

На правах рукописи



Филиппов Алексей Александрович

Реакции переноса водорода ненасыщенных органических соединений в присутствии Pd/сибунит и никеля Ренея

Специальность: 02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Чибириев Андрей Михайлович

Официальные оппоненты:

Максимов Антон Львович
доктор химических наук, член-корреспондент
РАН, директор ФГБУН «Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН»

Третьяков Евгений Викторович
доктор химических наук, заместитель директора
ФГБУН «Новосибирский институт органической
химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «7» октября 2020 г. в 14-00, на заседании диссертационного совета
Д 003.012.01 при ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН» (630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5,
конференц-зал Института катализа СО РАН)

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим
направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 5, Институт
катализа СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета Д 003.012.01.

С текстом диссертации можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института
катализа СО РАН, адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат диссертации разослан «5» августа 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 003.012.01,
кандидат химических наук, доцент

Ведягин Алексей Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Реакции переноса водорода (РПВ) – это тип восстановительных превращений, в ходе которых атомы водорода «переходят» от молекулы донора, роль которого могут играть любые соединения, кроме газообразного водорода H_2 , к молекуле акцептора. В подавляющем большинстве исследованных РПВ катализатором выступают гомогенные системы, тогда как эффективность гетерогенных катализаторов изучена сравнительно слабо, несмотря на их высокий практический потенциал и востребованность в промышленности.

Работа посвящена изучению свойств гетерогенных катализаторов классического гидрирования – никеля Ренея и металлического палладия, закрепленного на сибуните (марка ИКТ-3-31), в реакциях переноса водорода органических соединений, содержащих $C=O$ и $C=C$ связи, включая ароматические сопряжённые системы. Выбор таких разных по своим свойствам катализаторов объясняется желанием продемонстрировать взаимосвязь между природой катализатора и активностью доноров водорода, в качестве которых были использованы низшие алифатические спирты. Для никеля Ренея, проявившего высокую активность в РПВ $C=C$ и $C=O$ связей, а также гидрогенолизе $C-O$ связей, было показано влияние реакционных условий на активность и хемо-/региоселективность. Приведённые в настоящей работе экспериментальные данные расширяют перечень исследованных субстратов и существенно дополняют информацию о направлениях их химических превращений в условиях РПВ.

Цели исследования заключались в экспертизе свойств катализаторов классического гидрирования – никеля Ренея и Pd /сибунит в реакциях переноса водорода соединений, содержащих $C=O$, $C-O$ и $C=C$ связи, а также выявление среди спиртов активных доноров водорода, эффективных в паре с никелем Ренея.

Задачи исследования:

1. Изучить особенности гетерогенно-катализируемых реакций переноса водорода кетонов и спиртов терпенового ряда в сравнении с РПВ в отсутствие катализаторов. Оценить H -донорную активность низших C_1-C_4 алифатических спиртов в указанных превращениях.

2. Изучить эффективность катализаторов классического гидрирования Pd/сибунит и никель Ренея в РПВ, прежде всего – влияние на конверсию и селективность превращений субстратов.
3. Описать основные направления трансформаций C=O, C=C и C–O связей молекул (включая ароматические субстраты) в условиях катализа никелем Ренея.
4. Изучить влияние реакционных условий на активность и селективность никеля Ренея в РПВ, в частности влияние атмосферы, в которой проводится реакция.
5. Изучить причины дезактивации никеля Ренея в условиях РПВ.
6. Продемонстрировать синтетический диапазон возможностей бинарной системы «*никель Ренея/2-пропанол*» в РПВ-гидрировании кратных связей.

Научная новизна:

1. Впервые показаны незначительные различия в Н-донорной активности первичных и вторичных низших алифатических спиртов, находящихся при 350°C в сверхкритическом состоянии. В частности, РПВ-гидрирование ментона не демонстрирует существенной разницы между изученными спиртами. Вместе с тем, в более мягких реакционных условиях в присутствии никеля Ренея активность вторичных спиртов заметно выше, чем первичных.
2. Обнаружено, что Pd/сибунит эффективен в РПВ C–C и C=C связей. Превращения ментона при 350°C в присутствии ИКТ-3-31 приводят к преимущественному образованию ароматических продуктов – производных *p*-цимола как результат последовательных реакций гидрирования ментона, дегидратации ментола и дегидрирования/ароматизации.
3. Установлено, что РПВ-превращения ароматических карбонильных соединений при катализе никелем Ренея происходят ступенчато следующим образом: *«ароматическое карбонильное соединение → соответствующий спирт → алкилбензол → алкилциклогексан»*. Восстановление ароматической системы и C=O группы боковой цепи происходит параллельно, но процесс деароматизации имеет заметно меньшую скорость. Для ароматических спиртов, в отличие от алифатических, характерно гидродезоксигенирование в условиях РПВ.
4. Показано снижение активности никеля Ренея в РПВ в присутствии CO или O₂, что особенно заметно для деароматизации ароматических блоков. Кислород окисляет

металлическую поверхность катализатора до NiO, а CO химически адсорбируется на этой поверхности, блокируя её активные центры.

5. Обнаружено, что важной причиной дезактивации катализатора в условиях РПВ является сегрегация алюминия на его поверхности. Смывание алюминия водной щелочью приводит к повышению активности катализатора, но эффект оказывается кратковременным.

6. Отмечено, что наличие нескольких ароматических колец в молекуле субстрата (конденсированных или изолированных) заметно ускоряет их последовательное гидрирование (деароматизацию) в присутствии никеля Ренея. РПВ-гидрирование последнего ароматического кольца происходит значительно медленнее всех предыдущих.

7. Исследовано парциальное РПВ-гидрирование цитраля, бифенила и нафталина и установлено, что процесс протекает с высокой конверсией и селективностью, не требует жёстких условий и может быть проведён в стандартной стеклянной посуде при атмосферном давлении.

Теоретическая и практическая значимость

Показано, что Pd/сибунит более активен при РПВ-дегидрировании одинарных C—C связей, тогда как никель Ренея – в РПВ-гидрировании C=C и C=O функций, а также РПВ-гидрогенолизе C—O связей. Зафиксирована последовательность превращений ароматических гидроксильных и карбонильных соединений в условиях РПВ с никелем Ренея.

Для реакции с никелем Ренея было продемонстрировано сильное влияние газовой атмосферы на процесс, также рассмотрены причины дезактивации катализатора. Обнаружены примеры реакций, в которых бинарная система «*никель Ренея/2-пропанол*» может быть успешно использована для высокоселективного парциального гидрирования субстратов.

Методология и методы исследования. Анализ реакционных смесей осуществлялся при помощи метода ГХ-МС с использованием внутреннего стандарта. Для описания физико-химических свойств никеля Ренея были использованы различные методы, такие как низкотемпературная адсорбция N₂, РФА, ПЭМ, