методом ЭПР с использованием спиновой ловушки ¹³С было показано присоединение бензильных радикалов в среде толуола к молекуле фуллерена C_{60} [13]. Обнаружено существование как минимум двух промежуточных радикальных аддуктов при присоединении 3 бензильных радикалов ($R_3C_{60}^{\bullet}$) и 5 бензильных радикалов ($R_5C_{60}^{\bullet}$), стабильных при 50°С. Предположено, что максимально к 1 молекуле фуллерена может присоединиться до 15 бензильных радикалов. Также массспектрометрическими методами найдено, что 1 молекула фуллерена может присоединять до 34 метильных групп.

Методом импульсного радиолиза показано эффективное связывание различными карбоксилированными фуллеренами сольватированного электрона, гидроксильного радикала, синглетного кислорода. При взаимодействии с сольватированным электроном карбоксилированные производные фуллерена, по предположению авторов, образуют моноанион-радикал [14].

Относительно связывания гидроксильного радикала 'ОН гидроксилированными производными фуллерена предлагаемые механизмы делятся на два типа: 1) 'ОН захватывает Н от гидроксильной группы с образованием эфирной связи на поверхности фуллеренового ядра; 2) 'ОН присоединяется к двойной связи фуллеренового ядра [15].

Ингибирующее действие гидроксифуллерена на нитроксильный радикал NO[•] продемонстрированно как в химической, так и в биологической системах [16]. В последнем случае введение гидроксифуллерена мышам, которым предварительно вводили источник NO[•] радикала (нитропруссид натрия), предотвращало снижение активности ферментов: супероксиддисмутазы (СОД), каталазы, глутатион-s-трансферазы и глутатионпероксидазы.

Резюмируя имеющиеся данные о механизмах ингибирующего действия фуллерена и его производных в отношении свободных радикалов, можно сделать вывод о том, что исследования антиоксидантных свойств проводились в отношении ограниченного числа структур, при этом взаимосвязь химического строения и антирадикальной активности малоизучена. Выдвигаемые механизмы действия в большинстве случаев носят предположительный характер. Активность фуллерена и его производных в отношении такой биологически важной активной формы кислорода, как перекись водорода, также не рассматривалась в научных публикациях. Все это указывает на то, что исследование механизма действия различных производных фуллерена является актуальной научной задачей.

С точки зрения применения в качестве регуляторов свободно-радикальных процессов представляет интерес изучение конъюгатов фуллерена с молекулами, участвующими в метаболизме биологических систем, в частности, протеиногенными аминокислотами [17], а также аминокислотами, которые являются нейромедиаторами и/или обладают иной биологической активностью. Токсичность фуллерена С₆₀ и его производных давно вызывает споры. С одной стороны, имеются сведения, что в присутствии света фуллерен С₆₀ оказывает токсическое действие на биологические объекты [18]. С другой стороны, существует большое количество подтверждений тому, что введение даже высоких доз фуллерена С₆₀ не влияет негативно на жизнедеятельность живых организмов. Так, введение мышам фуллерена в дозе 2.5 г/кг не приводило к гибели и изменениям в поведении животных [19]. Парентеральное введение мышам N-моногидрофуллеренил-L-серина в дозировке 80 мкг/кг не влияло на поведение и жизнеспособность мышей [20].

Известно, что фуллерен и его производные в водных растворах находится в виде коллоидного раствора наночастиц [21, 22], их физико-химические свойства определяются как строением молекул, так и размером наночастиц [23, 24].

В настоящей работе проведено исследование механизмов антиоксидантного действия и корреляций строения с антирадикальной активностью N-моноаминокислотных производных фуллерена C₆₀ на основании анализа их поведения в различных модельных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение водной дисперсии фуллерена С₆₀

Водная дисперсия фуллерена C_{60} была приготовлена в соответствии с методикой [25] путем получения насыщенного раствора в толуоле, к которому приливали воду и обрабатывали в темноте в ультразвуковой ванне (42 кГц, 50 Вт) в течение нескольких часов с перерывами на охлаждение.

Синтез аминокислотных производных фуллерена (АПФ)

Соединения: N-(моногидрофуллеренил)-Lаланина калиевая соль (H– C_{60} –L-Ala–OK), N-(моногидрофуллеренил)-D-аланина калиевая соль (H– C_{60} –D-Ala–OK), N-(моногидрофуллеренил)-L-валина калиевая соль (H– C_{60} –L-Val– OK), N-(моногидрофуллеренил)-D-валина калиевая соль (H– C_{60} –D-Val–OK), N-(моногидрофуллеренил)-L-аспарагиновой кислоты дикалиевая соль (H– C_{60} –L-Asp–(OK)₂), N-(моногидрофуллеренил)-D-аспарагиновой кислоты дикалиевая соль (H–C₆₀–D-Asp–(OK)₂), N-(моногидрофуллеренил)- ε -аминокапроновой кислоты калиевая соль (H–C₆₀– ε -ACA–OK) получены в результате одностадийного синтеза, путем непосредственного присоединения аминокислотного остатка к фуллереновому ядру по методике [26].

Флуориметрия

Кинетические кривые изменения интенсивности флуоресценции флуоресцеина во времени измеряли на спектрофлуориметре FluoroLog 3.21 ("HORIBA Scientific", США) с использованием термостатируемого при $37 \pm 0.2^{\circ}$ С кюветного отделения. Наблюдаемую флуоресценцию детектировали на длине волны 515 нм при длине волны возбуждающего света 491 нм. Температуру образца поддерживали при помощи жидкостного термостата 12108-15 ("Cole-Parmer", США).

Определение относительной антиоксидантной активности проводили по методике, представленной в [27].

Растворы флуоресцеина и ААРН (2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорида) готовили в фосфатном буфере (75 мМ, рН 7.4), а затем инкубировали в течение 10 мин при 37°С. В кювете флуориметра сначала смешивали растворы флуоресцеина и исследуемого образца; раствор ААРН вводили последним и немедленно начинали запись кинетической кривой изменения интенсивности флуоресценции. Конечные концентрации компонентов смеси в кювете составляли: 9.6 мМ (ААРН), 10⁻⁸ М (флуоресцеин), 2.5 × 10⁻⁶ М (исследуемый раствор). Фосфатный буфер (75 мМ) использовали для холостого опыта, тролокс (6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновую кислоту) в концентрации $1.2 \times 10^{-6} \text{ M} - \text{ в}$ качестве препарата сравнения. Значение величины, характеризующей относительную антирадикальную активность (ОАА), рассчитывали как отношение разностей площадей под кривыми тушения флуоресценции соответственно для исследуемого образца (S_{ofp}) и для тролокса (S_{TD}) с учетом холостого опыта ("бланка", то есть без добавления антиоксидантов (S_{6n}), а также концентраций тролокса (Стр) и исследуемых образцов (C_{obp}) :

$$OAA = \frac{(S_{obp} - S_{bn})}{(S_{rp} - S_{bn})} \frac{C_{rp}}{C_{obp}}.$$
(1)

Вольтамперометрия

Амперометрическая установка ЦветЯуза-01-АА (НПО "Химавтоматика", Россия) представляет собой электрохимическую ячейку со стеклоуглеродным анодом и катодом из нержавеющей стали, к которым может быть приложена разность потенциалов в диапазоне от 0.1 до 2.0 В [28]. Анализируемую пробу с помощью шестиходового крана-дозатора с объемом петли 20 мкл вводили в поток элюента (дистиллированная вода), прокачиваемый насосом через электрохимическую ячейку со скоростью 1.2 мл/мин. При прохождении пробы через ячейку регистрировали ток (нА) электрохимического окисления, развертку которого во времени (с) выводилия на монитор компьютера и определяли площадь для исследуемых образцов S(HAc). На основе данных, полученных при разном анодном потенциале, строили зависимость значений S от приложенного напряжения и находили потенциал ионизации исследуемого вещества.

Модельная реакция с ДФПГ-радикалом

Для оценки антиоксидантной активности по механизму, связанному с отдачей атома водорода, наблюдали за реакцией исследуемых соединений со стабильным хромоген-радикалом 2,2-дифенил-1-прикрилгидразилом (ДФПГ) [29].

В раствор ДФПГ, смешанный с водой в соотношении 1 : 1, добавляли различные объемы исследуемого образца таким образом, чтобы суммарный объем реакционной системы составлял 3.6 мл. Изменение оптической плотности регистрировали при длине волны 517 нм (максимум поглощения видимой области спектра ДФПГ) на спектрофотометре ПЭ 5400ВИ (ООО "ЭКРОС-ХИМ" Россия).

Потенциометрическое исследование кинетики разложения пероксида водорода

В ячейку объемом 5 мл, заполненную 1.6×10^{-5} M раствором исследуемого образца в фосфатном буферном растворе (0.05 М KH₂PO₄/K₂HPO₄, 0.1 М KCl, pH 6.0), при постоянном перемешивании помещали трехэлектродную планарную печатную систему, состоящую из электрода сравнения, вспомогательного электрода и рабочего электрода, модифицированного берлинской лазурью и гексацианоферратом никеля по методике [30]. Измерения проводили при рабочем потенциале 0 В относительно встроенного электрода сравнения. В течение 5–7 мин фиксировали значение фонового тока до выхода его на постоянный уровень, после чего инжектировали пероксид водорода до конечной концентрации в ячейке 5 × 10^{-5} M и



Рис. 1. Корреляционная зависимость между величиной ОАА и размерами наночастиц аминокислотных производных фуллерена C₆₀: C₆₀ (*1*); H–C₆₀–L-Ala–OK (*2*); H–C₆₀–D-Ala–OK, синтез 1 (*3*); H–C₆₀–D-Ala–OK, синтез 2 (*3*); H–C₆₀–L-Val–OK (*4*); H–C₆₀–D-Val–OK (*5*); H–C₆₀–L-Asp–(OK)₂ (*6*); H–C₆₀–D-Asp–(OK)₂ (*7*). Значение коэффициента парной корреляции Пирсона $r_{xy} = -0.981$.

регистрировали изменение его концентрации по падению потенциала на электроде.

липосом провели также с добавлением от 0.5 до 2 мкл тролокса с концентрацией 0.5 мМ.

Инициированное окисление липосом

Липосомы на основе фосфатидилхолина (ФХ) служат моделями для изучения биохимических процессов в биомембранах, в частности перекисного окисления липидов (ПОЛ), и регулирования окисления различными субстанциями. Для приготовления липосом применяли суспензию соевого ФХ марки Р 3644 ("Sigma") в фосфатном буфере (рН 7.4, ионная сила 1 мМ). Липосомы ФХ готовили согласно методике [31] с концентрацией ФХ 1 мг/мл. Для инициирования окисления липосом использовали водорастворимый азоинициатор (ААРН, "Fluka", Германия) с конечной концентрацией в растворе липосом 0.33 мМ. Окисление липосом с концентрацией 0.1 мг/мл проводили в кварцевых кюветах, термостатированных при физиологической (37°С) температуре, на спектрофотометре ("Perkin Elmer", Германия). Кинетику образования продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) – диеновых конъюгатов (ДК) – регистрировали во времени на длине волны максимума поглощения ДК 234 нм. Для исследования ингибирующего действия N-моногидрофуллеренил-D-аланина в раствор липосом перед окислением вводили разные объемы (30-80 мкл) раствора данного аминокислотного производного с концентрацией 4.81 × 10⁻⁴ М. Для сравнения с действием тролокса окисление

Статистическая обработка данных

Статистическую обработку результатов экспериментов осуществляли с использованием компьютерных программ Microsoft® Office Excel и OriginPro 8.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [32] были представлены результаты скринингового исследования относительной антирадикальной активности (ОАА) фуллерена С₆₀ и 6-ти его аминокислотных производных методом флуоресцентного наблюдения ингибирования свободнорадикальной деструкции флуоресцирующей молекулы-мишени. Из рис. 1 видно, что введение аминокислотного заместителя приводит к существенному увеличению антирадикальной активности соединений, образующих в водной фазе агрегаты аналогичного размера. При этом нахождение аминокислотных производных фуллерена с разным строением заместителя на одной линии регрессии говорит о том, что строение аминокислотного заместителя не оказывает существенного влияния на антирадикальную активность соединений. Дальнейшие исследования показали, что корреляционная зависимость, представленная на рис. 1, выполняется и тогда, когда в результате синтеза одного и того же соединения получились наночастицы, имеющие иной



Рис. 2. Увеличение оптической плотности (*D*) диеновых конъюгатов (ДК) при индуцированном ААРН (0.33 мМ) окислении ФХ липосом (0.1 мг/мл) в холостом опыте (*1*); при добавлении тролокса в концентрации 0.17 мкМ (*2*); при добавлении H–C60–D-Ala–OK (синтез 2) в концентрации 4.81 мкМ (*3*).

средний размер. В этом случае соответствующая ему точка ложится на ту же линию регрессии. Таким образом, N-моногидрофуллеренил-D-аланин 2-го синтеза, имеющий размер наночастиц аналогичный таковому для N-моногидрофуллеренил-L-валина, совпадает с этим соединением и по величине антирадикальной активности.

Выявленная корреляционная зависимость между величиной относительной антирадикальной активности (ОАА) и размером наночастиц аминокислотных производных фулерена (АПФ) обусловлена, по-видимому, стерическим фактором: при увеличении размеров наночастиц возрастает, пропорционально кубу их радиуса, число молекул, изолированных от радикалов, находящихся в реакционной среде, что и приводит к снижению эффективных величин ОАА.

Для моделирования защитного воздействия на биомембраны было проведено исследование ингибирующего действия производных фуллерена на инициированное окисление ФХ в липосомной модельной системе. Для этого был использован N-(моногидрофуллеренил)-D-аланин синтеза 2 (рис. 2).

В сложных гетерогенных системах, моделирующих биологические мембраны (ФХ липосомы), исследуемые соединения проявляют дозозависимую ингибирующую активность, снижая скорость образования ДК при окислении ФХ липосом, инициируемом ААРН.

Значение протективного эффекта производного D-аланина (синтеза 2) в липосомной модели, рассчитанное по площадям над кривой окисления ФХ (2) аналогично методу, примененному в случае с гомогенной флуоресцентной системой, оказалось равным 0.03 по тролоксу, что в 9 раз ниже, чем значение, полученное при ингибировании окисления флуоресцеина. Данное явление, по-видимому, связано с повышенным сродством наночастиц замещенного аминокислотой фуллерена к водной среде:

$$AOA = \frac{\left(S_{o6p}^{H} - S_{6\pi}^{H}\right)}{\left(S_{rp}^{H} - S_{6\pi}^{H}\right)} \frac{C_{rp}}{C_{o6p}},$$
(2)

где АОА – антиоксидантная активность в модельной системе окисления фосфатидилхолиновых липосом; $S_{ofp}^{\rm H}$, $S_{fn}^{\rm H}$, $S_{rp}^{\rm H}$ – площади над кривыми окисления образца, в отсутствие образца и в присутствии тролокса соответственно, рассчитанные до горизонтальной асимптоты, проведенной на уровне выхода кривой окисления на плато; $C_{\rm тр}$ и $C_{\rm ofp}$ – концентрации тролокса и образца соответственно.

Следует обратить внимание на разный характер кинетических кривых окисления ФХ липосом в присутствии тролокса и исследуемого образца. Кривые окисления в опытах с тролоксом имеют s-образный характер, что свидетельствует о его быстром полном расходовании, сопровождающимся почти полным ингибированием окисления, и последующем неингибированном окислении липидных мембран. При этом, форма кривых окисления в экспериментах с производными фуллерена свидетельствует о частичном снижении интенсивности окислительных процессов на протяжении всего эксперимента при незначительном изменении ингибирующего действия тестируемого соединения. Таким образом, производные фуллерена действуют как ингибиторы в течение гораздо более длительного времени. По-



Рис. 3. Зависимость прироста времени превращения ¼ исходного окисляемого соединения относительно контрольного опыта $(t_{1/4_{ofp}} - t_{1/4_{ofp}})$ от концентрации H–C₆₀–D-Ala–OK в реакционной среде: а – окисление флуоресцеина; б – окисление ФХ липосом.

добный характер ингибирования свободнорадикального окисления, с точки зрения получения оптимальных биологических эффектов в виде защиты живых организмов от окислительного стресса, является более предпочтительным, поскольку свободные радикалы в живых системах играют не только негативную роль, но и являются участниками ряда нормальных биологических процессов.

Линейный характер зависимости прироста времени ¼ превращения окисляемого соединения относительно контрольного опыта от концентрации производного фуллерена (рис. 3) говорит о том, что разбавление не влияет на величины ОАА и АОА, а, следовательно, и на константы скорости взаимодействия моноаминокислотных производных фуллерена с радикалами. То, что антирадикальная активность исследуемых соединений находится в отрицательной линейной зависимости от размеров образуемых ими агрегатов, приводит, в свою очередь, вопреки некоторым литературным данным [33], к выводу, что разбавление раствора не вызывает и изменения размерных характеристик наночастиц, образуемых производными фуллерена.

Спрямление убывающих экспонент окисления флуоресцеина в отсутствие и в присутствии ингибитора в полулогарифмических координатах указывает на то, что в выбранных условиях проведения эксперимента процесс протекает по псевдопервому порядку (рис. 4). Это согласуется и с результатами других наших экспериментов, показавших независимость времени полупревращения флуоресцеина от его начальной концентрации в диапазоне от 10^{-8} до 5 × 10^{-8} М при фикси-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

рованной концентрации ААРН 9.6 мМ, а также с теоретическими предположениями, поскольку вследствие невысокой ($1.3 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ [34]) константы скорости распада инициатора за время реакции его количество существенно не меняется, и, таким образом, в реакционной системе концентрация радикалов находится в квазистационарном равновесном состоянии.

Общее кинетическое уравнение реакции псевдопервого порядка при флуориметрическом наблюдении расходования исходного компонента имеет вид:

$$I = I_0 e^{-k't},\tag{3}$$

$$k' = \frac{\ln 4}{t_{\frac{1}{4}}} = k_{\rm Fl} C_{\rm R}, \qquad (4)$$

где I_0 и I — начальная и текущая интенсивность флуоресценции флуоресцеина, k' — константа скорости реакции псевдопервого порядка, $k_{\rm Fl}$ бимолекулярная константа скорости взаимодействия флуоресцеина с радикалами, $C_{\rm R}$ — концентрация свободных радикалов в системе.

На основании формулы (4) получаем:

$$t_{\frac{1}{4}} - t_{\frac{1}{4}_{6\pi}} = \ln 4 \frac{k' - k'_{6\pi}}{k' k'_{6\pi}}.$$
 (5)

Интегрируя площади под кинетическими кривыми, выводим взаимосвязь между приростом времени ¼ превращения флуоресцеина относительно контрольного опыта и ОАА:



Рис. 4. Кинетические кривые уменьшения интенсивности флуоресценции флуоресцеина (I) в результате его деградации при взаимодействии с радикалами, образующимися при распаде ААРН (а), и их полулогарифмические анаморфозы (б) в холостом опыте (I) и в присутствии $H-C_{60}$ —D-Ala—OK в количестве 2.89 (2); 6.27 (3) и 9.41 мкМ (4). Начальные концентрации растворов флуоресцеина и ААРН составляют соответственно 0.01 мкМ и 9.6 мМ.

$$S = I_0 \int_0^{t \to \infty} e^{-k't} \mathrm{d}t = \frac{I_0}{k'},\tag{6}$$

$$S_{\text{obp}} - S_{\text{bn}} = I_0 \frac{k' - k'_0}{k' k'_0} = I_0 \frac{t_{\gamma_4} - t_{\gamma_{40}}}{\ln 4}, \tag{7}$$

$$S_{tr} - S_{\rm dar} = I_0 t_{\rm uhg}, \qquad (8)$$

где $t_{\rm инд}$ — период индукции для тролокса, k_0 — константа скорости реакции псевдопервого порядка в контрольном опыте (без добавления антиоксидантов).



Рис. 5. Зависимость площади под кривой тока (*S*) от величины анодного потенциала (*U*): $H-C_{60}-D-Ala-OK$ (*I*); $H-C_{60}-D-Asp-(OK)_2$ (*2*); $H-C_{60}-\epsilon-ACA-OK$ (*3*).

Учитывая, что

$$W_i = \frac{C_{\rm Tp}}{t_{\rm mut}},\tag{9}$$

где W_i – скорость зарождения радикалов в системе, подставляя (7) и (8) в (1), получаем:

$$OAA = \frac{t_{\gamma_{406p}} - t_{\gamma_{46\pi}}}{\ln 4} \frac{W_i}{C_{AO}},$$
 (10)

где $C_{\rm AO}$ — концентрация антиоксиданта в системе.

Таким образом, линейная связь между $t_{\mu_{4ofp}} - t_{\mu_{4off}}$ и C_{AO} (рис. 3а) свидетельствует о неизменности величины ОАА при изменении концентрации производного фуллерена в растворе в исследованном диапазоне.

Исследование электронодонорной способности АПФ проводили амперометрическим методом, регистрируя площадь под кривой тока S при увеличении разности потенциалов между электродами U[30]. Как видно из рис. 5, значительное электрохимическое окисление моноаминокислотных производных начинается при значении анодного потенциала более 1.2 В.

Такие высокоактивные антиоксиданты, как флавоноиды, начинают отдавать электроны уже при значениях анодного потенциала 0.4-0.6 В [35]. Известно, что флавоноиды могут проявлять антиоксидантную активность как по радикальному механизму (HAT – hydrogen atom transfer), так и по ионным механизмам, основанным на электронном переносе (SPLET – sequential proton loss-electron transfer и ET-PT – electron transfer– proton transfer) [36]. Исходя из полученных для

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021



Рис. 6. Потенциограмма, полученная при добавлении 50 мкл H_2O_2 к 4.95 мл фосфатного буфера (pH 6.0), содержащего 16 мкМ H–C₆₀–D-Ala–OK.

производных фуллерена C_{60} вольтамперограмм (рис. 5), можно сделать вывод, что эти соединения не проявляют антирадикальной активности по механизму, связанному с переносом электрона, из-за высокого значения потенциала окисления. Различные величины тангенса угла наклона обусловлены изменением отклика электрода в различные даты эксперимента.

Наблюдение за оптической плотностью раствора стабильного хромоген-радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила при добавлении в реакционную систему $H-C_{60}$ -D-Ala-OK и $H-C_{60}$ - ϵ -ACA-OK показало отсутствие их активности в отношении этого радикала. Стабильный экранированный радикал ДФПГ взаимодействует только с антиоксидантами, способными легко отдавать атом водорода. Таким образом, аминокислотные производные фуллерена активности по указанному выше механизму НАТ не проявляют.

Антипероксидную активность (способность разрушать пероксидные соединения по различным механизмам) производного D-аланина исследовали, добавляя его в буферную систему, содержащую пероксид водорода, концентрация которого контролировалась потенциометрически. Из рис. 6 видно, что после момента смешивания компонентов реакционной системы (вертикальный участок кривой) измеряемое значение потенциала, пропорциональное концентрации пероксида водорода, не менялось в течение всего времени эксперимента. Таким образом, исследуемое производное фуллерена не является катализатором распада пероксидов и, следовательно, не может способствовать разветвлению цепных ре-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

акций перекисного окисления или, наоборот, предотвращать его.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные, полученные методами вольтамперометрии, потенциометрии и ДФПГ-анализа, указывают на то. что антиоксилантный механизм действия аминокислотных производных фуллерена не связан с отдачей электрона либо переносом атома водорода, и что данные соединения не являются катализаторами распада пероксидов. В тоже время, линейный характер связи антирадикальных свойств, которые N-монозамещенные аминокислотные производные фуллерена демонстрируют во флуоресцентной модели, с размерами наночастиц, образуемых ими в водных растворах, позволяет сделать вывод о том, что основной фактор, определяющий их антиоксидантную активность, - это суммарная площадь поверхности наночастиц. Введение N-аминокислотного заместителя значительно повышает ингибирующую эффективность соединений в отношении окисления водорастворимой мишени (флуоресцеина).

Строение аминокислотного заместителя существенного воздействия на антирадикальную активность наночастиц не оказывает, что подтверждается как при сопоставлении ОАА соединений с разными заместителями, так и при сопоставлении ОАА одного соединения из разных синтезов, в ходе которых сформировались агрегаты с разным средним размером. Линейный характер зависимости ингибирующего действия наночастиц от концентрации, как во флуоресцентной, так и в липосомной модели указывает на то, что изменение концентрации не приводит к изменению размерных характеристик наночастиц. Фуллерен и его производные являются электрондефицитными молекулами, обладающими системой сопряженных двойных связей. Очевидно, что именно доступность π -связей атомов определяет возможность реакций радикального присоединений для наночастиц аминокислотных производных фуллерена. Активную поверхность таких наночастиц можно охарактеризовать как наностенки, на которых происходит гибель свободных радикалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- 1. *Кондакова И.В.* / Автореферат дис. ... докт. мед. наук. Томск, 2005.
- 2. Юмагулова Р.Х., Медведева Н.А., Кузнецов С.И., Крайкин В.А., Колесов С.В. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 1. С. 67.
- Юмагулова Р.Х., Кузнецов С.И., Диниахметова Д.Р., Фризен А.К., Крайкин В.А., Колесов С.В. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 383.
- Разумовский С.Д., Булгаков Р.Г., Пономарева Ю.Г., Будтов В.П. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 353.
- 5. Андреев И.М., Романова В.С., Петрухина А.О., Андреев С.М. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. Вып. 4. С. 658.
- Foley S., Growley C., Smaihi M., Bonfils C., Erlanger B.F., Seta P., Larroque C. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2002. V. 294. P. 116.
- Beuerle F., Lebovitz R., Hirsch A. / Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Carbon Materials: Chemistry and Physics. Eds. Cataldo F., Da Ros T. Springer, Dordrecht, 2008. V. 1. P. 51. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6845-4 3
- 8. *Chiang L.Y., Lu F.-J., Lin J.-T.* // Chem. Commun. 1995. № 12. P. 1283.
- Chi Y., Bhonsle J.B., Canteenwala T., Huang J-P., Shiea J., Chen B-J., Chiang L.Y. // Chem. Lett. 1998. V. 27. № 5. P. 465.
- Якупова Л.Р., Сахаутдинов И.М., Маликова Р.Н., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 25.
- Dugan L.L., Turetsky D.M., Du C., Lobner D., Wheeler M., Almli C.R., Shen C.K.-F., Luh R.-Y., Choi D.W., Lin T.-S. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1997. V. 94. № 17. P. 9434.
- Osuna S., Swart M., Solà M. // Chem. Eur. J. 2010.
 V. 16. № 10. P. 3207. https://doi.org/10.1002/chem.200902728
- 13. Krustic P.J., Wasserman E., Keizer P.N., Morton J.R., Preston K.F. // Science. 1991. V. 254. № 5035. P. 1183.
- Bensasson R.V., Brettreich M., Frederiksen J., Göttinger H., Hirsch A., Land E.J., Leach S., McGarvey D.J., Schönberger H. // Free Radic. Biol. Med. 2000. V. 29. № 1. P. 26.
- Wang Z., Wang S., Lu Z., Gao X. // J. Clust. Sci. 2015. V. 26. P. 375.
- Mirkov S. M., Djordjevic A. N., Andric N. L., Andric S.A., Kostic T.S., Bogdanovic M.B., Vojinovic-Miloradov M.B., Kovacevic R.Z. // Nitric Oxide. 2004. V. 11. № 2. P. 201.

https://doi.org/10.1016/j.niox.2004.08.003

 Sun T., Xu Z. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2006. V. 16. № 14. P. 3731.

- Пиотровский Л.Б., Еропкин М.Ю., Еропкина Е.М., Думпис М.А., Кисилев О.И. // Психофармокология и биологическая наркология. 2007. Т. 7. № 2. С. 1548.
- 19. Moussa F., Trivin F., Ceolin R., Hadchouel M., Sizaret P.Y., Greugny V., Fabre C., Rassat A., Szwarc H. // Fullerene Sci. Technol. 1996. V. 4. № 1. P. 21.
- 20. Андреев С.М., Бабахин А.А., Петрухина А.О., Романова В.С., Петров Р.В. // Докл. АН. 2000. Т. 370. № 2. С. 261.
- Бобылев А.Г., Пеньков Н.В., Трошин П.А., Гудков С.В. // Биофизика. 2015. Т. 60. № 1. С. 38.
- 22. Андреев С.М., Пургина Д.Д., Башкатова Е.Н., Гаршев А.В., Маерле А.В., Хаитов М.Р. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 7-8. С. 24.
- Burgess S., Vishnyakov A., Tsovko C., Neimark A.V. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. № 17. P. 4872. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b01696
- 24. Park S., Xie Y., Weaver M.J. // Langmuir. 2002. V. 18. № 15. P. 5792. https://doi.org/10.1021/la0200459
- Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M., Shelkovsky V.S., Vashchenko L.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. № 12. P. 1281.
- Романова В.С., Цыряпкин В.А., Ляховецкий Ю.А. Парнес З.Н., Вольпин М.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. Т. 43. № 6. С. 1151.
- Ou B., Hampsch-Woodill M., Prior R.L. // J. Agric. Food Chem. 2001. V. 49. № 10. P. 4619. https://doi.org/10.1021/jf0105860
- 28. Яшин А.Я. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 2. С.130.
- 29. Bondet W., Brand-Williams W., Berset C. // Lebensm.-Wiss u.-Technol. 1997. V. 30. № 6. P. 609.
- 30. *Karpova E.V., Karyakina E.E., Karyakin A.A.* // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 5. P. 3056.
- 31. *Сажина Н.Н., Антипова А. С., Семенова М.Г., Пальмина Н.П. //* Биоорг. химия. 2019. Т. 45. № 2. С. 34.
- Волков В.А., Ямскова О.В., Шепель Н.Э., Романова В.С., Курилов Д.В., Трегубов А.В., Вышиванная О.В., Воронков М.В., Ямсков И.А., Мисин В.М., Зубарева Н.Д., Кустов Л.М. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1674.
- ЗЗ. Тимофеева Г.И., Романова В.С., Лопанова Л.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. Т. 45. № 4. С. 879.
- 34. Niki E. // Methods in enzymology. 1990. V.186. P. 100.
- 35. *Яшин А.Я.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 3. С. 419.
- 36. Ján Rimarčík, Vladimír Lukeš, Erik Klein, Michal Ilčin // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2010. V. 952. № 1–3. P. 25.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021
The Mechanism of Antioxidant Action and Structure – Activity Relationship of N-Monosubstituted Fullerene C_{60} Amino Acid Derivatives

V. A. Volkov^{1, *}, M. V. Voronkov¹, N. N. Sazhina¹, D. V. Kurilov², D. V. Vokhmyanina³, O. V. Yamskova⁴, Yu. Ts. Martirosyan^{1, 5}, D. L. Atroshenko³, L. Yu. Martirosyan^{1, 5}, and V. S. Romanova⁴

¹Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygin str. 4, Moscow, 119334 Russia
 ²Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia
 ³Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, 1, Moscow, 119991 Russia

⁴Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov str. 28, Moscow, 119991 Russia
 ⁵All-Russian Research Institute of Agricultural Biotechnology, Timiryazevskaya str., 42, Moscow, 127422 Russia
 *e-mail: vl.volkov@mail.ru

The study of kinetic characteristics, mechanisms of action and regularities of the relationship of antioxidant activity with the molecular and supramolecular structure of fullerene C_{60} and some of its N-monosubstituted amino acid derivatives was carried out. It was shown that the introduction of an amino acid substituent into the C_{60} fullerene molecule leads to an increase in its antiradical activity during free radical oxidation of a water-soluble target (fluorescein). The mechanism of antioxidant activity of amino acid derivatives of fullerene is not associated with the transfer of a hydrogen atom, electron donation, or catalysis of peroxide decomposition. It has been demonstrated that the structure of the amino acid substituent does not affect the antioxidant properties, which, therefore are determined only by the effective total surface area of nanoparticles of fullerene C_{60} derivatives and increases linearly with decrease of average size of nanoparticles. A change in the concentration of the test compounds in solution does not lead to a change in their antiradical activity and, accordingly, in the size of the nanoparticles they form. The results obtained are important for understanding the regularities of the biological activity of this group of compounds.

Keywords: nanoparticles, fullerene C_{60} , antioxidant activity, antioxidants, liposomes

УДК 541.124:543.422.4:546.831-31

МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ in situ

© 2021 г. В. А. Матышак^а, О. Н. Сильченкова^{а, *}, А. Н. Ильичев^а, В. Н. Корчак^а

^aΦГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия *e-mail: son1108@yandex.ru Поступила в редакцию 15.07.2020 г. После доработки 20.10.2020 г. Принята к публикации 29.10.2020 г.

Комплексом физико-химических методов исследованы приготовленные методом Пекини медьсодержащие катализаторы на основе твердых растворов CeO_2-ZrO_2 . Установлено, что определяющий фактор в реакции превращения этанола – это прочность связи кислорода поверхности катализаторов, которая зависит от свойств кластеров нанесенного оксида меди и соотношения $CeO_2 \kappa ZrO_2$ в носителе. Основные поверхностные соединения, образующиеся в процессе превращения этанола на катализаторах – этоксигруппы, ацетатные, формиатные комплексы и продукты уплотнения. Ключевой стадией в образовании водорода является разложение формиатного комплекса. Его возникновение на поверхности катализаторов обусловлено конкуренцией за подходящий по свойствам кислород между реакциями образования ацетатных комплексов и формиатов.

Ключевые слова: этанол, водород, промежуточные соединения, молекулярная спектроскопия *in situ* **DOI:** 10.31857/S0453881121020088

введение

В настоящее время большое внимание уделяется процессам получения H_2 -содержащих газовых смесей из этанола, что связано с разработкой технологии топливных элементов, работающих на водороде. Водородсодержащие газовые смеси, в частности, можно получать путем каталитического разложения, парового и автотермического риформинга этанола [1–4].

Ранее нами [5] с помощью ИК-спектроскопии in situ был изучен процесс превращения этанола на 5%CuO/CeO₂. В условиях реакции на поверхности катализатора обнаружены этоксигруппы, ацетатный и формиатный комплексы [5–10] и продукты уплотнения (ПУ). В продуктах реакции зафиксированы ацетальдегид, ацетон, этилен, кротоновый альдегид, бутен, а также водород, СО и СО₂. Формирование тяжелых продуктов связано с разложением ПУ. Механизм образования водорода основан на превращении высокотемпературного формиатного поверхностного комплекса.

Аналогичное исследование в присутствии 5%CuO/ZrO₂[11] показало: на поверхности этого катализатора образуются те же поверхностные комплексы, что и на 5%СиО/СеО₂, кроме формиатных; в продуктах практически нет водорода и СО. Низкая скорость образования водорода на этом образце связана как раз с отсутствием на поверхности высокотемпературной формы формиатного комплекса. Результаты работ [5, 11] свидетельствуют, что применение катализаторов на основе смешанных церий-циркониевых носителей может быть перспективным. Целью настоящей работы было исследование возможности использовать в реакции превращения этанола положительные качества как CuO/CeO₂ - способность к образованию водорода в высокой концентрации, так и CuO/ZrO₂ – отсутствие CO в составе продуктов.

Сокращения и обозначения: ПУ – продукты уплотнения; РФА – рентгенофазовый анализ; ВЕТ (БЭТ) –метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ТПВ – температурно-программированное восстановление; ЭПР – электронный парамагнитный резонанс; ТПД – температурно-программированная десорбция; ЭСДО – электронная спектроскопия диффузного отражения; п. п. – полоса поглощения; *А* – оптическое поглощение; ОКР – область когерентного рассеяния; *S*_{VI} – площадь удельной поверхности.





Рис. 1. Зависимость объема ячейки от содержания катионов Zr^{4+} в твердых растворах $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ и 5%CuO/Ce_{1-x}Zr_xO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом Пекини [12] была приготовлена серия носителей на основе церий-циркониевых оксидных систем следующего состава:

CeO_2 ; $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$; $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$; $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$; ZrO_2 .

Метод Пекини обеспечивает однородное распределение катионов по нанодоменам и поверхности/объему, что важно для высокой подвижности кислорода и стойкости к зауглероживанию. Поскольку метод Пекини не позволяет получить однофазную систему ZrO_2 (образуется смесь тетрагональной и моноклинной фаз), в работе использовали ZrO_2 тетрагональной модификации [11]. В этом случае и CeO₂, и ZrO₂ относятся к одному и тому же классу флюоритоподобных структур.

На носители наносили 5% CuO из водного раствора нитрата меди методом пропитки с последующим высушиванием при 100°С и прокаливанием при 500°С на воздухе в течение 2 ч.

Сравнительное исследование приготовленных катализаторов проводили с учетом данных, полученных для 5% CuO/CeO₂ [5] и 5% CuO/ZrO₂ [11]. Удельную поверхность носителей и катализаторов измеряли методом БЭТ по тепловой десорбции азота. Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для детального исследования структуры носителей и медьсодержащих катализаторов на их основе.

Для характеристики состояния меди в образцах применяли температурно-программированное восстановление (ТПВ) водородом, ЭПР, ИКисследование адсорбции молекулы-зонда СО, термодесорбцию СО и СО₂, измерение электронных спектров диффузного отражения ЭСДО. Спектры порошковых образцов регистрировали на приборе Hitachi 330 ("Hitachi", Япония) при комнатной температуре.

Спектрокинетические измерения в условиях реакции превращения этанола проводили по методике, описанной в [13]. В качестве реагентов использовали газовую смесь этанола (7 об. %) в гелии. Экспериментальная установка для ИКопытов включала ИК-Фурье спектрометр IFS-45 ("Brucker", Германия), проточную обогреваемую кювету-реактор объемом 1 см³, блок подготовки газов и систему анализа продуктов и реагентов. Образец в виде таблетки массой 20-30 мг и площалью 2 см² помешали в кювету, которая одновременно служила каталитическим проточным реактором. Перед измерениями образец обрабатывали в потоке инертного газа Не при 400°С в течение 1 ч, охлаждали до необходимой температуры и включали поток реакционной смеси (30 мл/мин).

Методика нестационных спектрокинетических исследований заключалась в измерении концентрации поверхностных соединений методом ИКспектроскопии *in situ* в процессе установления стационарного режима протекания реакции превращения этанола или при исключении этанола из потока реакционной смеси (изотермическая десорбция).

Интенсивность полос поглощения (п. п.) измеряли в единицах оптического поглощения (*A*) в разностных спектрах, которые получали вычитанием из спектра образца в потоке реакционной смеси спектра того же образца в потоке инертного газа при той же температуре. Обычное число сканирований – 64, разрешение – 4 см⁻¹.

Изменение веса образца при протекании реакции превращения этанола на катализаторах и носителях изучали в термовесах SETSYS Evolution ("Setaram", Франция). Свежий образец (навеска 40 мг) предварительно обрабатывали в потоке He + + O_2 при температуре 400°С, затем охлаждали до 30°С. Этиловый спирт подавали через барботер, продуваемый потоком He со скоростью 14 мл/мин. Образец нагревали до 500°С со скоростью 10°С/мин. Продукты на выходе из реактора анализировали с помощью масс-спектрометра OmniStar GSD 301 ("Pfeiffer Vacuum", Германия).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Активная поверхность катализаторов

По данным РФА медьсодержащие катализаторы на основе смешанных оксидов представляют собой твердые растворы кубической структуры, объем ячейки которых линейно уменьшается при переходе от CeO₂ к ZrO₂ (рис. 1).

Исключение составляют данные для образца 5%CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. Величина объема ячейки находится несколько выше линейной зависимости. Причина этого будет обсуждена ниже.

Образец	<i>S</i> _{уд} , м²/г	Размер ОКР, Å	<i>Т</i> _{макс} пиков на профилях ТПВ, °С
5%CuO/CeO ₂	35	7.7	154; 196
5%CuO/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	19	11.0	166; 220
5%CuO/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	27	9.6	195; 368
5%CuO/Ce ₀ Zr _{0,8} O ₂	42	6.4	150; 175; 239
5%CuO/ZrO ₂ (T + M)	53	8	150; 180; 230

Таблица 1. Характеристики медьсодержащих образцов

Профиль ТПВ катализаторов водородом характеризуется, как правило, двухпиковой картиной, причем $T_{\text{макс}}$ пиков проходит через максимум для 5%CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ [14, 15]. Данные о величине удельной поверхности, размере области когерентного рассеяния (ОКР), положении пиков ТПВ медьсодержащих образцов приведены в табл. 1. Отметим наличие высокотемпературного пика ТПВ (360°С) для образца 5%CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂.

По данным ЭПР изолированные ионы Cu^{2+} в составе катализаторов практически не наблюдаются [16]. В спектрах ЭСДО образца 5%CuO/ZrO₂ обнаружены ионы Cu^{2+} [17] в составе высокодисперсных двумерных кластеров, в которых обменные взаимодействия пренебрежимо малы [18].

При изучении термодесорбции СО и СО₂ после адсорбции СО при комнатной температуре оказалось, что суммарное количество десорбированных молекул СО и СО₂ с единицы поверхности (м²) практически одинаково для всех медьсодержащих образцов (табл. 2). Полученные экспериментальные данные позволяют оценить количество ионов меди, доступных для адсорбции (эффективный размер кластеров CuO). Видно, что размер кластеров антибатен величине поверхности. Также можно отметить, что температура максимума десорбции и СО, и СО₂ возрастает по мере увеличении содержания ZrO₂ в составе катализатора.

В ИК-спектрах адсорбированных молекул СО наблюдаются полосы поглощения карбонильных (Cu^+-CO) и карбонатных комплексов (рис. 2). В табл. 3 приведены характеристики карбонильных комплексов. Частота п. п. карбонилов лля всех катализаторов практически одинакова. Исключение составляет образец CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ – частота полосы поглощения для него значительно сдвинута в сторону высоких значений. Количество карбонилов на единицу веса в ряду катализаторов при возрастании содержания ZrO₂ уменьшается, а температура их десорбции повышается. Полезную информацию об активной фазе дают карбонатные комплексы. Для образцов с большим содержанием СеО2 характерно образование моно- и бидентатных карбонатов с п. п. 1550, 1495 и 1320 см $^{-1}$, в то время как на образцах с высоким содержанием ZrO₂ преобладают мостиковые карбонатные структуры с п. п. 1620, 1345 см⁻¹ (рис. 2). Такие же результаты были получены для CuO/ СеО₂ и CuO/ZrO₂ [19, 20].

Отметим, что данные по термодесорбции СО (табл. 2) и полученные методом ИК-спектроскопии количественные показатели десорбции СО (табл. 3) хорошо совпадают. Различия для двух последних образцов ряда связано как раз с существованием на них мостиковых карбонатов, образующихся уже при комнатной температуре и разрушающихся при $T < 100^{\circ}$ С с выделением СО в газовую фазу [19, 20]. В профилях ТПД эти два источника СО (карбонилы и мостиковые карбонаты) неразличимы.

Полученный данные свидетельствуют о том, что, изменяя соотношение CeO_2 и ZrO_2 в носителе, возможно влиять на состояние активной фазы. Более подробно результаты этих исследований приведены в нашей работе [14].

	Десорбция СО		Д	есорбция CO ₂	$N(CO + CO) > 10^{-18}$	$N(C_{\rm H}O)/$
Образец	$T_{\text{макс}}, ^{\circ}\text{C}$	$N(CO) \times 10^{-18},$ молекула/м ²	<i>Т</i> _{макс} , °С	<i>N</i> (CO ₂) × 10 ⁻¹⁸ , молекула/м ²	молекула/м ²	$N(CO + CO_2)$
5%CuO/CeO ₂	114	1.4	150	2.4	3.8	2
5%CuO/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	110	1.4	160	2.4	3.8	5
5%CuO/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	82	1.6	133	1.7	3.3	4
5%CuO/Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂	85; 130	1.4	192	2.7	4.1	2
5%CuO/ZrO ₂	100; 170	1.4	230	2.2	3.6	2

Таблица 2. Результаты ТПД СО и СО2 для медьсодержащих образцов



Рис. 2. ИК-спектры CO, адсорбированного на образцах 5%CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ при $T = 75^{\circ}$ C (спектр *1*) и 5%CuO/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ при $T = 65^{\circ}$ C (спектр *2*).

Поверхностные соединения в реакции превращения этанола

Стационарные измерения. На рис. За показаны ИК-спектры, зарегистрированные в процессе превращения этанола на ряде изучаемых катализаторов при 200°С. Для сравнения на рис. Зб представлены аналогичные спектры для носителей. В спектрах присутствуют полосы поглощения колебаний этоксигрупп (1050–1160 см⁻¹), ацетатных (1560, 1440, 1340 и 1026 см⁻¹) и формиатных комплексов (характерный дублет 1370, 1357 см⁻¹) [5, 21–26]. Этоксигруппам принадлежит и п. п. при 1380 см⁻¹ (колебание δ_8 CH₂).

Наблюдающиеся п. п. этоксигрупп относят к колебаниям связи СО в линейных (1150–1095 см⁻¹) и мостиковых (1050–1060 см⁻¹) структурах [21–26].

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

Сравнение спектров на рис. 3 показывает, что местом локализации этоксигрупп с частотой 1150 см⁻¹ являются ионы циркония, а этоксигруппы с частотой 1110 см⁻¹ расположены на центрах, содержащих ионы церия; остальные находятся на центрах, в состав которых входят и ионы церия, и ионы циркония. Отметим, что частоты п. п. этоксигрупп несколько повышаются с увеличением концентрации ZrO_2 в составе образцов, в то время как частоты п. п. ацетатных комплексов практически одинаковы и для катализаторов, и для носителей (табл. 4). Последний факт позволяет утверждать, что этоксигруппы расположены на поверхности, свободной от нанесенного оксида меди.

При повышении температуры опыта форма п. п. ацетатных комплексов 1555 и 1440 см⁻¹ [11]

МАТЫШАК и др.

Образец	Частота п. п.	Интенсив-ность п. п.	Количество	<i>Т</i> _{макс} десорбции СО,	
	Cu ⁺ –CO	(A)	на 1 г	на 1 м ²	°C
Cu/CeO ₂	2102	0.5	1.1×10^{18}	3.1×10^{16}	110
$Cu/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$	2104	0.3	1.2×10^{18}	6.3×10^{16}	125
$Cu/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	2127	0.4	1.1×10^{18}	4.1×10^{16}	100
$Cu/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$	2101	0.2	0.4×10^{18}	0.9×10^{16}	150
Cu/ZrO ₂	2102	0.20	0.3×10^{18}	0.6×10^{16}	170

Таблица 3. Характеристики карбонильных комплексов на медьсодержащих образцах

Таблица 4. Частоты полос поглощения поверхностных комплексов в ИК-спектрах при температуре 200°С

Образен	Частота полосы поглощения, см ⁻¹									
образец		этокси	ацет	ацетаты						
CeO ₂	1046	1095	1110	Не набл.	1552	1565				
$Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$	1048	1097	1107	1148	1557	Не набл.				
$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	1036	1073	1086	1135	1550	1558				
$Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$	1048	1095	1109	1150	1554	1562				
ZrO ₂ (250°C)	1068	1099	Не набл.	1151	1551	1560				
CuO/CeO ₂	1045	1093	1110	Не набл.	1551	1562				
$CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$	1048	1095	Не набл.	След	1550	1562				
CuO/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	1045	1091	Не набл.	1139	1550	1562				
$CuO/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$	1051	1095	Не набл.	1147	1552	1562				
CuO/ZrO ₂	1057	1100	Не набл.	1149	1552	1565				

усложняется и происходит их уширение. Такие изменения свидетельствуют о появлении в этой области спектра п. п. дополнительных поверхностных соединений.

Как отмечалось в [5], ацетатные комплексы расположены как на кластерах CuO, так и на свободной поверхности. Отметим, что частота п. п. ацетатных комплексов практически не зависит от состава катализатора.

Полосы поглощения, относящиеся к формиатным комплексам, удается наблюдать на фоне п. п. ацетатных комплексов при условии небольшой интенсивности последних и только для первых трех членов ряда изучаемых образцов. Следует отметить высокую термостабильность формиатов. Они существуют при высоких температурах, когда происходит эффективное превращение ацетатных комплексов.

Общая картина изменения интенсивности п. п. обнаруженных поверхностных соединений при повышении температуры реакции подробно описана в [5, 11]. Уменьшение интенсивности п. п. этоксигрупп сопровождается ростом и последующим падением интенсивности п. п. ацетатов, которое, в свою очередь, приводит к возрастанию интенсивности п. п. (увеличению концентрации) формиатных комплексов.

Нестационарные спектрокинетические измерения. В ходе экспериментов после установления стационарных значений концентрации поверхностных соединений (в потоке 7% этанола в гелии) и исключения этанола из реакционной смеси осуществляли изотермическую десорбцию поверхностных соединений в потоке Не или в потоке смеси Не и паров воды. При этом по ИКспектрам следили за интенсивностью п. п. этоксигрупп и ацетатных комплексов. На рис. 4а и 4б приведены результаты типичных опытов. Видно, что по мере уменьшения интенсивности п. п. ацетатных комплексов в спектрах проявляются п. п. формиатных комплексов. Этот эффект наблюдается только для первых трех катализаторов и носителей изучаемого ряда.

На рис. 5 представлены результаты обработки данных типичного спектрокинетического опыта для образца 5%CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂. Кривые 1-3 представляют собой зависимости интенсивности п. п этоксигрупп от времени при 180°C, а кри-



Рис. 3. ИК-спектры этанола при $T = 200^{\circ}$ С на носителях Ce_{1 – x}Zr_xO₂ (а) и катализаторах 5%CuO/Ce_{1 – x}Zr_xO₂ (б). Состав носителей: CeO₂ (1), Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (2), Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (3), Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ (4), ZrO₂ (5).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021



Puc. 4. ИК-спектры, полученные в условиях переключения потока этанола на поток Не при различном времени пропускания He: a – на носителе Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ при $T = 240^{\circ}$ C в этаноле (1) и в He через 2 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 40 (6) мин; б – на катализаторе 5%CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ при $T = 228^{\circ}$ C в этаноле (1) и в He через 10 (2), 45 (3), 55 (4), 60 (5) и 65 (6) мин.



Рис. 5. Зависимости от времени интенсивностей п. п. этоксигрупп при 1055 (*I*), 1095 (*2*), 1155 (*3*) см⁻¹ при $T = 180^{\circ}$ С и п. п. ацетатных комплексов при 1440 см⁻¹ при температурах 180 (*4*), 210 (*5*) и 228°С (*6*) после переключения потока этанола на поток Не на образце 5% CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂.

вые 4-6- зависимости интенсивности п. п. ацетатных комплексов от времени при 180, 210 и 228°С.

Кинетические кривые для этоксигрупп описываются в координатах уравнения первого порядка. Значения констант скорости превращения этоксигрупп для некоторых образцов приведены в табл. 5. Видно, что при повышении температуры >250°С наблюдается значительный рост величин констант для катализаторов на основе CeO₂, Се_{0.8}Zr_{0.2}O₂. Для остальных образцов константы слабо зависят от температуры и типа катализатора. Зависимости интенсивности п. п. ацетатных комплексов от времени при разных температурах имеют сложный характер: при низких температурах опыта (рис. 5, кривые 4 и 5) интенсивность практически не меняется, а при повышении температуры (рис. 5, кривая 6) она остается постоянной в течение длительного времени и падает только тогда, когда концентрация этоксигрупп становится пренебрежимо мала.

Активность в превращении этанола. На рис. ба показаны результаты измерения концентрации продуктов превращения этанола в зависимости от температуры на катализаторе CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂. Данные для других катализаторов качественно похожи и частично приведены в [5, 11].

Образование продуктов происходит в двух температурных областях. В низкотемпературной (200350°С) начинается выделение H_2 (кривая *I*), а также наблюдается образование ацетальдегида (кривая *3*), CO₂ (кривая *4*), ацетона (кривая *6*) и бутена (кривая *7*), при этом их концентрация проходит через максимум. Отметим, что температурная область их существования совпадает с областью наличия на поверхности продуктов уплотнения (ПУ), идентифицируемых по данным ИК-спектрального анализа [5, 11] и по увеличению веса образца (рис. 6б). Продукты аналогичного состава образуются и на остальных катализаторах. Индивидуальные свойства образцов проявляются в различном количественном соотношении продуктов и несколько повышающейся температуре начала их появления с ростом содержания ZrO_2 .

При повышении температуры выше 350° С наблюдается эффективный рост концентрации водорода, сопровождаемый увеличением концентрации CO₂ и выделением незначительного количества этилена (кривая 2), CO (кривая 5) и толуола (кривая 8).

Иной характер имеет образование водорода на катализаторах с высокой концентрацией ZrO_2 в составе носителя: CuO/ZrO₂ [11] и 5%CuO/ Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ (рис. 7). В присутствии этих образцов роста концентрации водорода с температурой не происходит. Отметим практически полное отсутствие СО в составе продуктов. Общая

		Константы скорости превращения этоксигрупп k, мин ⁻¹							
Образец	Температура реакции, °С	Частоты полос поглощения этоксигрупп, см ⁻¹							
		1055	1095-1100	1110-1115	1150				
	150	0.02	0.03	0.01					
Cu/CeO ₂	200	0.02	0.14		Отсутств.				
	250	0.14	0.28	Слаб. интенс.					
Cu/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	180	0.03	0.05		0.05				
	210	0.03	0.04	Слао. интенс.	0.5				
	228	0.05	0.15		Слао. интенс.				
	180	0.05	0.09						
Cu/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	200	0.11	Слаб. интенс.	Слаб. интенс.	Слаб. интенс.				
	220	0.07							
	180	0.02	0.03		0.02				
$Cu/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$	220	0.03	0.04	Слаб. интенс.	0.03				
	235	0.05	0.05		0.04				
	150	0.05	0.05		0.04				
Cu/ZrO ₂	200	0.06	0.05	Слаб. интенс.	0.08				
· •	250	0.07	0.06		0.09				

Таблица 5. Константы скорости превращения этоксигрупп с различными частотами полос поглощения на медьсодержащих образцах

картина для ряда катализаторов от CuO/CeO_2 до CuO/ZrO_2 характеризуется уменьшением образования водорода, CO, этилена и некоторым увеличением доли CO₂.

Опыты на образцах носителей показали, что на них образуются только этилен и небольшие количества CO_2 и водорода. Увеличения веса образцов в термогравиметрических опытах при этом не наблюдалось.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модель активной поверхности

По данным РФА медьсодержащие катализаторы на основе смешанных оксидов представляют собой твердые растворы кубической структуры, параметр решетки которых линейно уменьшается при переходе от CeO₂ к ZrO₂ (рис. 1 и табл. 1).

На профилях ТПВ катализаторов водородом имеются, как правило, два пика, причем $T_{\text{макс}}$ пиков проходит через максимум для 5%CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (табл. 2). Аналогичный результат был получен в [26]. Оценка количества поглощенного в процессе ТПВ водорода показывает, что в восстановлении участвует не только кислород оксида меди, но и кислород приповерхностных слоев носителя [14]. По-видимому, это связано с тем, что на восстановленном до металла оксиде меди происходит диссоциация молекул водорода. Образовавшиеся атомы водорода диффундируют на

носитель и участвуют в реакции с поверхностным кислородом. Полученные данные говорят о том, что CuO на поверхности носителей находится в двух состояниях. В дальнейшем была проведена характеристика этих состояний.

По данным ЭПР изолированные ионы Cu^{2+} в составе катализаторов отсутствуют. В спектрах ЭСДО [17] наблюдается Cu^{2+} в составе высокодисперсных (двумерных, в которых обменные взаимодействия пренебрежимо малы) кластерах [18]. Координация Cu^{2+} в таких кластерах меняется от плоского квадрата для 5% CuO/CeO₂ до октаэдрической с тетрагональным искажением для 5% CuO/ZrO₂.

В ИК-спектрах адсорбированных молекул СО наблюдаются п. п. карбонильных (Cu⁺–CO) и карбонатных комплексов (рис. 2). Интересно отметить, что в окисленных образцах присутствуют ионы Cu⁺, идентифицируемые по наличию карбонильных комплексов Cu⁺–CO. Объяснить их существование можно тем, что первичным актом при адсорбции СО является образование поверхностных карбонатных комплексов, в результате чего происходит частичное восстановление ионов меди.

Особые свойства проявляет образец 5% CuO/ Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. Полосы поглощения карбонильного комплекса (2127 см⁻¹) для него значительно сдвинуты в сторону высоких частот (табл. 3). В профиле ТПВ этого образца (табл. 1) обнаруживается



Рис. 6. а – Зависимости концентраций продуктов превращения этанола от температуры реакции на образце 5%CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂: H₂ (1), этилен (2), ацетальдегид (3), CO₂ (4), CO (5), ацетон (6), бутен (7), толуол (8); б – изменение веса образца 5%CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, измеренного в процессе реакции, в зависимости от температуры реакции.

высокотемпературный пик поглощения водорода при 360°С. Его наличие свидетельствует о том, что из состава образца выпадет часть ZrO_2 моноклинной структуры [14]. Этот вывод подтверждают данные рентгеноструктурного анализа. Объем ячейки кристаллической решетки оставшейся части твердого раствора носителя в нем примерно соответствует составу $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ (рис. 1).

Смещение частот п. п. этоксигрупп (табл. 4) в область низких значений и сдвиг частоты карбонила в сторону высоких значений свидетельствует о том, что поверхность образца 5%CuO/

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021



Рис. 7. Зависимости концентраций продуктов превращения этанола от температуры реакции на образце 5%CuO/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂: H₂ (*I*), этилен (*2*), ацетальдегид (*3*), CO₂ (*4*), CO (*5*), ацетон (*6*), кротоновый альдегид (*7*), толуол (*8*).

 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ обогащена кислородом [17, 27, 28]. Связано это с тем, что на поверхность кристаллитов этого образца выходят кислородсодержашие кристаллографические плоскости.

Полезную информацию об активной фазе дают карбонатные комплексы. Для образцов с большим содержанием CeO₂ характерно преимущественное образование моно- и бидентатных карбонатов, в то время как на образцах с высоким содержанием ZrO₂ преобладают мостиковые карбонатные структуры. С учетом того, что мостиковые карбонатные структуры формируются с участием терминальных атомов кислорода [28], можно утверждать, что состояние поверхности кластеров CuO в ряду изученных катализаторов меняется. С увеличением концентрации ZrO₂ в носителе (и с уменьшением объема ячейки кристаллической решетки) количество терминальных атомов кислорода на поверхности кластеров CuO возрастает, а расстояние между ними уменьшается. Наличие терминальных атомов кислорода связано с выходом на поверхность кристаллитов кристаллографических плоскостей с высокими индексами. Ионы меди оказываются в координационно ненасыщенном состоянии. Координационная ненасыщенность понижается как раз за счет присутствия терминальных атомов кислорода.

Данные табл. 2 показывают, что количество десорбированных молекул СО практически вдвое меньше количества десорбированных молекул CO_2 . Это означает, что формирование не каждого комплекса приводит к восстановлению ионов меди. По-видимому, образование бидентатного карбоната, имеющего заряд 2—, стабилизируется существованием Cu^{2+} . Образование же монодентатного карбоната с зарядом 1— сопровождается возникновением анионной вакансии, в результате чего состояние Cu^+ стабилизируется.

Использование комплекса физико-химических методов позволяет наблюдать следующие изменения свойств в изучаемом ряду катализаторов с ростом концентрации ZrO₂ в носителе:

1) параметр кристаллической решетки и, следовательно, расстояние между ионами меди в кластерах уменьшаются (табл. 1);

2) число кристаллитов, на поверхность которых выходят грани с высокими индексами, а значит и концентрация терминальных атомов кислорода возрастают;

3) уменьшение размера кластеров коррелирует с увеличением удельной поверхности (табл. 1);

4) повышается прочность связи поверхностного кислорода (табл. 2);

5) координация Cu^{2+} в кластерах меняется от плоского квадрата до октаэдрической с тетрагональным искажением;

6) прочность связи карбонильных комплексов Cu⁺–CO возрастает (табл. 3).

Таким образом, меняя соотношение CeO_2 и ZrO_2 в носителе, можно воздействовать на состояние активной фазы. Далее интересно проследить, как перечисленные выше изменения свойств катализаторов влияют на свойства формирующихся поверхностных соединений и активность образцов в реакции превращения этанола.

Свойства поверхностных соединений

Этоксигруппы. Образование этоксигрупп при взаимодействии этанола с поверхностью происходит с участием гидроксильных групп поверхности [5, 16]. Сравнение интенсивности и положения п. п. этоксигрупп (табл. 4), формирующихся на поверхности носителей и катализаторов, показывает, что местом локализации этих комплексов является поверхность носителя.

Повышение частот п. п. этоксигрупп с увеличением содержания ZrO_2 в твердом растворе связано, очевидно, с изменением координационного окружения центров их локализации. С другой стороны, по данным [27, 29] окисление поверхности катализатора приводит к сдвигу п. п. этоксигрупп в сторону низких частот. С учетом этого обстоятельства, наблюдающееся в нашем случае повышение частот п. п. этоксигрупп можно трактовать как снижение степени окисления (окислительной способности) поверхности в ряду изученных катализаторов. Особые свойства катализатора 5%CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ были обсуждены выше.

Данные о скорости превращения этоксигрупп приведены в табл. 5. Видно, что при приближении к 250°С существенно возрастают значения констант скорости превращения этоксигрупп, которым соответствуют п. п. при 1095–1100 см⁻¹, для катализаторов CuO/CeO₂ и CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂. Это следует связать с началом реакции превращения этанола. Для остальных образцов значения констант в указанной температурной области слабо зависят и от *T*, и от типа катализатора, что объясняется расходованием этоксигрупп в реакции образования ацетатных комплексов. Превращение этанола на этих образцах начинается при более высоких температурах.

Ацетатные комплексы. В ИК-спектрах, полученных в условиях реакции на поверхности носителей и катализаторов (рис. За и Зб) наблюдаются п. п. при 1570–1550, 1450–1440 и 1340 см⁻¹, принадлежащие колебаниям в ацетатных комплексах. Подробный анализ ИК-спектров в [5, 11] показал, что источником образования ацетатов являются этоксигруппы. Об этом свидетельствует вид зависимостей интенсивностей п. п. ацетатов и этоксигрупп от времени в опытах по изотермической десорбции поверхностных соединений (рис. 5). Видно, что интенсивность п. п. ацетатов (кривая 4) не изменяется до тех пор, пока не израсходуются все этоксигруппы (кривые 1, 2). Такое возможно, если количество ацетатов, занимающих все отведенные для них места, постоянно восполняется за счет превращения этоксигрупп.

Любопытно, что частоты п. п. карбоксильной группы (1570–1550 см⁻¹) практически не зависят ни от типа катализатора, ни от типа носителя (табл. 4). Можно допустить, что процесс образования ацетатов малочувствителен к свойствам поверхностных центров изучаемых твердых растворов.

Формиатные комплексы. Формиатные комплексы в реакции превращения этанола образуются на поверхности только трех первых членов ряда катализаторов с малым содержанием ZrO₂ в носителе, и относящиеся к ним полосы поглощения наблюдаются лишь в нестационарных опытах на фоне уменьшающейся интенсивности п. п. ацетатных комплексов (рис. 3а и 3б). Отметим, что при адсорбции метанола формиатные комплексы формируются на всех изучаемых катализаторах [16]. Поскольку формиаты образуются в результате окислительного превращения этоксигрупп и ацетатных комплексов, важную роль в этом процессе играют свойства поверхностного кислорода. Данные табл. 1 показывают, что прочность связи поверхностного кислорода с увеличением содержания ZrO₂ в ряду изучаемых катализаторов возрастает. По-видимому, при взаимодействии с этанолом поверхностная реакция образования ацетатных комплексов выигрывает конкуренцию за подходящий по свойствам кислород у реакции образования формиатов. При адсорбции метанола такой конкуренции, естественно, нет. По аналогии с адсорбцией метанола на этих катализаторах можно полагать, что формиаты локализуются и на носителе, и на медных кластерах. Следует отметить высокую термостабильность формиатных комплексов.

Продукты уплотнения. В наших работах [5, 11] было показано, что изменение формы и увеличение полуширины п. п. ацетатных комплексов при повышении температуры реакции связано с появлением продуктов уплотнения. Источниками для них могут быть все перечисленные выше поверхностные комплексы, однако ключевую роль играют этоксигруппы, поскольку образование ПУ прекращается при отсутствии этоксигрупп на поверхности катализатора. Скорее всего, продукты уплотнения образуются на кластерах СuO, поскольку в аналогичных опытах с носителями ПУ на них не обнаружены.

Сравнение данных о поверхностных комплексах на носителях и на катализаторах показывает, что их поведение определяется свойствами поверхностного кислорода. Нанесение оксида меди приводит к его активации, в результате чего снижается температура начала формирования ацетатных и формиатных комплексов. Кроме того, в присутствии CuO на поверхности становится возможным взаимодействие между комплексами с образованием продуктов уплотнения.

Роль поверхностных соединений в образовании продуктов превращения этанола

В условиях реакции на поверхности носителей и катализаторов наблюдается один и тот же состав поверхностных комплексов, а набор продуктов различается. Это означает, что в присутствии CuO на поверхности между теми же комплексами протекают принципиально различные реакции. Одна из них - образование продуктов уплотнения. Полученные в работе результаты говорят о том, такие продукты реакции, как ацетон, бутен, толуол, получаются за счет превращения ПУ. Как показано в [5], подходящие заготовки для этого есть. В литературе появление этих продуктов описывается с помощью схем без учета возможного участия ПУ [20]. Образование ацетальдегида из этанола по стехиометрии сопровождается выделением водорода. И действительно, на кривой зависимости концентрации водорода от температуры (рис. 6а и 7, кривые 1) наблюдаются максимумы при температурах образования ацетальдегида.

Сравнительный анализ данных, полученных в настоящей работе, а также в [5, 11] показал, что значительные количества водорода наблюдаются в присутствии катализаторов, на поверхности которых эффективно формируется высокотемпературный формиатный комплекс. Образование водорода сопровождается при этом выделением СО. Наличие формиатного комплекса на носителе не приводит к появлению водорода. Это означает, что существование формиатов на кластерах CuO является необходимым условием получения водорода. Еще одним условием будет присутствие на поверхности достаточного количества кислорода, способного участвовать в образовании формиатов. Определяющую роль в этом опять же играют кластеры CuO.

Сделанные выводы подтверждаются данными для катализаторов с высокой концентрацией ZrO_2 в составе носителя: CuO/ZrO₂ [11] и CuO/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ (рис. 7). Для этих образцов не наблюдается постоянный рост концентрации водорода с температурой. Первый пик при температуре около 300°С связан с образованием ацетальдегида, а увеличение концентрации при дальнейшем повышении температуры – с рекомбинацией на кластерах меди атомов водорода, получающихся в поверхностных стадиях превращения этанола. Отметим практически полное отсутствие СО в составе продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Комплексом физико-химических методов исследованы медьсодержащие катализаторы на основе твердых растворов CeO_2-ZrO_2 . Охарактеризована их активная поверхность и обнаружено, что главным ее свойством, влияющим на скорость образования продуктов превращения этанола, является прочность связи кислорода поверхности, которая в большой степени определяется свойствами кластеров нанесенного оксида меди и соотношением CeO_2/ZrO_2 в носителе.

Основные интермедиаты в превращении этанола на этих катализаторах — это этоксигруппы, ацетатные, формиатные комплексы и продукты уплотнения.

Превращение продуктов уплотнения в интервале 200—350°С приводит к таким продуктам реакции, как ацетальдегид, ацетон, бутен. Ключевой стадией в появлении водорода является разложение формиатного комплекса. Поэтому эффективное образование водорода наблюдается только на тех катализаторах, на поверхности которых существует высокотемпературный формиатный комплекс, локализованный на кластерах CuO. Его присутствие на поверхности обусловлено конкуренцией за подходящий по свойствам кислород между реакциями образования ацетатных комплексов и формиатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00627А.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lindström B., Pettersson L., Menon P.G. // Appl. Catal. A. General. 2002. V. 234. P. 111.
- Zhang X., Shi P. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2003. V. 194. P. 99.
- Iwasa N., Mayanagi T., Ogawa N. // Catal. Lett. 1998. V. 54. P. 119.
- Kapoor M.P., Raj A., Matsumura Y. // Micropor. Mesopor. Mater. 2001. V. 44. P. 565.
- Матышак В.А., Сильченкова О.Н., Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 324. (Matyshak V.A., Sil'chenkova O.N., Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 3. Р. 320.)
- Schiffino R.S., Merril R.P. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6425.
- 7. *Крылов О.В., Матышак В.А.* Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. Москва: Наука, 1996. 316 с.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

366

- 8. Матышак В.А., Хоменко Т.И., Лин Г.И., Завалишин И.Н., Розовский А.Я. // Кинетика и катализ. 1999. T. 40. № 2. C. 295.
- 9. Neophytides S.G., Marchi A.J., Froment G.F. // Appl. Catal. A. General. 1992. V. 86. P. 45.
- 10. Martin K.A., Zabransky R.F. // Appl. Spectrosc. 1991. V. 45. P. 68.
- 11. Матышак В.А, Сильченкова О.Н., Бычков В.Ю., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. C. 428. (Matyshak V.A., Sil'chenkova *O*.*N*.. Bychkov V.Y., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 3. P. .)
- 12. Sadykov V.A., Shmakov A.N., Cherepanova S.V., Zyuzin D.A., Fedorova Y.E., Bobrikov L.A., Roger A.C., Adamski A. // Open Chem. 2017. V. 15. № 1. P. 438.
- 13. Matvshak V.A., Krvlov O.V. // Catal. Today. 1996. V. 25. P. 1.
- 14. Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Федорова Ю.Е., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. C. 654. (Il'ichev A.N., Bykhovsky M.Y., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P., Matyshak V.A., Korchak V.N., Fedoro-va Y.E. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 5. P. 661.)
- 15. Manzoli M., Di Monte R., Boccuzzi F., Coluccia S., Caspar J. // Appl. Catal. B: General. 2005. V. 61. P. 192.
- 16. Ильичев А.Н., Фирсова А.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. С. 602. (Il'ichev A.N., Firsova A.A., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2006. V. 47. № 4. P. 585.)
- 17. Матышак В.А., Сильченкова О.Н., Исмаилов И.Т., Третьяков В.Ф. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. C. 447. (Matyshak V.A., Sil'chenkova O.N., Ismailov I.T., Tret'yakov V.F. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. № 3. P. 428.)

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- 18. Шинкаренко В.Г. Дисс. ... канд. хим. наук. Институт катализа СО РАН: Новосибирск, 1978.
- 19. Ильичев А.Н., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 125. (П'ichev A.N., Matyshak V.A., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 1. P. 115.)
- 20. Ильичев А.Н., Шашкин Д.П., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 2. C. 198. (Il'ichev A.N., Shashkin D.P., Matyshak V.A., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 2. P. 197.)
- 21. Yee A., Morrison S.J., Idriss H. // J. Catal. 1999. V. 186. P. 279.
- 22. Scott M., Goeffroy M., Chiu W., Blackford M.A. // Top. Catal. 2008. V. 51. P. 13.
- 23. Akdim O., Kai W., Fierro V., Provendier H., Andre van Veen, Shen W., Mirodatos C. // Top. Catal. 2008. V. 51. P. 22.
- 24. Sheng P.-Y., Yee A., Bowmaker G. A., Idriss H. // J. Catal. 2002. V. 208. P. 393.
- 25. Sania M. de Lima, Ivna O. da Cruz, Gary Jacobs, Burtron H. Davis, Lisiane V. Mattos, Fabio B. Noronha // J. Catal. 2008. V. 257. P. 356.
- 26. Sania M. de Lima, Adriana M. Silva, Uschi M. Graham, Gary Jacobs, Burtron H. Davis, Lisiane V. Mattos, Fabio B. Noronha // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 352. P. 95.
- 27. Binet C., Daturi M. // Catal. Today. 2001. V. 70. P. 155.
- 28. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 241 с. (Davydov A.A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Wiley, 2003. 668 p.)
- 29. Daturi M., Binet C., Lavalley J.-C., Galtayries A., Sporken R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 571.

Copper Containing Catalysts Based On Cerium-Zirconium Oxides Supportsi Reactiono Ethanol Conversion by Mean of IR Spectroscopy in situ

V. A. Matyshak¹, O. N. Sil'chenkova^{1, *}, A. N. Ilichev¹, and V. N. Korchak¹

¹Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygina street 4, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: son1108@yandex.ru

Copper containing catalysts on the base of solid solutions $CeO_2 - ZrO_2$ were prepared by Pecini method and investigated by set of physical-chemical tools. It was found that a bond strength of the catalyst surface oxygen plays a main role in ethanol conversion. The last is determined by nature of the supported copper clusters as well as by $CeO_2 - ZrO_2$ ratio of support. Ethoxy groups, acetate, formate complexes and condensation products were detected as main surface intermediates. Decomposition of formate complexes was found to be a key stage in hydrogen formation. Concentration of surface formate complexes depends on surface oxygen properties which takes a part in competitive reactions such as formate and acetate complexes formation.

Keywords: ethanol, hydrogen, intermediate compounds, in situ molecular spectroscopy

2021

Nº 3

том 62

УДК 542.973:549.67:547.261

РЕАКЦИЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА HZSM-5: СОВМЕСТНЫЙ ЭФФЕКТ ДЕСИЛИЦИРОВАНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ SiO₂

© 2021 г. Hui Li^a, Peng Dong^a, Dong Ji^a, Xinhong Zhao^a, Chunqiang Li^a, Guixian Li^{a, *}

^{*a}Колледж нефтехимической технологии, Технологический университет Ланьчжоу, Ланьчжоу, 730050 Китай *e-mail: lgxwyf@163.com* Поступила в редакцию 21.07.2020 г.</sup>

После доработки 18.12.2020 г. Принята к публикации 23.12.2020 г.

В настоящей работе с использованием метода десилицирования и повторного наращивания SiO₂ приготовлен катализатор Si/HZSM-5-0.09M. Катализатор охарактеризован методами РФА, XRD, СЭМ, ТПД NH₃ и адсорбции/десорбции N₂. Детально обсуждается взаимосвязь структуры и активности. Показано, что общая селективность по ароматическим углеводородам катализатора Si/HZSM-5-0.09M в оптимальных условиях значительно возрастает с 33 до 54.8%, а селективность образования *n*-ксилола увеличивается с 4.6 до 19.8% по сравнению с HZSM-5. Общая селективность по бензолу, толуолу и ксилолу на катализаторе Si/HZSM-5-0.09M на 66.1% выше таковой на HZSM-5. Таким образом, обнаружен превосходный каталический эффект, который указывает на то, что осаждение SiO₂ на поверхности благоприятствует повышению селективности по *n*-ксилолу в реакции ароматизации метанола.



Ключевые слова: HZSM-5, метанол, *n*-ксилол, селективность, реакция MTA **DOI:** 10.31857/S0453881121030059

введение

Литературные данные свидетельствуют, что легкие ароматические углеводороды – ключевые

материалы в нефтехимической, парфюмерной, красильной и полимерной промышленности — могут быть получены из сырой нефти путем алки-

Сокращения и обозначения: РФА — рентгенофлуоресцентный анализ; XRD — дифракция рентгеновских лучей; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия, TПВ NH₃ — термопрограммированная десорбция NH₃; БТК — фракция бензол-толуол-ксилол; МТС, МТО, МТР и МТА — превращение метанола в бензин, олефины, пропилен и ароматические углеводороды соответственно; МТН — превращение метанола в углеводороды; ТЭОС — тетраэтоксисилан; L и B — Льюисовские и Бренстедовские кислотные центры соответственно.

лирования, риформинга нафты или термического крекинга нефти [1]. Отметим, что производство БТК, в частности *п*-ксилола, в настоящее время не удовлетворяет рыночный спрос из-за нехватки ископаемой нефти и колебания цен [2-4]. Однако благодаря развитию химии соединений С₁ вышеуказанные проблемы были значительно смягчены путем реализации реакций метанола, поскольку метанол можно легко и в больших количествах получать через синтез-газ (СО/СО₂ + H₂) из угля, приролного газа. газа угольных пластов и биомассы [5, 6]. До сих пор превращение метанола в бензин (MTG), олефины (MTO) и пропилен (MTP) относили к реакции МТН, которая получила промышленное распространение. Тем не менее, изза низкого выхода БТК и быстрой дезактивации катализаторов вследствие осаждения углерода превращение метанола в ароматические углеводороды (МТА) в промышленности ограничено [7-11].

Благодаря наличию регулируемых кислотных центров Бренстеда, ионообменной способности, shape-селективности (селективности по размеру и форме) и высокой гидротермальной стабильности, HZSM-5 широко используется для реакции МТА [12–15]. Однако низкий каталитический эффект цеолитных катализаторов связан с затруднением внутрикристаллической диффузии в катализаторах: диффузия реагентов и продуктов к активным центрам и от них ограничена. Формирование мезопор в цеолитах ZSM-5 – одна из наиболее эффективных стратегий повышения активности катализаторов. Обычно мезопоры создают в цеолите ZSM-5 путем обработки щелочью, что увеличивает скорость диффузии продуктов и доступность реагентов к активным центрам [16-18]. Кроме того, был синтезирован HZSM-5 с мезопористым верхним слоем SiO₂ толщиной несколько нанометров для уменьшения эффективной длины диффузии в каналах цеолита и повышения селективности по *п*-ксилолу [19, 20]. Третьим способом является десилицирование, однако образование равномерно распределенных и непрерывно упорядоченных мезопористых частиц путем десилицирования значительно затруднено из-за влияния на этот процесс отношения Si/Al и размера кристаллов. Десилицирование позволяет решить проблему диффузии, увеличить удельную поверхность и создать дополнительные кислотные центры на катализаторе [21-25]. Таким образом, удаление каркасного или аморфного кремния - самый простой и наиболее эффективный метод формирования мезопористости цеолитов HZSM-5. Активные центры реакции МТА базируются на кислотных центрах, расположенных в порах, между порами и на поверхности цеолита HZSM-5. Однако они также являются и активными центрами отложения кокса, образования интермедиатов углеводородов или карбокатионов в реакции

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

МТА, которые могут легко адсорбироваться на этих кислотных центрах. В результате кислотные центры блокируются, что служит основной причиной дезактивации катализатора и низкой селективности образования продукта [26, 27]. Кроме того, поскольку на внешней поверхности катализаторов присутствуют более сильные кислотные центры, на ней протекают вторичные реакции, такие как изомеризация ксилола с образованием побочных продуктов реакции МТА – тяжелых ароматических углеводородов (С₉₊), включая этилбензол, триметилбензол, тетраметилбензол и высокоуглеродистый парафин [28-31]. Для решения этих проблем открытие новых методов повышения конверсии метанола и высокой селективности по *п*-ксилолу остается весьма привлекательной, но трудной залачей.

В настоящей работе синтезирован катализатор, обработанный фторидом аммония и силаном. С помощью ТПД NH_3 определены содержание кислотных центров и структура пор Si/HZSM-5-0.09M. Кроме того, измерены адсорбция—десорбцию N_2 и проведена оценка активности катализатора в реакции ароматизации метанола. В итоге катализатор Si/HZSM-5-0.09M показал превосходную активность и высокую селективность образования *n*-ксилола в реакции ароматизации метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

Цеолит NH₄-ZSM-5 (Si/Al = 70) был приобретен у Nanjing XFNANO Materials Tech Co., Ltd. (Китай). Сначала цеолит кальцинировали при 550°C в течение 6 ч для удаления остаточного темплата. Затем HZSM-5 обрабатывали раствором NH₄F различной концентрации (0.07, 0.09 и 0.11 моль/л) для удаления каркасного Si. Как правило, 10.0 г цеолита HZSM-5 смешивали с 200 мл раствора NH₄F, перемешивали при 25°C в течение 10 ч, промывали, фильтровали, затем сушили при 110°C в течение 8 ч, нагревали до 550°C со скоростью подъема температуры 5°C/мин и прокаливали при этой температуре в течение 6 ч. Полученные таким способом образцы обозначены как **HZSM-5-xM** (x = 0.07, 0.09 и 0.11 моль/л NH₄F).

Приготовление катализатора Si/HZSM-5-0.09М. Ровно 2.0 г HZSM-5-0.09М добавляли к смеси, состоящей из 4.09 г тетраэтоксисилана (ТЭОС) и 30 мл *н*-гексана при кипячении с обратным холодильником в течение 10 ч при 75°С при постоянном перемешивании. Твердый продукт отфильтровывали, промывали и сушили в течение ночи при 100°С и затем прокаливали при 550°С в течение 6 ч. Силилированный образец обозначен как Si/HZSM-5-0.09M. Для сравнения исходный катализатор HZSM-5 обрабатывали так же, как указано выше; полученный образец обозначен как Si/HZSM-5.



Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции (XRD) катализаторов.

Характеристики катализатора

Образцы были охарактеризованы методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) на приборе D/Max-2400 ("Rigaku", Япония, $\lambda = 0.154$ Å) с источником излучения СиК_α, работающим при 40 кВ и 150 мА. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭС) были получены с помощью электронного микроскопа JEOL 6701F ("JEOL", Япония). Удельную поверхность и распределение пор катализатора по размерам определяли посредством адсорбции N₂ на приборе Autosorb-1 ("Quantachrome", США). Перед испытаниями катализатор выдерживали в N2 при 200°С в течение 3 ч. Объем пор находили при относительном давлении $(P/P_0) = 0.99$. Площадь и объем микропор подтверждены методом *t*-графика с использованием данных по адсорбции в диапазоне $0.2 \le P/P_0 \le 0.6$. ТПД NH₃ измеряли методом хемосорбции на приборе Autosorb-iQ-C, ("Quantachrome", США). Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на приборе Magic PW 2403 Х. Регистрацию ИК-спектров пиридина осуществляли на ИК-спектрометре на Nicolet 380 ("Thermo Fisher Scientific", CIIIA).

Тестирование каталитической активности

Все оценочные эксперименты проводили в стационарном реакторе непрерывного действия из нержавеющей стали длиной 700 мм и внутренним диаметром 10 мм. Процедура была следующей: 0.5 г катализатора, разбавленного кварцевым песком (5 г), загружали в середину трубчато-

го реактора, затем предварительно обрабатывали при 400°С в потоке N_2 (20 мл/мин) в течение 1 ч. Перед добавлением метанола в реактор его сначала испаряли в камере газификации, а затем смешивали с N_2 в реакторе. Продукты анализировали с помощью онлайн-газовых хроматографов GC-7890II ("Tianmei", Китай), которые были оснащены пламенно-ионизационными детекторами (ПИД). Капиллярные колонки SE-30 были подключены к ПИД.

Селективность (S, мас. %) и выход продуктов (Y, мас. %) рассчитывали по формулам:

$$S_i = A_i n_i / (\sum A_i n_i) \times 100\%,$$

$$Y_i = X_{\rm CH,OH} S_i \times 100\%,$$

где $X_{CH_{3}OH}$ — конверсия метанола, A — площадь пика соответствующего продукта на хроматограмме, а n — количество атомов углерода в продукте i.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики катализатора

На рис. 1 показаны рентгенограммы всех образцов в диапазоне 20 от 5° до 50°. Все образцы демонстрировали типичную топологию MFI независимо от того, обрабатывались ли они фторидом аммония или силаном. Увеличение интенсивности дифракционного пика при $2\theta \approx 30^{\circ}$ позволило предположить, что относительная кристалличность катализаторов повышалась при обработке фторидом аммония. Этот результат в со-

Образец	Содержание по данным РФА, мас. %				
	Al	F			
HZSM-5-0.07M	1.44	0			
HZSM-5-0.09M	1.36	0			
HZSM-5-0.11M	1.33	0			
Si/HZSM-5-0.09M	0.857	0			

Таблица 1. Содержание Al и F в образцах

гласии с данными Сюй (Xu) [32] подтвердил удаление силикатных олигомеров или аморфного кремния из кристалла HZSM-5. Относительная кристалличность всех образцов, включая Si/HZSM-5, HZSM-5-0.07M, HZSM-5-0.09M, HZSM-5-0.11M и Si/HZSM-5-0.09M. составляла соответственно 127.0, 95.0. 132.0, 135.0 и 120.0% по отношению к образцу HZSM-5. Метод расчета относительной кристалличности описан в [33]. Неожиданно Si/HZSM-5 показал более высокую кристалличность, что может быть связано с образованием водородных связей между гидроксильной группой кремния, возникающей в дегидратационном синтезе с ТЭОС, и гидроксильной группой на поверхности цеолита в процессе силанизации. Содержание Al и F в образцах, обработанных фторидом аммония, было измерено методом рентгеновской флуоресценции (табл. 1). Фтор не был обнаружен во всех обработанных образцах. Это может быть обусловлено тем, что он замещает кислород или гидроксил и связан с кремнием в цеолите с образованием SiF₄, который, в конечном итоге, удаляется в процессе обжига. Более того, не наблюдалось значительного изменения содержания Al в образцах, обработанных фторидом в различных концентрациях. Данный факт позволяет предположить, что десилицирование было основным процессом при обработке фторидом.

На рис. 2а представлены изотермы адсорбции-десорбции N₂ и соответствующие распределения диаметров пор для различных катализаторов. Наличие резкого поглощения в интервале давлений $0 < \dot{P}/P_0 < 0.5$ на кривых изотерм адсорбции всех образцов показало, что они имели типичную микропористую структуру. Это соответствовало распределению диаметров пор в образце (рис. 2б), а диаметр микропор HZSM-5 составлял в основном 1.2-1.8 нм. Важно отметить, что в диапазоне давлений $0.5 \le P/P_0 \le 0.95$ изотермы HZSM-5-0.09М и Si/HZSM-5-0.09М относились к изотерме IV типа с петлей гистерезиса, которая может быть связана с образованием вторичмезопористой структуры в результате ной десилицирования; размер мезопор в основном был около 2.5 нм. Кроме того, из рис. 26 следует, что после обработки фтором образовалось много новых микропор. Значительная адсорбция N₂ на всех образцах наблюдалась при $P/P_0 > 0.95$, что объясняется открытыми мезопорами, соединенными с внешней поверхностью [34-36].

Текстурные характеристики образцов (площадь поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), площадь поверхности микропор ($S_{\text{микро}}$) и мезопор ($S_{\text{мезо}}$), общий объем пор ($V_{\text{общ}}$)) приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 следует, что площадь удельной поверхности и объем мезопор HZSM-5-0.09M, обработанного раствором фторида аммония, были выше, чем у исходного HZSM-5. В то же время удельная поверхность и объем микропор HZSM-5-0.09M были меньше, чем у исходного HZSM-5. Это означает, что при удалении кремния микро-



Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции N₂ (а) и распределение пор по размерам в образцах (б).

Образец	$S_{\rm E ext{ } ext{ } T}{}^{\rm a}$,	$S_{_{\rm MИКро}}{}^{\rm 6},$	$S_{\rm Me30}^{B}$,	V _{cymm} ^r	<i>V</i> _{микро} б,	<i>V</i> _{мезо} ^д ,	Кислотн	ые центры	, ммоль/г
образец	М/Г	M^2/Γ	M^2/Γ	см ³ /г	см ³ /г	см ³ /г	всего	слабые	сильные
HZSM-5	384	259	125	0.222	0.111	0.111	0.232	0.129	0.103
Si/HZSM-5	366	232	134	0.200	0.106	0.094	0.240	0.138	0.102
HZSM-5-0.09M	417	228	189	0.258	0.109	0.149	0.354	0.193	0.161
Si/HZSM-5-0.09M	391	244	147	0.240	0.110	0.130	0.251	0.152	0.099

Таблица 2. Текстурные свойства образцов

^аМетод БЭТ; ^бметод *t*-графика; ^в $S_{\text{мезо}} = S_{\text{БЭТ}} - S_{\text{микро}}$; ^гадсорбированный объем при $P/P_0 = 0.99$; ^д $V_{\text{мезо}} = V_{\text{обш}} - V_{\text{микро}}$.

поры превращаются в мезопоры [37–39]. Последующее силилирование HZSM-5 и HZSM-5-0.09М приводило к дальнейшему уменьшению площади удельной поверхности (табл. 2). Однако объем пор катализатора Si/HZSM-5-0.09М почти не изменялся, в то время как объем пор образца Si/HZSM-5 существенно снижался. Это, вероятно, связано с пассивацией TEOS на поверхности, которое вызывает сужение или блокирование каналов цеолита.

Морфология и размер кристаллов всех образцов показаны на рис. 3. Частицы образца HZSM-5 размером около 500 нм состоят из кристаллов размером около 30 нм (рис. 3а). Количество некристаллических мелких частиц или агрегатов цеолита значительно снижалось в результате обработки раствором фторида аммония, что может быть вызвано реакцией с ионами фтора с образованием фторида, который удалялся при обжиге. Это могло быть причиной увеличения интенсивности пика рентгеновской дифракции для образца HZSM-5-0.09M (см. рис. 1). Тем не менее, после обработки фторидом аммония изменение морфологии кристаллов не было очевидным (рис. 3в), и это связано с особой морфологией цеолита HZSM-5 и методикой обработки. По-



Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения HZSM-5 (a), Si/HZSM-5 (b), HZSM-5-0.09M (b) и Si/HZSM-5-0.09M (г).



Рис. 4. Профили ТПД NH₃ катализаторов.

верхностные структуры Si/HZSM-5 и Si/HZSM-5-0.09М были более правильными и менее дефектными (рис. 36 и 3г), что свидетельствует об их высокой кристалличности и стабильности [40].

Кислотность и концентрация кислотных центров для всех катализаторов показаны на рис. 4. Два характеристических пика при 370 и 180°С отнесены соответственно к сильным и слабым кислотным центрам. Изменение силы сильных кислотных центров катализатора при обработке фторидом аммония было невелико, а силы слабых кислотных центров более заметно. Следует отметить, что порядок убывания интенсивности пиков десорбции был следующим: HZSM-5-0.11M > HZSM-5-0.09M > HZSM-5-0.07M > HZSM-5. Это происходило главным образом из-за избирательного десилицирования фторидом аммония, которое способствовало изменению координационного состояния Al, вызывающего изменение количества и/или силы кислотных центров. Хи и др. [32] подтвердили, что обработка цеолита раствором фторида аммония является селективным десилицированием, а не деалюминированием, и изменение содержания Al не было связано с увеличением концентрации фторида аммония. После силиширования интенсивности пиков слабых и сильных кислотных центров уменьшались. Si/HZSM-5-0.09М имел самую низкую интенсивность пика, относящегося к сильным центрам. Содержание сильных и слабых кислотных центров во всех образцах показано в табл. 2. Вилно, что содержание сильных и слабых кислотных центров значительно снижалось за счет силицирования, что дополнительно подтверждает эффективную пассивацию внешних кислотных центров на Si/HZSM-5-0.09M.

На рис. 5 представлены ИК-спектры адсорбированного пиридина для всех образцов. ИК-полосы при 1453 и 1544 см⁻¹ принадлежали соответственно Льюисовским (L) и Бренстедовским (B) кислотным центрам. В табл. 3 приведены данные ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина для всех образцов. Количество кислотных центров В и L уменьшалось с повышением температуры адсорбции. Кроме того, после обработки фторидом общее количество кислотных центров В увеличивалось, а число кислотных центров L сокращалось. Это может быть связано с селективным удалением каркасного кремния из цеолита, приводящим к фторированию, которое открывает таким образом доступ к более активным центрам алюминия. Хотя результаты рентгеновского флуоресцентного анализа показали небольшое



Рис. 5. ИК-спектры пиридина, адсорбированного на HZSM-5 (1), HZSM-5-0.09M (2) и Si/HZSM-5-0.09M (3) при 150 (а) и 350°С (б).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

Катализатор	Количест	гво В-центро	в, мг/см ²	Количес	B/L		
Kulumbulop	150°C	350°C	общее	150°C	350°C	общее	D/ L
HZSM-5	3.47	3.47	6.94	77.6	46.8	124.4	0.05
HZSM-5-0.09M	13.1	0.54	13.6	51.7	24.4	76.1	0.17
Si/HZSM-5-0.09M	5.19	3.36	8.55	113	62.3	175	0.04

Таблица 3. Данные ИК-спектроскопии пиридина, адсорбированного на образцах катализаторов

Таблица 4. Распределение продуктов на катализаторах

Karauuaaran	Селективность, мас. %								Селективность	
Катализатор	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	Б	Т	K	C ₉ +	по БТК, мас. %
HZSM-5	2.9	7.3	11.2	14.2	11.6	19.1	2.3	11.6	19.8	33
Si/HZSM-5	2.8	6.8	8.0	9.6	16.6	15.5	6.6	11.0	23.1	33.1
HZSM-5-0.07M	1.6	6.4	6.9	10.8	24.9	15.5	17.1	12.0	4.6	44.6
HZSM-5-0.09M	1.0	4.1	5.3	5.4	20.8	12.6	13.1	19.6	18.1	45.3
HZSM-5-0.11M	1.8	6.0	7.1	8.6	14.7	14.8	11.1	17.2	18.7	43.1
Si/HZSM-5-0.09M	1.2	4.8	7.9	8.6	15.3	16.2	7.9	30.7	7.4	54.8

снижение содержания Al после фторирования, этот эффект был незначительным. После силицирования общее количество кислотных центров В уменьшалось, а количество кислотных центров L увеличивалось, указывая на то, что постобработка регулирует распределение и концентрацию кислотных центров в катализаторе.

Каталитическая активность

Активность всех катализаторов оценивали в реакции МТА. В табл. 4 приведены значения селективности образования продуктов в присутствии различных катализаторов при времени процесса 3 ч. Селективность по БТК для катализаторов HZSM-5, Si/HZSM-5, HZSM-5-0.07M, HZSM-5-0.09M, HZSM-5-0.11M и Si/HZSM-5-0.09М составила соответственно 33.0, 33.1, 44.6, 45.3, 43.1 и 54.8%. Самая низкая селективность по БТК была для катализатора HZSM-5. Хотя селективность по ароматическим углеводородам для HZSM-5 и Si/HZSM-5 невелика, содержание *п*-ксилола в изомерах в их присутствии значительно различалась (39.0 и 65.0% соответственно). Катализаторы HZSM-5-0.07M, HZSM-5-0.09M и HZSM-5-0.11М показали наивысшую селективность по БТК. Это, в первую очередь, связано с большей плотностью кислотных центров и удалением аморфного или каркасного кремния, что обеспечило появление значительного числа активных центров синтеза БТК.

Отметим, что в реакции МТА образуется много продуктов, и на внешней поверхности катализаторов непрерывно протекает реакция изомери-

зации, в результате чего дополнительно появляются сложные продукты. Разделение и очистка вторичных продуктов, содержащих изомеры ксилола, затруднены из-за их присутствия. Если в реакции МТА образование побочных продуктов ингибировано, непосредственное преобразование сырья в ароматические продукты с высокой добавленной стоимостью (например, *п*-ксилол) позволяет сэкономить на более поздних этапах процесса, что имеет важное значение для индустриализации реакции МТА. Поэтому мы всесторонне проанализировали состав продуктов на 6 катализаторах. На рис. 6а показано распределение углеводородов в реакции МТА. Наивысшую селективность по БТК показал катализатор Si/HZSM-5-0.09M, что в основном обусловлено более высокой селективностью по ксилолам, особенно по *п*-ксилолу. Кроме того, селективность образования С₉₊ в присутствии HZSM-5-0.07M и Si/HZSM-5-0.09М была значительно снижена. что позволяет предположить, что мезопористые частицы, образующиеся при десилицировании, значительно уменьшают диффузионные затруднения продуктов с большим молекулярно-динамическим диаметром. На рис. 6б показана селективность по *n*-ксилолу и БТК на различных катализаторах. Селективность образования *п*-ксилола на катализаторах HZSM-5, Si/HZSM-5, HZSM-5-0.07М, HZSM-5-0.09М, HZSM-5-0.11М и Si/HZSM-5-0.09М равна 4.6, 7.2, 9.0, 13.8, 12.2 и 19.8%, а его содержание в изомерах – 39.0, 65.0, 75.0, 70.0, 71.0 и 64.0% соответственно. Среди катализаторов HZSM-5-0.07M, HZSM-5-0.09M и HZSM-5-0.11М наиболее селективен был HZSM-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021



Рис. 6. Распределение углеводородов в реакции МТА (а) и селективности образования *n*-ксилола и БТК на различных катализаторах (б).

5-0.09М. Это обусловлено, в первую очередь, тем, что часть кислотных центров на внешней поверхности заблокирована после силицирования, реакция изомеризации ингибирована и селективность по *n*-ксилолу значительно возросла. В случае полной конверсии метанола селективность по целевому продукту может быть повышена, но сохранение стабильной активности катализатора остается серьезной проблемой в реакции МТА.

В настоящей работе реакции МТА проводили при низком давлении, низкой температуре и низкой скорости потока воздуха. Однако для каждого катализатора требовалось определить оптимальные условия реакции. Следовательно, для получения максимального выхода продукта важно оценить условия реакции, включая температуру и скорость потока воздуха. На рис. 7 показано влияние различных условий реакции МТА на селективность катализатора Si/HZSM-5-0.09М. При повышении температуры от 350 до 500°C выход С1 увеличивался, выход $C_2^= - C_4^=$ оставался практически неизменным, а выход С₅₊ уменьшался (рис. 7в). Следует отметить, что выход БТК был максимальным при 400°С. С повышением температуры выход БТК резко падал, а выход С₉₊ возрастал. Это происходило главным образом из-за того, что вода, образующаяся в процессе реакции, способствовала потере каркасного Al катализатора в условиях высокой температуры, разрушению каркаса катализатора и в конечном итоге необратимой дезактивации. Кроме того, важными факторами, влияющими на распределение продуктов реакции МТА, были скорость потока воздуха и время

контакта. Как показано на рис. 7а и 7б, выход БТК увеличивался с повышением скорости потока воздуха и времени контакта и затем снижался, когда скорость потока и время контакта постепенно уменьшались. Это, в первую очередь, объясняется меньшим числом вторичных реакций. Кроме того, съем продукта с катализатора при однократной обработке был ограничен. Это свидетельствует, что при слишком больших временах контакта продукт постепенно растекался, вызывая зауглероживание поверхности. Следовательно, уменьшение скорости потока воздуха или сокращение времени контакта для устранения диффузионных затруднений также являются исключительно важными факторами, поскольку они влияют на активность катализатора, гарантировано обеспечивая наивысший выход продукта.

На рис. 8 показан тренд изменения селективности для катализаторов Si/HZSM-5-0.09М и HZSM-5 в течение 12 ч. Катализатор Si/HZSM-5-0.09М показал более высокую селективность по БТК через 12 ч работы и более длительный срок службы, чем HZSM-5. Основная причина заключалась в том, что Si/HZSM-5-0.09М имел повышенную удельную поверхность и объем пор и большее количество доступных кислотных центров (активных центров реакции МТА), как это следует из данных БЭТ и NH₃-TПД. С другой стороны, вид изотермы адсорбции-десорбции N₂ (рис. 2) свидетельствует, что Si/HZSM-5-0.09M имеет отчетливую микро-мезопористую структуру и особую иерархическую структуру пор. Такая структура была благоприятна для избирательного катализа, способствовала повышению скорости



Рис. 7. Влияние скорости потока воздуха (а), времени контакта (б) и температуры (в) на селективность катализа в присутствии Si/HZSM-5-0.09M. Условия реакции: 0.1 МПа, 400°С, 0.02 г мл⁻¹ мин⁻¹, $m_{\text{кат}} = 0.5$ г (а); 0.1 МПа, 400°С, 5 ч⁻¹, $m_{\text{кат}} = 0.5$ г (б); 0.1 МПа, 5 ч⁻¹, 0.05 г мл⁻¹ мин⁻¹, $m_{\text{кат}} = 0.5$ г (в).

диффузии реагента и продукта и тормозила протекание вторичных реакций на поверхности катализатора [41]. Таким образом, образец Si/HZSM-5-0.09М является эффективным катализатором ароматизации метанола с потенциалом для реализации реакции МТА в промышленном масштабе.

Основываясь на характеристиках катализатора и оценке результатов, можно заключить, что обработка растворами фторида аммония оказала значительное влияние на катализ HZSM-5 в реакции MTA, способствуя повышению селективности образования ароматических углеводородов и стабильности катализаторов. После обработки HZSM-5 фторидом аммония кристалличность HZSM-5 улучшалась за счет растворения аморфного кремния на внешней поверхности. Таким образом, более открытые кислотные центры в большей степени способствовали превращению метанола в ароматические углеводороды. Кроме того, структура каналов катализаторов была ключевым фактором, определяющим высокую селективность по целевому продукту, поскольку способствовала shape-селективности образования продуктов, снимала ограничения, связанные с массопереносом или внутренней диффузией, и увеличивала срок службы катализаторов. Что касается пути диффузии ароматических углеводородов в каналах HZSM-5, то было установлено, что ароматические углеводороды мигрируют по прямым каналам HZSM-5, а олефины диффундируют как по прямым, так и по синусоидальным каналам. Поскольку прямой путь короткий, изо-



Рис. 8. Зависимость селективности о БТК на катализаторах HZSM-5 и Si/HZSM-5-0.09M от времени процесса.

меризация ароматических углеводородов в каналах значительно снижалась [41]. После обработки фторидом аммония удельная поверхность и объем пор мезопористых частиц HZSM-5 значительно увеличивались: удельная поверхность мезопористых частиц – с 111.0 до 175.0 м²/г, объем пор мезопористых частиц – с 0.084 до 0.099 ммоль/г, кислотность – от 0.232 до 0.354 см³/г, а общая селективность по ароматическим углеводородам – от 33.0 до 45.3%. Приведенные выше данные показывают, что обработка HZSM-5 фторидом аммония является эффективным методом модификации с удовлетворительной перспективой промышленного применения в реакции MTA.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем десилицирования приготовлен катализатор Si/HZSM-5-0.09M, исследован вторичный рост кремния и каталитическая активность в реакции МТА. Показано, что при оптимальных условиях реакции максимальная селективность по ароматическим углеводородам на катализаторе Si/HZSM-5-0.09М равна 54.8%, а селективность по *п*-ксилолу – 19.8%. Найдено, что содержание *п*-ксилола в изомерах составляет 64.5%. Кроме того, проведено обсуждение результатов, полученных при проведении реакции изомеризации на разных катализаторах. Катализатор Si/HZSM-5-0.09M после удаления аморфного кремния и повторного наращивания кристаллического кремния показал удовлетворительные характеристики в реакции ароматизации. В основном это связано с улучшенной микроструктурой катализатора (размер кристаллов, каналы пор, удельная площадь поверхности). Кислотность цеолита HZSM-5 была отрегулирована для создания подходящей для ре-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

акции МТА реакционной среды. Таким образом, катализатор Si/HZSM-5-0.09M имеет потенциал для использования в реакции МТА в промышленном масштабе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Мы признательны Национальному фонду естественных наук Китая за финансовую поддержку (№ 21666019) и провинции Ганьсу за проект поддержки науки и технологий (1604GKCD026).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Olah G.A., Goeppert A., Prakash G.S. // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 487.
- Zhao Y., Tan W., Wu H. // Catal. Today. 2011. V. 60. P. 179.
- Jiang G.Y., Zhang L., Zhao Z. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 340. P. 176.
- Wang C.F., Zhang Q., Zhu Y.F. // Mol. Catal. 2017. V. 433. P. 242.
- 5. Weber J.L., Dugulan I., Jongh P.E.D. // Chem-CatChem. 2017. V. 10. P. 1107.
- Jia L.Y., Raad M., Hamieh S. // Green. Chem. 2017. V. 19. P. 5442.
- Cui Z.M., Liu Q., Song W.G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 118. P. 6662.
- Konnov S.V., Pavlov V.S., Ivanova I.I., Khadzhiev S.N. // Petrol. Chem. 2016. V. 56. P. 1154.
- Haw J.F., Song W., Marcus D.M., Nicholas J.B. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 317.
- Unni O., Stian S., Morten B., Pablo B., Finn J., Silvia B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 5810.
- 11. Schulz H. // Catal. Today. 2010. V. 154. P. 183.
- 12. *Li W.L., Li F., Wang H.Y., Liao M.J., Li P., Zheng J.J., Tu C.Y.* // Mol. Catal. 2020. V. 480. P. 1.
- Wang X.N., Zhang J.F., Zhang T. // RSC. Adv. 2016. V. 6. P. 23428.
- Ghavipour M., Behbahani R.M., Moradi G.R. // Fuel. 2013. V. 113. P. 310.
- *Zhang G., Xin Z., Bai T.* // J. Energy Chem. 2015. V. 24. P. 108.
- Tian H., Lv J., Liang X., Zha F. // Energy Technol. Ger. 2018. V. 119. P. 1.
- Sònia A., Bonilla A. Pérez-Ramírez J. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 364. P. 191.
- Mochizuki H., Yokoi T., Imai H. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 449. P. 188.
- Lu P., Fei Z.Y., Li L. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 453. P. 302.
- 20. *Dong P., Li Z.Y., Wang D.L.* // Catal. Lett. 2018. V. 149. P. 248.

HUI LI и др.

- Groen J.C., Bach T., Ziese U. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 10792.
- Unni O., Stian S., Morten B., Pablo B., Finn J., Silvia B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 5810.
- 23. Schulz H., Wei M. // Top. Catal. 2014. V. 57. P. 683.
- Liu Z., Dong X., Liu X. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 8157.
- 25. Xin H., Li X., Fang Y. // J. Catal. 2014. V. 312. P. 204.
- Mores D., Kornatowski J., Olsbye U. // J. Chem. Eur. 2011. V. 17. P. 2874.
- Rownaghi A.A., Rezaei F., Hedlund J. // Micropo. Mesopor. Mater. 2012. V. 151. P. 26.
- 28. Li N., Meng C., Liu D.H. // Fuel. 2018. V. 233. P. 283.
- Gao P., Xu J., Qi G.D., Wang C.Q., Zheng Y.X. // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 9809.
- Dai Q.G., Bai S.X., Wang X.Y., Lu G.Z. // J. Porous. Mater. 2014. V. 21. P. 1041.
- Liu F.J., Willhammar T., Wang L. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 4557.

- 32. Xu T., Zhang Q., Song H. // J. Catal. 2012. V. 295. P. 232.
- Wang N., Hou Y., Sun W., Cai D., Chen Z., Liu L. // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 243. P. 721.
- Sugi Y., Kubota Y., Komura K. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 299. P. 157.
- 35. Xin H.C., Li X.P., Li, X.P. // J. Catal. 2014. V. 312. P. 204.
- Groen J.C., Peffer L.A.A., Pérez-Ramírez J. // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 60. P. 1.
- 37. Kwok K.M., Ong S.W.D., Chen L.W., Zeng H.C. // ACS Appl. 2019. V. 11. P. 14774.
- Hasan Z., Jun J.W. Kim C.U. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 61. P. 469.
- 39. *Wan W.L., Fu T.J., Qi R.Y., Li Z. //* Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 13040.
- 40. Pérez-Ramírez J., Christensen C.H., Egeblad K. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 2530.
- 41. Zhang J.G., Qian W.Z., Kong, C.H., Wei F. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 2982.

Methanol to Aromatic Reaction over HZSM-5: Co-Effect Desilication and SiO₂ Deposition

Hui Li¹, Peng Dong¹, Dong Ji¹, Xinhong Zhao¹, Chunqiang Li¹, and Guixian Li^{1, *}

¹College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, PR China *e-mail: lgxwyf@163.com

In this work Si/HZSM-5-0.09M catalyst was prepared using desilication and re-growth of SiO₂ method, which was characterized by XRF, XRD, SEM, NH₃-TPD, and N₂ adsorption/desorption. Meanwhile, the structure–activity relationship was comprehensively discussed. The results revealed that the aromatics total selectivity of Si/HZSM-5-0.09M catalyst was significantly improved, from 33 to 54.8% compared to HZSM-5 under the optimal conditions. Also, the selectivity of *p*-xylene over Si/HZSM-5-0.09M catalyst increased from 4.6 to 19.8% compared to HZSM-5. The total selectivity of benzene, toluene, and xylene over Si/HZSM-5-0.09M catalyst was significantly improved by 66.1% compared to that of HZSM-5. Thus, an excellent catalytic effect has been found, which indicates that the SiO₂ deposition on the surface favors the enhancement of the *p*-xylene selectivity in the methanol aromatization reaction.

Keywords: HZSM-5, methanol, p-xylene, selectivity, MTA reaction

УДК 54.057:547.1:544.02:544.4

АКТИВНОСТЬ НОВОГО КОМПЛЕКСА ХРОМА(III) С ПЕНТАДЕНТАТНЫМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА СО СВЯЗЫВАЮЩИМ УЗЛОМ (N₃O₂) В РЕАКЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПРОПИЛЕНОКСИДОМ

© 2021 г. О. М. Чуканова^{*a*, *}, Т. А. Баженова^{*a*}, О. Г. Шеверденкина^{*a*}, Ю. В. Манакин^{*a*}, И. А. Якушев^{*b*}, А. Б. Корнев^{*a*}, И. В. Седов^{*a*, *c*}

^aΦГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия ^bФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

^сФГБОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 51, Москва, 119991 Россия

*e-mail: olchukan@icp.ac.ru Поступила в редакцию 11.01.2021 г. После доработки 03.02.2021 г. Принята к публикации 04.02.2021 г.

Реакция диоксида углерода с пропиленоксидом проведена в присутствии нового пентадентатного комплекса хрома дихлоро[2,6-диацетилпиридин бис-(4-*mpem*-бутилбензоилгидразон] хром(III). Изучена кинетика реакции при изменении ее условий (температура, давление, концентрация катализатора). Найдены оптимальные условия синтеза циклического карбоната в присутствии нового комплекса хрома. Определено значение эффективной энергии активации формирования циклического карбоната. Активность катализатора в значительной степени определяется природой заместителя R в лиганде 2,6-диацетилпиридин бис-(4-R-бензоилгидразон).

Ключевые слова: диоксид углерода, катализаторы, кинетика, комплекс хрома, пропиленоксид **DOI:** 10.31857/S0453881121030011

введение

Реакции СО₂ с эпоксидами различного строения, приводящие к образованию циклических карбонатов или поликарбонатов, протекают в присутствии катализаторов [1, 2], среди которых наибольшей активностью и селективностью обладают системы на основе комплексов металлов с органическими лигандами. Циклические карбонаты находят широкое применение, в том числе, в качестве интермедиатов в синтезе фармацевтических препаратов, пластиков, электролитов в литий-ионных аккумуляторах, а также альтернативных традиционным нетоксичных растворителей. Поликарбонаты могут использоваться как биоразлагаемые и биосовместимые полимерные материалы. Комплексы хрома, кобальта, алюминия, цинка, и др. металлов являются катализаторами в реакции CO_2 с эпоксидами [1, 2]. Наиболее широко применяются комплексы с тетрадентатными лигандами саленового (N_2O_2) типа, например, с лигандом бис(3,5-дитретбутилсалицилиден)-1,2-диаминоциклогексан) [2].

В последнее время в литературе появилось довольно много работ по синтезу и изучению строения и свойств семикоординационных пентагонально-бипирамидальных (ПБП) комплексов переходных металлов (Со, Ni, редкоземельные элементы) с пентадентатными основаниями Шиффа с плоским хелатным кольцом (N_3O_2) типа. Это связано с тем, что экспериментальное и теоретическое исследование семикоординационных металлических центров с пентагонально-бипирамидальной D5h локальной симметрией показало: такие центры являются перспективными анизотропными спиновыми носителями и могут быть использованы в качестве строительных блоков для создания новых материалов, проявляющих свойства мономолекулярных магнитов [3].

Количество комплексов хрома(III) с геометрией ПБП очень ограничено. В литературе имеется

Сокращения и обозначения: ПБП – пентагонально-бипирамидальная геометрия комплекса; PPNCl – бис-(трифенилфосфин)иминия хлорид; РО – пропиленоксид; НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение; ТОГ – число оборотов реакции; РС – поликарбонат; СС – циклический карбонат.



Рис. 1. Схема плоского пентадентатного лиганда с открытым циклом на основе 2,6-диацетилпиридина (а) и структура комплекса L1CrCl₂ (б).

лишь несколько сообщений о структурно охарактеризованных ПБП-комплексах хрома с пентадентатными (N₃O₂) основаниями Шиффа [4, 5].

Возможность применения комплексов металлов с пентадентатными (N_3O_2) лигандами в реакции CO_2 с эпоксидами до настоящего времени не исследовалась. Хотя, поскольку такие комплексы химически схожи с комплексами Cr(III) с тетрадентатными основаниями Шиффа селенового (N_2O_2) типа, есть основания полагать, что они тоже могут выступать в качестве катализаторов в реакциях CO_2 с эпоксидами, причем за счет изменения геометрии и электронного строения активного центра может быть изменена скорость и специфичность катализируемой реакции.

Нами были синтезированы новые комплексы хрома с неописанными ранее пентадентатными лигандами со связывающим узлом (N_3O_2), 2,6диацетилпиридин бис-(4-*R*-бензоилгидразон) с заместителями R в *пара*-положении фенильных колец лиганда (R = ^{*i*}Bu, L1, OMe, L2), см. рис. 1а. Представляло интерес изучить возможность применения этих комплексов как катализаторов в реакции CO₂ с эпоксидами, а также сопоставить особенности протекания процесса в присутствии новых комплексов и известных саленовых аналогов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

2,6-Диацетилпиридин, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, 4-третбутилбензойная кислота, тионилхлорид, гидразингидрат (50–60% N_2H_4) были приобретены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. Сокатализатор бис-(трифенилфосфин)иминия хлорид **PPNCI** получен от "Strem Chemicals". Пропиленоксид (**PO**) ("Sigma-Aldrich") осушали перегонкой над CaH₂. CO₂ (99.8%) получен от фирмы "Линде Газ".

Инфракрасные спектры регистрировали с помощью инфракрасного спектрометра Spectrum 100 ("Perkin Elmer", США) с Фурье-преобразованием.

Элементный анализ выполнен в аналитическом отделе Института проблем химической физики РАН на приборе Vario Micro cube ("Elementar Analysensysteme GmbH", Германия).

Спектры ¹Н ЯМР регистрировали на приборе AVANCE III 500-МНz ("Bruker" Германия), растворяя образцы в CDCl₃.

Синтез лиганда

Для синтеза лиганда метил-4-трет-бутилбензоат получали из 4-трет-бутилбензойной кислоты, метанола и тионилхлорида [6] с выходом 85%, гидразид 4-трет-бутилбензойной кислоты получали с выходом 75% из метил-4-трет-бутилбензоата и гидразингидрата в метаноле в соответствии с ранее опубликованной процедурой [7]. Лиганд 2,6-диацетилпиридин бис-(4-*mpem*-бутилбензоилгидразон), **L1**, был получен реакцией кетон-гидразиновой конденсации между одним эквивалентом 2,6-диацетилпиридина и двумя эквивалентами гидразида 4-трет-бутилбензойной кислоты в 96% этаноле подобно ранее описанной методике [8]. Выход составлял более 90%.

Синтез комплекса

К смеси CrCl₃ · 6H₂O (0.392 г, 1.47 ммоль) и L1 (0.75 г, 1.47 ммоль) в круглодонной колбе. снабженной магнитной мешалкой, добавляли абсолютный ацетонитрил (40 мл). Реакционную смесь перемешивали при 70°С в течение часа. Раствор вначале приобретал темно-зеленую окраску за счет частичного растворения соли хрома, а затем цвет менялся на коричневый, при этом соль хрома и лиганд полностью растворялись. Через час реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через стеклянный фильтр Шотта от небольшого осадка. Раствор оставляли при температуре -18°C на 12 ч. Из раствора выпадали светло-коричневые кристаллы комплекса L1CrCl₂. Раствор декантировали, кристаллы промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход: 0.42 г, 0.66 ммоль (45%). Найденные значения содержания элементов для синтезированного соединения составили (%): С -58.05; H - 5.81; N - 10.68. Расчетные значения содержания элементов для C₃₁H₃₆Cl₂CrN₅O₂ равны (%): C – 58.77; H – 5.69; N – 11.06. Данные FT-IR (ΗΠΒΟ), ν_{max} (см⁻¹): 371 с., 524 с., 551 с., 682 с., 846 cp., 921 cp., 1075 cp., 1127 c., 1166 c., 1190 c., 1269 c., 1314 c., 1386 c., 1435 cp., 1458 cp., 1491 cp., 1529 c., 1557 c., 1590 cp., 1605 c., 2867 c., 2902 c., 2960 с., 3068 сл. Монокристаллы комплекса для проведения рентгеноструктурного анализа получали путем наслоения диэтилового эфира на раствор полученных кристаллов в хлористом метилене.

Синтез лигандов 2,6-диацетилпиридин бис-(бензоилгидразон) (L), 2,6-диацетилпиридин бис-(4-метоксибензоилгидразон) (L2) и комплексов LCrCl₂, L2CrCl₂ проводили аналогично описанной выше методике.

Рентгеноструктурный анализ

Данные рентгеновской дифракции для комплекса L1CrCl₂ получены на дифрактометре D8 Venture ("Bruker", Германия) в режиме ф-и ω-сканирования в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН при температуре 100 K (λ = = 0.71073 Å, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec IuS 3.0). Первичное индицирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений производили с использованием пакета программ Bruker APEX3 [9]. Поправку на поглощение интенсивности отражений производили по программе SADABS [9]. Структуру расшифровывали прямыми методами и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов по F² в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Остаточная электронная плотность, относящаяся к разупорядоченному нейтральному Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплекса L1CrCl₂

Параметр	L1CrCl ₂
Эмпирическая формула	$C_{31}H_{36}Cl_2CrN_5O_2$
Формульная масса, г/моль	633.55
Размеры кристалла, мм	$0.070 \times 0.050 \times 0.030$
Темп. кристалла, К	100(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
	$a = 22.9185(12)^*$
Параметры ячейки, Å* и град**°	$b = 19.4153(10)^*$
	$c = 7.4685(4)^*$
	$\beta = 90.727(2)^{**}$
<i>V</i> , Å ³	3323.0(3)
Z(Z')	4
$ ho_{\rm выч},$ г/см 3	1.266
μ, мм ⁻¹	0.539
<i>F</i> (000)	1324
$\theta_{\min}/\theta_{\max}$, град	2.064/28.766
Интервалы индексов отражений	$-30 \le h \le 30;$
	$-26 \le k \le 26;$
	$-10 \le l \le 10$
Измерено отражений	48741
Независимых отражений (R_{int})	8603 (0.0801)
R -факторы по $I \ge 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0534,$
	$wR_2 = 0.1256$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0883,$
	$wR_2 = 0.1410$
GOOF	1.020
$T_{\rm max}/T_{\rm min}$	0.7458/0.6400
Остаточная электронная	0.925/-0.797
плотность (min/max). $e \times A^{-3}$	

растворителю, удалена при помощи процедуры SQUEEZE в программе PLATON [10]. Атомы водорода помещали в рассчитанные положения и уточняли в модели "наездника" с $U_{iso}(H) = 1.5 \times U_{eq}(C)$ для атомов водорода метильных групп и $1.2 \times U_{eq}(C)$ для остальных атомов водорода.

Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [11] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [12]. Кристаллографические данные для соединения L1CrCl₂ депонированы в Кембриджском Центре кристаллографических данных **CCDC № 2051001** (<u>http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif</u>).

Основные сведения о структуре комплекса и параметрах уточнения приведены в табл. 1.

Расстояние	Значение, Å
Cr(1)–N(3)	2.232(2)
Cr(1)–O(2)	1.9427(19)
Cr(1)-Cl(1)	2.3285(8)
Cr(1)–O(1)	2.1402(18)
Cr(1)–N(2)	2.432(2)
Cr(1) - N(4)	2.021(2)
Cr(1)-Cl(2)	2.3136(8)
Углы	Значение, °
O(2)-Cr(1)-N(4)	77.90(8)
O(2)–Cr(1)–O(1)	77.57(7)
N(4) - Cr(1) - N(3)	73.33(8)
O(2)–Cr(1)–Cl(2)	91.85(6)
N(4)-Cr(1)-Cl(2)	90.28(7)
O(1) - Cr(1) - Cl(2)	93.32(6)
N(3)-Cr(1)-Cl(2)	86.95(6)
O(2) - Cr(1) - Cl(1)	94.71(6)
N(4)-Cr(1)-Cl(1)	88.24(6)
O(1) - Cr(1) - Cl(1)	90.95(6)
N(3)-Cr(1)-Cl(1)	85.89(6)

Таблица 2. Некоторые межатомные расстояния и углы в комплексе L1CrCl₂

Реакция СО2 с пропиленоксидом

Катализатор L1CrCl₂ и сокатализатор PPNCl в нужной пропорции растворяли в пропиленоксиде (3.5-4.5 мл) в атмосфере аргона и перемешивали в течение 15 мин. Концентрацию катализатора варьировали в диапазоне $(3-9.2) \times 10^{-3}$ моль/л. Раствор переливали в предварительно откачанный металлический реактор объемом 0.1 л, снабженный магнитной мешалкой, в атмосфере СО₂. В реакторе поднимали давление подачей СО₂ и подключали нагретый до необходимой температуры термостат. В ходе реакции поддерживали постоянное давление. Кинетику расхода СО2 регистрировали, измеряя давление СО₂ в калиброванной мерной емкости, соединенной с реактором. Количество СО₂ рассчитывали по градуировочной кривой, выражающей зависимость массы СО₂ от давления в мерной емкости. Реакцию заканчивали, охлаждая реактор до комнатной температуры и сбрасывая давление. Небольшое количество реакционной смеси отбирали из реактора и регистрировали спектр ¹Н ЯМР. Относительное содержание пропиленоксида, израсходованного в образование продуктов, рассчитывали по спектрам ЯМР ¹Н. ¹Н ЯМР (CDCl₃, 500 МГц), м. д.: циклический карбонат: 1.49, 1.51 (д, 3H, CH₃); 4.02, 4.03, 4.05 (дд, 1Н, СН₂);

4.55, 4.56, 4.58 (дд, 1H, C*H*₂); 4.86 (м, 1H, C*H*); сополимер: 1.33, 1.35 (д, 3H, C*H*₃); 4.11–4.30 (м, 2H, C*H*₂); 5.01 (м, 1H, C*H*).

Для определения растворимости CO_2 в пропиленоксиде проводили две серии экспериментов, вводя в реактор 10 или 20 мл пропиленоксида и измеряя мерным объемом общее количество CO_2 в реакторе при давлении 0.7 МПа при различных температурах. Расчет растворимости CO_2 в пропиленоксиде осуществляли по разнице полученных значений для 10 или 20 мл пропиленоксида, вводя поправки на изменение объема CO_2 в газовой фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и кристаллическая структура катализатора

Взаимодействие соли $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ с плоским пентадентатным лигандом со связывающим узлом (N₃O₂), рис. 1а, в среде ацетонитрила приводит к образованию нейтрального семикоординационного комплекса $LCrCl_2$ с умеренным выходом, до 50% на взятую соль хрома(III). Строение комплекса установлено методом монокристальной дифрактометрии. Комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе P21/с. На рис. 16 приведена молекулярная структура комплекса L1CrCl₂.

В структуре комплекса координационное число центрального атома хрома равняется 7. Атом хрома находится в окружении трех атомов азота и двух атомов кислорода пентадентатного хелатного лиганда в экваториальной плоскости, причем один атом азота N5 депротонирован, и общий заряд лиганда равен -1. В аксиальных положениях его координационное окружение дополняют два иона Cl⁻, и таким образом хром находится в слабо искаженном пентагонально-бипирамидальном координационном окружении. Некоторые межатомные расстояния и углы приведены в табл. 2.

В этом соединении экваториальный пентадентатный лиганд прочно связан с металлом, в то время как аксиальные лиганды Cl⁻ легко вступают в реакции замещения. Лабильность аксиальных лигандов и возможность легкого замещения их другими однозарядными или нейтральными малыми молекулами при сохранении симметрии кристаллического поля вокруг ионов Cr(III), повидимому, важно для проявления ими каталитической активности в реакции CO₂ с эпоксидами.

Кинетика реакции СО2 с пропиленоксидом

Сравнение активности различных каталитических систем в реакциях СО₂ с эпоксидами проводят, используя параметр TOF, который рассчитывают по количеству молей эпоксида, вступившего в реакцию, в расчете на моль катализатора за час. ТОГ определяют, как правило, измеряя выход продуктов реакции. Значения ТОГ (ч⁻¹) изменяются в широком диапазоне от нескольких единиц до нескольких тысяч в зависимости от состава каталитической системы (строения комплекса, типа сокатализатора), природы эпоксида, условий проведения реакции (температура, давление, соотношение сокатализатор/катализатор). В настоящее время широкий круг комплексов Co, Cr, Zn, Al, Fe, Ti и др. металлов с различными лигандами применяется в реакциях СО₂ с эпоксидами, они описаны в обзорах [1, 2]. В разных работах сведения о значениях TOF для одной и той же каталитической системы могут отличаться довольно значительно, так как данные получают в различных условиях проведения процессов.

Реакция CO_2 с пропиленоксидом протекает с наибольшей скоростью по сравнению с другими эпоксидами [1], поэтому она используется как модельная для сравнения активности различных каталитических систем. В ходе реакции возможно образование двух продуктов: поликарбоната (**PC**) и циклического карбоната (**CC**) (схема 1):



Схема 1. Общая схема реакции CO₂ с пропиленоксидом.

Для ускорения реакции ее проводят в присутствии катализатора и сокатализатора. Среди сокатализаторов наиболее широко используются соли четвертичного аммония [2]. В настоящей работе в качестве сокатализатора применили известную соль PPNCl, чтобы сопоставить кинетические параметры реакции, протекающей в присутствии нового комплекса и известных из литературы аналогов. Данных о кинетике процес- $\cos CO_2$ с эпоксидами в литературе мало, в некоторых работах исследовалось накопление продуктов в ходе реакции с применением ИК-спектроскопии. В представленной работе кинетику изучали по поглощению СО₂ в ходе реакции, эта методика не используется другими авторами. Одной из главных задач было исследование кинетики реакции СО2 с пропиленоксидом в присутствии комплекса L1CrCl₂ при изменении условий ее протекания, а также измерение энергетических параметров реакции. Реакцию проводили в диа-



Рис. 2. Зависимость количества поглощенного CO₂ от времени при различных концентрациях катализатора L1CrCl₂: 3.6×10^{-3} (*1*), 6.4×10^{-3} (*2*) и 9.2×10^{-3} моль/л (*3*). $P_{CO_2} = 0.7$ МПа, $T = 75^{\circ}$ С, [PPNCl]/[L1CrCl₂] = 2.

пазоне температур 60–85°С, давлений 0.5– 1.1 МПа, при различных соотношениях сокатализатор/катализатор и концентрациях комплекса.

На рис. 2 показаны типичные для данной системы кинетические кривые, полученные при варыровании концентрации катализатора и соотношении сокатализатор/катализатор, равном 2.

Зависимость поглощения CO_2 от времени носит *S*-образный характер. Начальный период характеризуется низкой скоростью, затем реакция протекает при постоянной скорости до конверсии эпоксида около 20%, после чего реакция постепенно замедляется. Замедление может быть связано с накоплением продукта, в котором растворимость CO_2 ниже, чем в исходном РО. Для сопоставления полученных нами результатов с литературными мы рассчитывали в единицах ТОГ скорость реакции на стационарном участке.

Как видно из рис. 3, с ростом концентрации от 3×10^{-3} до 9.2×10^{-3} моль/л значения ТОГ в среднем изменяются несущественно (наблюдается уменьшение ТОГ на 5%). Первый порядок реакшии по катализатору в широком диапазоне его концентраций свидетельствует в пользу моноцентрового механизма активации процесса. Ранее при изучении кинетики реакции СО₂ с пропиленоксилом в присутствии саленового комплекса мы наблюдали изменение порядка реакции по катализатору от второго к первому с ростом концентрации катализатора [13]. Бицентровый механизм активации процесса в присутствии саленовых комплексов отмечен и в других работах [14, 15]. Полученные нами результаты говорят о том, что реакция в присутствии комплек-



Рис. 3. Изменение скорости реакции в единицах ТОF с концентрацией катализатора. $P_{CO_2} = 0.7 \text{ M}\Pi \text{a}, T = 75^{\circ}\text{C}, [PPNCl]/[L1CrCl_2] = 2.$

са $L1CrCl_2$ протекает по моноцентровому механизму, а каталитическая система сохраняет активность при низких концентрациях.

Известно, что селективность процесса определяется главным образом типом катализатора (составом лиганда, природой металла), но на нее влияют и другие факторы, например, соотношение сокатализатор/катализатор. Как правило, с ростом этого соотношения увеличивается доля циклического карбоната в продуктах реакции [15]. В присутствии комплекса L1CrCl₂ наблюдается в основном образование циклического карбоната. При проведении реакции с соотношением сокатализатор/катализатор <1 в продуктах ре-

акции обнаруживается небольшое количество сополимера (рис. 4).

С ростом соотношения [PPNCI]/[L1CrCl₂] возрастает скорость процесса (рис. 4а). При соотношении, равном 2, скорость достигает максимального значения и далее практически не изменяется. Селективность реакции (*f*) рассчитывали из ЯМР-спектров продуктов реакции, сравнивая количество эпоксида, израсходованного на образование циклического карбоната, и суммарное количество эпоксида, израсходованного на образование обоих продуктов реакции:

$$f = n_{\rm PO,CC} / (n_{\rm PO,CC} + n_{\rm PO,PC})$$

При [PPNCI]/[L1CrCl₂] = 0.5 наблюдается появление двух продуктов — как полимерного, так и циклического (рис. 46). При [PPNCI]/[L1CrCl₂] = 1 доля эпоксида, израсходованного на образование циклического карбоната, высока и составляет 0.98, а при соотношении 2 и выше в присутствии комплекса L1CrCl₂ реакция протекает селективно в сторону образования циклического карбоната.

Скорость реакции эпоксидов с CO_2 , как правило, увеличивается с ростом давления в системе. При повышении давления до 0.7 МПа, действительно, значение TOF растет (рис. 5). Однако далее с повышением давления до 1.1 МПа скорость реакции постепенно уменьшается. Экстремальный характер зависимости производительности каталитической системы от давления CO_2 отмечали также и ранее при применении различных катализаторов. Например, наибольший выход циклического карбоната в присутствии комплекса хрома саленового типа 1,2-дифенил-этилендиамин-бис(3,5-дитретбутилсалицилиден) хром(III) хлорид (сокатализатор диметиламинопиридин) в



Рис. 4. Зависимости скорости (а) и селективности (б) реакции от соотношения сокатализатор/катализатор. $P_{CO_2} = 0.7 \text{ M}\Pi a$, $T = 75^{\circ}\text{C}$, $[L1\text{CrCl}_2] = (6-8) \times 10^{-3} \text{ моль/л.}$



Рис. 5. Изменение скорости процесса в единицах TOF с давлением CO₂. $T = 75^{\circ}$ C, [PPNCI]/[L1CrCl₂] = = 2, [L1CrCl₂] = (6-8) × 10⁻³ моль/л.

работе [16] был получен при давлении CO_2 , равном 0.4 МПа. Снижение скорости реакции с ростом давления CO_2 в диапазоне 0.7—1.1 МПа может быть связано с конкуренцией между CO_2 и эпоксидом при координации к активному центру катализатора, но для определенных выводов необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, были выявлены оптимальные условия селективного синтеза циклического карбоната в присутствии комплекса $L1CrCl_2$: давление $CO_2 - 0.7$ МПа, соотношение сокатализатор/катализатор – 2. В этих условиях проведено определение эффективной энергии активации процесса. С ростом температуры скорость реакции увеличивается. В общем виде зависимость скорости от температуры описывается уравнением:

$$w = k \times [L1CrCl_2] \times [PO] \times [CO_2]_{PO}$$

где $[CO_2]_{PO}$ – концентрация CO_2 в пропиленоксиде.

Выше было показано, что для исследуемой реакции наблюдается первый порядок по концентрации L1CrCl₂ и первый порядок по концентрации CO₂ до давления 0.7 МПа. Реакцию проводили в среде эпоксида, поэтому его концентрация была постоянной. Однако при расчетах энергии активации необходимо принять во внимание изменение концентрации CO₂ в пропиленоксиде с температурой. Мы измерили концентрацию растворенного CO₂ в пропиленоксиде при различных температурах в диапазоне 55–85°С. Константа Генри изменяется с температурой в соответствии с уравнением Вант Гоффа и описывается следующей зависимостью:

$$\ln H = -(10.77 \pm 0.58) + (2850 \pm 183) \times T^{-1},$$

где H выражена в моль π^{-1} атм $^{-1}$.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021



Рис. 6. Зависимость приведенной скорости реакции w_1 от температуры. $P_{CO_2} = 0.7 \text{ МПа}$, [PPNCl]/[L1CrCl₂] = 2, [L1CrCl₂] = (6-8) × 10⁻³ моль/л.

Для определения эффективной энергии активации формирования циклического карбоната из CO_2 и пропиленоксида в присутствии L1CrCl₂ рассчитывали приведенную скорость w_1 :

$$w_1 = d[CO_2]_{PO}/dt \times ([L1CrCl_2] \times [CO_2]_{PO})^{-1}.$$

Экспериментальные значения w_1 представлены на рис. 6 в координатах Аррениуса.

Согласно полученным данным величина эффективной энергии активации процесса образования циклического карбоната из CO₂ и пропиленоксида в присутствии L1CrCl₂ составляет 101.2 \pm \pm 7.1 кДж/моль. Это значение можно сопоставить с энергией активации того же процесса при применении саленового комплекса хрома, оцененной в 87.4 кДж/моль [17]. Бо́льшая величина энергии активации при проведении реакции в присутствии L1CrCl₂ показывает, что комплекс эффективнее работает в условиях высоких температур. Значения скоростей реакции при различных температурах представлены в табл. 3 (строки 1–4).

Заместители в пентадентатном (N_3O_2) лиганде оказывают большое влияние на активность комплекса. Введение ряда разных заместителей в положение 4 при фенильных кольцах лиганда показало, насколько различаются значения скоростей реакции при применении этих комплексов в одинаковых условиях (табл. 3). Скорость реакции снижается в ряду: ^{*г*}Ви > OMe > H. В последнем случае, при отсутствии заместителя, реакция не протекает.

Аналогичные закономерности наблюдались при исследовании влияния различных заместителей в лигандном окружении саленовых комплексов на активность катализаторов. Например, максимальной активностью характеризовались

№	Комплекс	Заместитель R	<i>T</i> , °C	ТОF, ч ⁻¹
1	L1CrCl ₂	^t Bu	70	386.4
2	L1CrCl ₂	^t Bu	75	560.3
3	L1CrCl ₂	^t Bu	80	818.5
4	L1CrCl ₂	^t Bu	85	1439
5	L2CrCl ₂	OMe	70	364.0
6	LCrCl ₂	Н	70	<50

Таблица 3. Скорость реакции CO₂ с пропиленоксидом в единицах ТОГ при различных температурах*

* Условия реакции: давление -0.7 МПа, [PPNCl]/[L1CrCl₂] = = 2; концентрация комплекса $-(5.5-8) \times 10^{-3}$ моль/л.

комплексы с двумя *трет*-бутильными заместителями ($\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2 = {}^t \mathbf{B}\mathbf{u}$, схема 2).



Mt = Co, Cr

Схема 2. Salen MtX.

При замене одного из заместителей на H ($R_1 = {}^{r}Bu$, $R_2 = H$) значения TOF в реакции PO с CO₂ резко уменьшаются от 568 до 48 ч⁻¹ (катализатор salenCo(OOCCCl₃), 25°C, 1.5 МПа) [18]. Выход продуктов также был низким в реакции цикло-гексеноксида с CO₂ в присутствии комплекса salenCrCl, когда $R_1 = R_2 = H$ (TOF = 15.9 ч⁻¹, 80°C, 5.5 МПа). Значение TOF увеличивалось до 36.2 ч⁻¹, когда $R_1 = R_2 = {}^{r}Bu$ [19].

Саленовые комплексы (N_2O_2) типа близки по строению к использованным в настоящей работе пентадентатным (N_3O_2) комплексам. Литературные данные и полученные нами результаты показывают, что количество и тип заместителей в лиганде могут значительно изменить активность комплекса, что открывает возможности для получения новых активных каталитических систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован новый комплекс хрома(III) с пентадентатным основанием Шиффа с плоским хелатным кольцом (N_3O_2) типа. Рентгеноструктурный анализ комплекса показал, что он характеризуется пентагонально-бипирамидальной симметрией с семикоординационным окружением хрома.

Исследована реакция CO₂ с пропиленоксидом в присутствии нового пентадентатного (N₃O₂) комплекса хрома. Скорость процесса в единицах TOF достигает 1439 ч⁻¹ при температуре 85°С и давлении 0.7 МПа. Эффективная энергия активации составляет 101.2 ± 7.1 кДж/моль, что выше, чем энергия активации того же процесса, протекающего в присутствии известного саленового комплекса хрома.

В широком диапазоне концентраций $(3-9.2) \times 10^{-3}$ моль/л скорость процесса в единицах ТОF не изменяется. Сохранение первого порядка по концентрации катализатора свидетельствует о моноцентровом механизме активации реакции, в отличие от известного саленового комплекса, когда был отмечен бицентровый механизм активации процесса. Моноцентровый механизм активации реакции CO₂ с эпоксидами при использовании нового комплекса хрома позволяет эффективно проводить процесс при низких концентрациях этого комплекса.

В присутствии сокатализатора PPNCl реакция протекает селективно в сторону образования циклического карбоната при соотношении [PPNCl]/[L1CrCl₂] равном 2 и более.

Значительное влияние на активность нового пентадентатного комплекса оказывает природа заместителей в лиганде. Показано, что наиболее эффективен комплекс с *трет*-бутильным заместителем при фенильных кольцах лиганда. Таким образом, изменяя природу заместителей и их количество, можно формировать новые активные каталитические системы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119071190045-0 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН и оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Kozak C.M., Ambrose K., Anderson T.S. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 376. P. 565.
- Decortes A., Castilla A.M., Kleij A.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 9822.
- Craig G.A., Murrie M. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 2135.

- 4. Pichon C., Elrez B., Béreau V., Duhayon C., Sutter J.-P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 340.
- Rychlewska U., Palenik R.C., King R.W., Palenik G.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975. P. 799.
- Zhang G., Yu Y., Zhao Y., Xie X., Ding C. // Synlett. 2017. V. 28. P. 1373.
- Murty M. S. R., Penthala R., Polepalli S., Jain N. // Med. Chem. Res. 2016. V. 25. P. 627.
- Giordano T.J., Palenik G.J., Palenik R.C., Sullivan D.A. // Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 2445.
- 9. Bruker (2016). APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 9.
- 11. Sheldrick G.M. // ActaCryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 12. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.

- 13. Chukanova O.M., Perepelitsina E.O., Belov G.P. // Polym. Sci. B. 2014. V. 56. № 5. P. 547.
- 14. Cohen C.T., Chu T., Coates G.W. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 10869.
- 15. *Kember M.R., Buchard A., Williams C.K. //* Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 141.
- Paddock R.L., Nguyen S.T. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 11498.
- 17. *Чуканова О.М., Белов Г.П.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 280.
- Lu X.-B., Wang Y.-M., Zhang R., Zhang Y.-J., Peng X.-J. Zhang Z.-C., Li B. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 1664.
- Darensbourg D.J., Mackiewicz R.M., Rodgers J.L., Fang C.C., Billodeaux D.R., Reibenspies J.H. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 19. P. 6024.

Activity of a New Cr^{III} Complex with the Pentadentate (N_3O_2) Schiff-Base Ligand in the Reaction of Carbon Dioxide with Propylene Oxide

O. M. Chukanova^{1, *}, T. A. Bazhenova¹, O. G. Sheverdenkina¹, Yu. V. Manakin¹, I. A. Yakushev², A. B. Kornev¹, and I. V. Sedov^{1, 3}

¹Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia ²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia ³Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia *e-mail: olchukan@icp.ac.ru

The reaction of carbon dioxide with propylene oxide has been carried out in the presence of a new pentadentate Cr complex dichloro[2,6-diacetylpyridine bis(4-*tert*-butylbenzoylhydrazone)]chromium(III) The kinetics was studied at different reaction conditions with varied temperature, pressure and catalyst concentration. The optimal regime of the cycle carbonate synthesis in the presence of new complex has been determined, and the effective activation energy of the process was estimated. The activity of catalyst depends significantly on the nature of substituent R in the ligand 2,6-diacetylpyridine bis-(4-R-benzoylhydrazone).

Keywords: carbon dioxide, catalysts, kinetics, chromium complex, propylene oxide

УДК 542.973:549.67:543.422.8

УСКОРЕННЫЙ СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА Ү СУБМИКРОННЫХ РАЗМЕРОВ Путем Микроволнового нагрева

© 2021 г. Thiquynhxuan Le^{*a*, *b*, *, Tian Wang^{*a*, *b*}, A. V. Ravindra^{*a*, *d*}, Yuquan Xuxiang^{*c*}, Shaohua Ju^{*a*, *b*, **. Libo Zhang^{*a*, *b*, ***}}}

^аФакультет металлургической и энергетической технологии, Куньминский университет науки и технологии, Куньмин 650093, Юньнань, КНР ^bГоловная лаборатория новых металлургических процессов, Куньминский университет науки и технологии, Куньмин 650093, Юньнань, КНР ^cЮньнанский центр инвестиций в разработку новых материалов, Куньмин 650093, Юньнань, КНР ^dКафедра физики и нанотехнологий , Институт науки и технологий SRM, Kammankyлатур, Тамил Наду, 603203 Индия *e-mail: quynhxuanlt@kust.edu.cn **e-mail: shj_200801@126.com **e-mail: zhanglibopaper@126.com Поступила в редакцию 05.11.2020 г. После доработки 08.12.2020 г.

Цеолиты субмикронных размеров привлекают внимание исследователей, поскольку они отличаются термостабильностью, высокой каталитической активностью и однородным размером частиц. В настоящей работе описан новый метод синтеза цеолита Y субмикронных размеров, основанный на микроволновом нагревании. Исследовано влияние структурирующих агентов, температуры синтеза, времени кристаллизации и концентрации щелочи на результаты синтеза субмикронных частиц цеолита Y. Для характеристики полученных продуктов синтеза использованы методы РФА, СЭМ и проведены измерения размера частиц. Экспериментальные данные показали, что добавка структурирующего агента, повышение температуры, увеличение содержания щелочи и продолжительности микроволнового излучения способствуют образованию и росту кристаллов цеолита Y. Однако слишком большая концентрация щелочи приводит к растворению сформировавшихся кристаллов, а чрезмерное повышение температуры синтеза или времени кристаллизации нарушает однородное распределение частиц по размерам и даже вызывает структурные превращения. Показано, что при микроволновом нагреве смеси с Na₂O : Al₂O₃ = 3, проведенном при 110°C всего за 2 ч удалось получить цеолит Y, в котором 80% кристаллического материала составляют частицы с размерами 0.5-0.8 мкм.

Ключевые слова: субмикронные частицы, цеолит Y, процесс синтеза, микроволновое излучение **DOI:** 10.31857/S0453881121030047

1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой каталитической активности и термостабильности цеолит Y нашел широкое применение в процессах каталитического крекинга, гидрокрекинга, каталитического риформинга, изомеризации и алкилирования [1–3]. Обычно размер частиц цеолита Y, получаемого традиционным гидротермальным способом, превышает 1 мкм [4, 5]. Однако у цеолитов с крупными размерами частиц внешняя поверхность мала, а длина внутрикристаллических каналов довольно велика, что ухудшает поведение в катализе катализаторов, приготовленных из крупнокристаллических образцов. В то же время для мелкокристаллических цеолитов характерна бо́льшая внешняя поверхность, повышенная каталитическая активность, менее интенсивное коксообразование и, соответственно, лучшие показатели в катализе, чем у цеолитов с более крупными кристаллами [6–8]. Однако необходимость точно соблюдать условия эксплуатации и регенерации катализаторов не позволяет использовать в промышленности цеолиты с очень малыми кристаллитами.

Сокращения: РФА – рентгенофазовый анализ, СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.
Кроме того, термическая и гидротермальная стабильность очень мелких частиц снижается, что приводит к потере стабильности катализаторов, содержащих такие частицы [9]. Подобные катализаторы не способны выдержать жестких условий в каталитическом реакторе и обеспечить необходимый срок службы. Таким образом возникает необходимость регулировать размер частиц цеолитов в определенных пределах с тем, чтобы приготовленные из них катализаторы обладали как высокой активностью, так и требуемой стабильностью.

Понятие "субмикронный цеолит" относится к цеолитам с размером частиц 0.1-1.0 мкм. На синтез таких субмикронных цеолитов и были направлены усилия многих исследователей [10, 11]. В ряде работ [9, 12-14] изучены корреляции между размером частиц цеолитов и их эффективностью в качестве катализаторов. Было установлено, что субмикронные цеолиты более эффективны в катализе, чем цеолиты микронного размера, а по сравнению с наноразмерными цеолитами У (<100 нм) они отличаются повышенной стабильностью в гидротермальных условиях. Оказалось, что кристалличность цеолитов быстро падает по мере того, как увеличивается доля частиц с размером менее 0.5 мкм. Выяснилось также, что субмикроскопические цеолиты, содержащие частицы от 0.5 до 0.8 мкм, характеризуются однородным распределением частиц по размерам, а кроме того, они разрушаются при более высоких температурах, чем обычные коммерческие цеолиты Y [9, 14]. Соответственно, субмикроскопические цеолиты такого типа могут найти применение при приготовлении катализаторов каталитического крекинга. Обычно субмикроскопические цеолиты получают воздухоструйным распылением порошка, который образуется в шаровой мельнице при растирании крупнокристаллических цеолитов, синтезируемых традиционным методом гидротермального синтеза [15]. Хотя этот метод и позволяет в определенных пределах уменьшить размер кристаллитов, часто он может привести к разрушению структуры и потере кристалличности и тем самым ухудшить активность и стабильность катализатора, который будет приготовлен на его основе. По-видимому, все эти трудности возможно обойти, если попытаться синтезировать цеолиты субмикронных размеров путем прямой кристаллизации.

Следует, однако, напомнить, что процесс синтеза цеолита Y традиционным гидротермальным методом занимает 10–50 ч, а иногда даже и несколько дней [16–18]. Повышение продолжительности кристаллизации сокращает съем продукции и отражается на эффективности использования цеолитных катализаторов. Для того чтобы сократить продолжительность синтеза, прибегают к помощи микроволнового нагревания, которое обеспечивает быстрое нагревание, высокую селективность и хороший выход продуктов. В одной из первых работ [17] с помощью пульсирующего микроволнового излучения реакционную смесь нагрели до 120°С, выдержали при этой температуре 2-6 мин для завершения процесса зародышеобразования и после этого еще 3-6 ч поддерживали температуру смеси на уровне 100°С до окончания периода роста кристаллов. Эти данные показали возможность использования микроволнового нагревания лля синтеза пеолита У с хорошей кристалличностью за непродолжительное время и при сравнительно невысокой температуре. В работе [18] приведены данные о том, что с помощью микроволнового нагрева можно быстро синтезировать цеолит У с размерами кристаллитов ≤0.5 мкм. Согласно другим данным, микроволновое нагревание при 100°C в течение 1-4 ч позволяет получать цеолит У с размерами частиц от 160 до 220 нм [19]. Таким образом, микроволновой синтез характеризуется меньшим временем кристаллизации и приводит к образованию продуктов с лучшей кристалличностью и с более мелкими кристаллитами, чем традиционный гидротермальный синтез. Однако во всех этих работах было отмечено, что размеры синтезированных кристаллитов обычно не превышают 0.5 мкм, и только в редких случаях удавалось синтезировать цеолит Ү с более крупными частицами, например, цеолит с размерами кристаллитов 0.5-0.8 мкм.

В настоящей работе подробно исследованы методы ускоренного синтеза субмикронного цеолита Y с помощью микроволнового нагревания. Изучено влияние, температуры синтеза, времени кристаллизации и концентрации щелочи на результаты синтеза субмикронных частиц цеолита и выявлены оптимальные условия синтеза. Для характеристики морфологии и фазового состава полученные продукты синтеза проанализированы методами РФА, СЭМ; было определено распределение частиц по размерам.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты

Использованы следующие peareнты: гидроксид натрия (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Китай), силиказоль (Shandong Yousuo Chemical Technology Co., Ltd., Китай), алюминат натрия (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Китай).



Рис. 1. Схема синтеза цеолита Ү.

2.2. Метод синтеза

На рис. 1 приведена схема синтеза цеолита Ү. Согласно этой схеме в емкость с деионизированной водой последовательно добавляли гидроксид натрия, алюминат натрия и силиказоль, смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре, а затем подвергали старению в течение 20 ч. При этом формировалась структурирующая добавка со следующими мольными соотношениями компонентов: 17 Na₂O : Al₂O₃ : 17 SiO₂ : 345 H₂O.

Затем гидроксид натрия, алюминат натрия, силиказоль и свежеприготовленную структурирующую добавку последовательно добавляли емкость с деионизированной водой. Состав цеолита Ү, полученного в данной работе, отличался следующими мольными соотношениями компонентов: *x* Na₂O : Al₂O₃ : 8 SiO₂ : 209 H₂O, где *x* – мольная доля щелочи. Содержание структурирующего агента составляло 10% от общей массы цеолита Ү. Приготовленный коллоидный раствор перемешивали 1 ч и заливали во фторопластовый реактор, который помещали в микроволновую печь. Затем коллоидный раствор нагревали до нужной температуры и проводили кристаллизацию в микроволновой печи мощностью 800 Вт под давлением 2 кПа. После завершения кристаллизации синтезированный продукт отделяли фильтрованием от жидкой фазы и высушивали 12 ч при 100°.

Подобную методику применяли в опытах по изучению влияния структурирующего агента, температуры синтеза (70, 100, 110 и 130°С), продолжительности кристаллизации (0.5, 1, 2 и 2.5 ч), а также мольного отношения щелочной добавки $Na_2O: Al_2O_3$ (1, 3, 4 и 5) на качество продуктов синтеза.

2.3. Изучение продуктов

Фазовый состав продуктов изучали методом порошковой рентгенографии на дифрактометре Rigaku dX 2000 ("Rigaku", Япония) при Си*К*-из-лучении (40 кВт и 25 мА). Полученные рентгено-граммы обрабатывали с помощью программы MDI Jade (версия 6.0).

Для исследования микроструктуры применяли электронный микроскоп XL20 ("Philips", Нидерланды). Для наблюдения за распределением кристаллитов по размеру использовали определитель размера частиц JL-1177 Laser ("Chengdu Jingxin", Китай).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние структурирующей добавки

Структурирующая добавка содержит многочисленные зародыши будущих кристаллов, кри-



Рис. 2. СЭМ-изображения продуктов, синтезированных без структурирующей добавки (а) и в присутствии структурирующей добавки (б); дифрактограммы продуктов синтеза (в). Условия синтеза: $T = 100^{\circ}$ C, Na₂O: Al₂O₃ = 3, время кристаллизации – 2 ч.

сталлизация которых пока еще не завершена. Эти зародыши при синтезе выполняют роль центров кристаллизации. Исследование влияния структурирующей добавки на качество продуктов синтеза в микроволновом поле было проведено при следующих условиях: $T = 100^{\circ}$ С, время кристаллизации – 2 ч, мольный коэффициент щелочной добавки – 3. Электронно-микроскопические изображения и рентгенограммы продуктов синтеза приведены на рис. 2.

Согласно результатам электронной микроскопии (рис. 2a) продукты, полученные без введения структурирующей добавки, представляют собой аморфные смеси, которые обычно образуются путем слипания различных слоев геля или прослоек геля, покрывающих зародыши кристаллитов. В состав этих смесей входят следующие компоненты: соединения 4-координированных атомов Al, которые не вошли в состав силикаалюмогеля, неактивные соединения кремния и исходный силикаалюмогель. Продукт, приготовленный в подобных условиях, дает рентгенограмму, на которой заметны очень слабые пики, характерные для цеолита Y (рис. 2в). Эти результаты можно объяснить тем, что в отсутствие структурирующей добавки лишь очень небольшая часть исходного неструктурированного силикаалюмогеля подвергается растворению и перекристаллизации в цеолит Y в течение двухчасового синтеза при100°С. Из-за низких скоростей зародышеобразования и роста кристаллитов цеолит кристаллизуется очень медленно.

В присутствии структурирующей добавки аморфный гель начинает быстро взаимодействовать с центрами кристаллизации и образует частички кристаллитов. В результате концентрация кристаллитов возрастает и увеличивается поверхность раздела кристаллической и аморфной фазы. Изображения в электронном микроскопе (рис. 26) показывают результаты нагревания ре-



Рис. 3. СЭМ-изображения продуктов, синтезированных при отношении Na_2O : Al_2O_3 равном 1 (a), 4 (б) и 5 (в). Условия синтеза: $T = 100^{\circ}$ С, время кристаллизации – 2 ч.

акционной массы, рассчитанной на синтез цеолита У и содержащей 10 мас. % структурирующей добавки. Видно, что при 100°С в течение 2 ч формируются субмикронные частички цеолита У с размером кристаллитов 0.1-0.4 мкм. Рентгенограмма, приведенная на рис. 2в, подтверждает, что в таких условиях синтеза единственной кристаллическим продуктом синтеза является цеолит Ү. Возможно это объясняется тем, что структурирующая добавка содержит множество мельчайших зародышей с уже сформировавшейся кристаллической структурой, которые, как можно предположить, в ходе синтеза формируют основной каркас и выполняют роль промотора, ускоряющего процесс осаждения слоя геля на этом каркасе и последующий рост кристаллитов. В то же время оказалось, что присутствие структурирующей добавки в избыточных количествах резко ускоряет процесс зародышеобразования, повышает скорость роста кристаллов цеолита Y, что в конечном счете нарушает однородность распределения частиц по размеру в продуктах синтеза. Исходя из вышесказанного, мы остановились на 10% концентрации структурирующей добавки в реакционной смеси.

3.2. Влияние содержания щелочной добавки

В опытах, проведенных путем микроволнового нагревания при 100°С в течение 2 ч, было исследовано, как отношение $Na_2O : Al_2O_3$ (x = 1, 3, 4и 5) не влияет на качество продуктов синтеза. Электронно-микроскопические изображения продуктов синтеза показаны на рис. 3.

Увеличение доли щелочной добавки способствует растворению исходного силикаалюмогеля в жидкой фазе, что нарушает динамическое равновесие между силикаалюмогелем и жидкой фазой. Для того чтобы восстановить состояние динамического равновесия в реакционной системе, все бо́льшая доля алюмосиликатных соединений жидкой фазы вовлекается в процесс образования кристаллических зародышей или участвует во взаимодействии с уже сформировавшимися кри-



Рис. 4. СЭМ-изображения продуктов, синтезированных при 70 (а), 110 (б) и 130°С (в); дифрактограммы продуктов, полученных при различных температурах (г). Условия синтеза: Na₂O : Al₂O₃ = 3, время кристаллизации – 2 ч.

сталлическими зародышами. В результате наблюдается рост размера кристаллитов.

Очевидно, так можно объяснить превращение аморфного геля в цеолитные кристаллиты субмикронного размера, которое по данным СЭМ происходит при увеличении отношения Na₂O : Al₂O₃ от 1 до 3 (рис. 26 и 3а). По мере того как количество щелочной добавки приближается к необходимому для завершения синтеза, устанавливается равновесие между процессами кристаллизации и растворения алюмосиликатной фазы, однако при ее избытке усиливает процесс повторного растворения уже сформировавшихся кристаллов. На рис. 36 и 3в хорошо видно, что продукты, полученные из смесей с отношением x = 4 или 5, содержат много аморфного геля. Следовательно, они хуже окристаллизованы, чем продукты, образованные из смесей с x = 3. Соответственно для всех дальнейших опытов было выбрано отношение $Na_2O : Al_2O_3 = 3$.

3.3. Влияние температуры синтеза

Для изучения влияние температуры на качество продуктов синтеза кристаллизацию смесей с отношением $Na_2O: Al_2O_3 = 3$ проводили в микроволновом режиме в течение 2 ч при температурах 70, 100, 110 и 130°С. На рис. 4 приведены электронно-микроскопические снимки продуктов синтеза, полученных при различных температурах. Результаты анализов методами СЭМ и рентгенографии обобщены в табл. 1.

В синтезе цеолитов можно выделить две стадии. Первая стадия представляет собой процесс зародышеобразования, в ходе которого структурно неупорядоченный силикаалюмогель превращается в зародыши, то есть в мелкие кристаллиты с регулярной структурой. На второй стадии – стадии роста кристаллов – возникают более крупные кристаллы. Это происходит либо за счет созревания зародышей, либо за счет присоединения к ним частичек геля. Просматривая рис. 4а и 4г, можно обратить внимание, что ни на электрон-

Темпера-	Ланине СЭМ	Данные РФА	
тура, °С	Данные Сон	цеолит Ү	цеолит Р
70	Аморфный гель	—	_
100	Кристаллиты цеолита ≤0.4 мкм	√ (сильные отражения)	—
110	Кристаллиты цеолита с размерами 0.5–0.8 мкм	√ (очень сильные отражения)	—
130	Кристаллиты цеолита с размерами 1.0–2 и 2–4 мкм	√ (слабые отражения)	

Таблица 1. Результаты анализа методами СЭМ и РФА образцов, полученных при различных температурах синтеза

Прочерки означают, что соответствующая фаза в продукте синтеза отсутствует.

Таблица 2. Результаты анализа методами СЭМ и РФА образцов, полученных при различной продолжительности синтеза

Время, ч	Данные СЭМ	Данные РФА		
		цеолит Ү	цеолит Р	
0.5	Основная масса – подложка геля и небольшая примесь зародышей кристаллов	√(очень слабые отражения)	_	
1	Снижение содержания геля и увеличение содержания кристаллитов цеолитов с размером ≤0.4 мкм	√(сильные отражения)	_	
2	Преобладают кристаллиты цеолитов с размером 0.5–0.8 мкм	√(очень сильные отражения)	_	
2.5	Отдельные кристаллиты или агрегаты с размером 1.0–3 мкм	√(сильные отражения)	_	

Прочерки означают, что соответствующая фаза в продукте синтеза отсутствует.

но-микроскопических снимках, ни на рентгенограммах образца, синтезированного при пониженной (70°С) температуре, нет признаков присутствия цеолита Ү. Кристаллические частички более крупного размера появляются только в продуктах, полученных при более высоких температурах синтеза. Обычно за меру кристалличности цеолитов принимают величину дифракционных максимумов. В области температур 70-100°С наступает важный этап, когда в аморфной подложке силикаалюмогеля возникают зародыши цеолита Ү. В этом температурном интервале наблюдается рост кристаллов, однако, судя по небольшим размерам частиц цеолита Y, что хорошо видно на СЭМ-изображениях (рис. 2б), скорость их роста отстает от скорости зародышеобразования. Поскольку на снимке цеолита У (рис. 26) подложка силикаалюмогеля не видна, можно предположить, что в ходе синтеза при 100°С все зародыши полностью превращаются в кристаллиты. Изображения, полученные с помощью электронного микроскопа (рис. 4б и 4в), свидетельствуют, что при повышении температуры до 110-130°С отчетливо проявляется стадия роста кристаллов, и размер кристаллитов постепенно

увеличивается. Основную часть продуктов синтеза, полученных при 110°С, образуют частицы с размером 0.5–0.8 мкм, и кроме цеолита У других кристаллических фаз этот продукт не содержит. Однако оказалось, что при повышении температуры до 130°С частички кристаллитов объединяются и уплотняются с образованием примесной фазы (цеолит Р), которая отличается большей плотностью и более крупными частицами с размером 2–4 мкм. Просматривая дифрактограммы образцов, полученных при 130°С (рис. 4г), можно легко заметить, что помимо цеолита У в них содержится цеолит Р. Результаты проведенных анализов подтверждают, что путем нагревания реакционной смеси в микроволновом режиме при 100-110°С можно быстро (за 2 ч) синтезировать цеолит Ү. В литературе отмечалось, что субмикронный цеолит с размерами частиц 0.5-0.8 мкм отличается не только равномерным распределением частиц по размерам, но и высокой термостабильностью [9, 14]. Поэтому на основе цеолита Y, синтезированного при 110°C, можно приготовить более эффективный катализатор процесса каталитического крекинга в кипящем слое, чем на основе цеолита, полученного при 100°С.



Рис. 5. СЭМ-изображения продуктов, синтезированных в течение 0.5 (а), 1 (б), 2 (в) и 2.5 ч (г) дифрактограммы продуктов, полученных при различной продолжительности кристаллизации. Условия синтеза: $T = 110^{\circ}$ C, Na₂O : Al₂O₃ = 3.

3.4. Влияние времени кристаллизации

Для изучения влияния времени кристаллизации на качество продуктов синтеза реакционную смесь (x = 3) нагревали при 110°C в микроволновом режиме в течение 0.5, 1, 2 и 2.5 ч. Электронномикроскопические изображения и рентгенограммы продуктов, полученных за разное время синтеза, приведены на рис. 5. Результаты анализов методами СЭМ и РФА обобщены в табл. 2.

На дифрактограмме образца, синтезированного за 0.5 ч, видны слабые дифракционные максимумы, характерные для цеолита (рис. 5г), и интенсивность этих пиков возрастает по мере увеличения продолжительности кристаллизации. На рис. 5а и 5б видно, что при изменении времени синтеза от 0.5 до 1 ч доля аморфной фазы сокращается, а содержание частиц цеолита Y в продуктах синтеза повышается. Таким образом, увеличение продолжительности кристаллизации способствует превращению аморфного геля в цеолитные кристаллы. Однако даже после нагревания в течение 1 ч определенная часть силика-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

алюмогеля не проходит цеолитизацию и обнаруживается в продуктах кристаллизации вместе с цеолитом Ү. Это указывает на то, что прогревания реакционной массы в течение 1 ч не достаточно для того, чтобы важный этап образования зародышей цеолита У в слоях аморфного геля мог завершиться. Только при более продолжительном синтезе скорость зародышеобразования снижается и рост кристаллов становится основным процессом. Рентгенограмма продукта, синтезированного за 2 ч, подтверждает, что цеолит Ү становится единственной сформировавшейся кристаллической фазой, а на СЭМ-снимках (рис. 4б) видно, что основная масса цеолита состоит из частиц размером 0.5-0.8 мкм. Увеличение времени кристаллизации до 2.5 ч не приводит к появлению посторонних фаз, но частицы цеолита У заметно вырастают или образуют крупные микрочастицы размером 1.0-3 мкм (рис. 5в). Отсюда следует, что для получения цеолитов У субмикронного размера условия синтеза должны предусматривать кристаллизацию при 110°С в течение 2 ч. Продукт, полученный при этих условиях, содержит однородные по разме-



Рис. 6. Распределение по размеру частиц цеолита Y синтезированного при 110° C в течение 2 ч из смеси с отношением Na₂O : Al₂O₃ = 3 в режиме микроволнового нагревания.

ру и полностью сформированные частицы. Как видно на рис. 6, диапазон размера частиц цеолита Y, синтезированного в микроволновом режиме при 110°C в течение 2 ч из смеси с отношением Na₂O : Al₂O₃ = 3, довольно узок. Объемное содержание частиц субмикронного размера составляет 92%, а относительный объем частиц с размером 0.5–0.8 мкм достигает 80%. Имеющаяся в литературе информация о связи между условиями синтеза и размером частиц цеолита Y представлена в табл. 3. Согласно этим данным субмикронный цеолит Y можно синтезировать при 100–110°С за 16–32 ч, используя классический гидротермальный метод, неоднократно описанный в литературе [9, 20]. Однако в продуктах синтеза обнаруживается присутствие в неболь-

Метод нагревания	Температура синтеза, °С	Время кристал- лизации, ч	Размер частиц, мкм	Ссылка	
Обычное нагревание	100	24-32	0.32-1.1	[9]	
Обычное нагревание	110	16	0.1-8 мкм; 65% частиц субмикронного размера	[20]	
Микроволновое нагревание	90	12	0.15-0.25	[15]	
Микроволновое нагревание	Образование зароды- шей при 120°С и рост кристаллов при 100°С	Образование зароды- шей (30 с) и рост кристаллов (10 мин)	≤0.5	[18]	
Обычное нагревание	100	3-6	0.16-0.28		
Микроволновое нагревание	100	0.75-4	0.18-0.28	[19]	
Микроволновое нагревание	110	2	Субмикронный цеолит Y; 80% частиц – кристал- литы 0.5–0.8 мкм	Настоящая работа	

Таблица 3. Литературные данные о связи условий синтеза с размером образующихся частиц цеолита Ү

ших количествах цеолита Р [20]. Таким образом, в настоящей работе с помощью микроволнового нагревания удалось сократить время кристаллизации и синтезировать цеолит Y с более однородным размером частиц и без посторонних примесей. В табл. 3 приведены результаты исследований, в которых также был использован микроволновой режим, но метод, описанный в представленной работе, позволяет значительно уменьшить продолжительность кристаллизации и при этом получить более однородные по размеру и незагрязненные примесями частицы.

С использованием нашей методики микроволнового нагревания был получен субмикронный цеолит Y, у которого 80% частиц составляли кристаллиты с размером 0.5—0.8 мкм. В то же время, судя по данным табл. 3, размер частиц, полученных другими исследователями, был менее 0.5 мкм. Отсюда следует вывод, что наши образцы отличаются более однородным размером частиц, и поэтому на их основе можно приготовить более эффективные катализаторы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроволновое нагревание использовано для синтеза цеолита Y субмикронных размеров. Исследовано влияние структурирующих агентов, температуры синтеза, времени кристаллизации и концентрации щелочи на результаты синтеза.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1) введение структурирующей добавки, увеличение отношения Na_2O : Al_2O_3 , повышение температуры или продолжительности микроволнового излучения способствуют формированию и росту размеров кристаллитов цеолита Y;

2) избыточное содержание щелочной добавки приводит к растворению уже сформировавшихся кристаллитов, а повышенная температура или слишком продолжительная кристаллизация нарушают однородное распределение частиц по размерам и вызывают появление посторонних кристаллических фаз;

3) кристаллизация смеси с отношением Na_2O : $Al_2O_3 = 3$ при 110°C в течение 2 ч в микроволновом режиме позволяет получить цеолит субмикронный Y, у которого 80% частиц составляют кристаллиты с размером 0.5–0.8 мкм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы благодарят программу по интеллектуальному развитию Куньминского университета науки и технологии за финансовую поддержку данного исследования.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ren X.Y., Liu S.J., Qu R.Y., Xiao L.F., Hu P., Song H., Wu W.H., Zheng C.H., Wu X.C., Gao X. // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 295. P. 109940.
- 2. Bonaccorsi L., Calabrese L., Proverbio E. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 14. № 1–3. P. 40.
- 3. Venkatesan C., Hongjun P., Kim J., Lee S., Ryoo R. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 288. P. 109579.
- 4. *Wang X.J., Yan, C.L.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 5. P. 517.
- 5. *Su J.M., Xu X.Z., Liu W.B., Liang Y.J.* // Pet. Process. Petrochem. 2002. V. 12. P. 26. (In Chinese).
- 6. Camblor M.A., Corma A., Martínez A., Mocholí F.A., Pérez Pariente J. // Appl. Catal. 1989. V. 55. P. 65.
- Holmberg B.A., Wang H.T., Norbeck J.M., Yan Y.S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 59. P. 13.
- 8. *Padhy R.R., Shaw R., Tiwari S., Tiwari S.K.* // J. Porous Mater. 2015. V. 22. № 6. P. 1483.
- 9. *Shen, S.M.* // Qilu Pet. Technol. 2002. V. 30. № 1. P. 6. (In Chinese).
- Han S.Y., Liu Y., Yin C.R., Jiang N.Z. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 275. P. 223.
- Ren N., Yang Z.J., Lv X.C., Shi J., Zhang Y.H., Tang Y. // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 131. № 1–3. P. 103.
- Panzarella B., Tompsett G.A., Yngvesson K.S., Conner W.C. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 44. P. 12657.
- 13. *Hu Y., Liu C., Zhang Y., Ren N., Tang Y. //* Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 119. № 1–3. P. 306.
- Liu W.B., Su J.M., Xu X.Z., Da J.W., Wu L.P., Jing L.J. // J. Fuel Chem. Technol. 2001. V. 29. P. 19. (In Chinese).
- Yang Z.Z., Liu Y.M., Yu C.L., Gu X.H., Xu N.P. // Membrane Sci. 2012. V. 392–393. P. 18.
- Cundy, Colin S. // Collect. Czech. Chem. C. 1998. V. 63. № 11. P. 1699.
- 17. Araújo L.R.G.D., Cavalcante Jr. C.L., Farias K.M., Guedes I., Sasaki J.M., Freire P.T.C., Melo F.E.A., Mendes-Filho J. // Mater. Res. 1999. V. 2. № 2. P. 105.
- Arafat A., Jansen J.C., Ebaid A.R., Bekkum H.V. // Zeolites. 1993. V. 13. № 3. P. 162.
- 19. Katsuki H., Furuta S., Komarneni S. // J. Porous Mater. 2001. V. 8. № 1. P. 5.
- 20. *Li S.Y.* // Chem. Eng. Eq. 2010. V. 6. P. 151. (In Chinese).

Fast Synthesis of Submicron Zeolite Y Using Microwave Heating

Thiquynhxuan Le^{1, 2, *}, Tian Wang^{1, 2}, A. V. Ravindra^{1, 4}, Yuquan Xuxiang³, Shaohua Ju^{1, 2, **}, and Libo Zhang^{1, 2, ***}

¹Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China

²Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China

³Yunnan Communications Investment & Construction Group Materials Co. Ltd,

Kunming 650093, Yunnan, China

⁴Department of Physics and Nanotechnology, SRM Institute of Science and Technology,

Kattankulathur Tamilnadu, 603203 India

*e-mail: quynhxuanlt@kust.edu.cn

**e-mail: shj_200801@126.com

***e-mail: zhanglibopaper@126.com

Submicron zeolite has become the focus of research because of its high thermal stability, high catalytic activity, and uniform size. A rapid method for synthesizing submicron zeolite Y by using microwave heating is introduced in this work. The effect of directing agent, synthesis temperature, crystallization time, and alkali ratio on the synthesis of submicron zeolite Y is systematically investigated. XRD, SEM, and particle size investigations are carried out to characterize the obtained product. The experimental results show that adding directing agent, increasing the alkali ratio, increasing the temperature or prolonging the microwave radiation time are advantageous to the formation and growth of zeolite Y. However, the high alkali ratio leads to the dissolution of the generated crystal, while excessively increasing the temperature or crystallization time easily generates uneven-sized particles or causes crystal transformation. Submicron zeolite Y of particle size 0.5- $0.8 \,\mu$ m accounting for 80% is synthesized at 110°C in just 2 h using alkali ratio of 3 under microwave heating.

Keywords: submicron, zeolite Y, synthesis process, microwave

ВЛАДИМИР БОРИСОВИЧ КАЗАНСКИЙ (К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

DOI: 10.31857/S0453881121030138

28 июня 2021 года действительному члену Российской академии наук, главному редактору журнала "Кинетика и катализ", советнику РАН Владимиру Борисовичу Казанскому исполняется 90 лет. Владимир Борисович Казанский — крупный ученый в области катализа, спектроскопии, квантовой химии, химии и физики поверхности. Основным направлением работ В.Б. Казанского является изучение механизма гомогенного и гетерогенного катализа с использованием современных спектроскопических методов и квантово-химических расчетов.

Свою научную карьеру В.Б. Казанский начинал в аспирантуре химического факультета МГУ, а после ее окончания работал в Институте химической физики АН СССР под руководством академика В.В. Воеводского – ученика и единомышленника Нобелевского лауреата по химии академика Н.Н. Семенова. Именно в этом институте В.Б. Казанским были выполнены пионерские работы, направленные на применение нового в то время метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в каталитических исследованиях

После перевода в 1967 г. лаборатории В.Б. Казанского в Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского арсенал используемых в его работах спектроскопических методов исследований значительно расширился. Кроме ЭПР, в него вошли люминесценция, спектроскопия диффузного рассеяния света в видимой и ультрафиолетовой области, ЯМР. Особенно плодотворным оказалось использование метода ИК-спектроскопии диффузного отражения в широком спектральном диапазоне. В сотрудничестве с профессором Г.М. Жидомировым были начаты квантово-химические расчеты механизмов различных каталитических реакций. Они широко использовались и для более углубленной интерпретации спектроскопических данных. Была детально исследована природа Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров в цеолитах и механизм каталитических превращений углеводородов на гетерогенных и гомогенных кислотных катализаторах. Эти исследования способствовали широкому распространению спектроскопических методов и квантово-химических расчетов в каталитических исследованиях и значительно расширили и углубили представления о структуре поверхности

оксидных катализаторов, природе активных центров и механизме катализа.

В выполненных в 80-х годах работах В.Б. Казанского были существенно развиты представления о природе поверхностных кислотных гидроксильных групп и Льюисовских кислотных центров. Была предложена рациональная систематика кислотных гидроксильных групп, объясняющая зависимость их силы от содержания алюминия в кристаллической решетке цеолитов. Предложенная В.Б. Казанским оригинальная концепция о роли карбениевых ионов в реакциях кислотного катализа с участием Бренстедовских кислотных центров вызвала оживленную дискуссию в научной литературе и инициировала целую серию квантово-химических исследований механизмов реакций кислотного катализа, подтвердивших правильность концепции.

Одно из важных направлений работ В.Б. Казанского связано с изучением локализации в высококремниевых цеолитах полизарядных катионов, которые придают им необычные каталитические свойства в реакциях дегидрирования парафинов, крекинга, ароматизации низших алканов, селективного восстановления углеводородами оксидов азота и селективного окисления углеводородов. В этих исследованиях было доказано образование пространственно разделенных Льюисовских кислотно-основных пар, способных к сильной поляризации H–H и C–H связей, что приводит в ряде случаев к диссоциации адсорбированных молекул.

Всеобщее признание получил цикл работ В.Б. Казанского по изучению природы жидких сверхкислот и механизма кислотного катализа с их участием. В этих работах впервые дано объяснение парадоксу, согласно которому безводные сверхкислоты диссоциированы лишь в очень малой степени, в то время как более высокая степень их диссоциации в водных растворах одновременно сопровождается уменьшением их силы.

Позднее в работах В.Б. Казанского с сотрудниками был предложен новый спектроскопический критерий оценки степени активации адсорбированных молекул в результате их поляризации активными центрами кислотно-основных катализаторов. В дополнение к низкочастотным сдвигам ИК-полос валентных колебаний в качестве индекса реакционной способности предлагается использовать интенсивности полос поглощения, которые непосредственно связаны с поляризацией соответствующих химических связей.

В лаборатории В.Б. Казанского была разработана методика проведения каталитических превращений углеводородов в сверхкритических условиях в отсутствие растворителей. Осуществление реакции в этих условиях позволяет значительно увеличить производительность катализаторов и повысить их устойчивость к отравлению побочными продуктами.

В.Б. Казанский – автор и соавтор около 800 научных работ, обзоров и патентов, значительная часть которых опубликована в престижных международных журналах. Полученные результаты докладывались практически на всех важнейших международных и национальных конференциях по катализу. На многих из них В.Б. Казанский выступал в качестве пленарного докладчика. Его работы хорошо известны и получили международное признание. Свидетельством этого является, в частности, то, что в течение ряда лет он входил в состав редколлегий высокорейтинговых международных журналов. О высоком авторитете В.Б. Казанского свидетельствует поддержка его работ рядом международных и российских грантов.

В.Б. Казанский успешно сочетал научную работу с педагогической деятельностью. В течение ряда лет он читал лекции по физической химии и катализу в Московском физико-техническом институте и в Высшем химическом колледже РАН. Под его руководством защищены свыше 30 кандидатских диссертаций, а более десятка его учеников стали докторами наук и успешно трудятся в России и за рубежом.

В.Б. Казанский по-прежнему активно участвует в научной жизни ИОХ РАН. Несмотря на солидный возраст, он живо интересуется научными проблемами в области широких научных интересов. Особый интерес у него вызывают связь каталитических свойств и размера наночастии металла, механизм взаимного влияния металлических частиц и носителя, системы со спилловером водорода. Фундаментальные вопросы кинетики и катализа, в том числе содержание и смысл ставших классическими законов и уравнений, также вызывают его неослабевающий интерес. Кто еще осмелится задать вопрос "Можно ли использовать уравнение Аррениуса и универсальную газовую постоянную в расчетах жидкофазных процессов?" и ответить на него отрицательно? Обладая обширными знаниями и большим опытом научной деятельности, он всегда стремится постичь самые глубинные основы и понятия науки. При этом он всегда готов помочь молодым исследователям в их работе полезными советами, а иногда и критическими, но благожелательными замечаниями.

В.Б. Казанский возглавлял редколлегию журнала "Кинетика и катализ" более 30-ти лет. Под его руководством журналу удалось упрочить свою репутацию солидного профессионального издания и улучшить рейтинг. Редколлегия и каталитическое сообщество сердечно поздравляют Владимира Борисовича с юбилеем, желают ему здоровья и дальнейших творческих успехов.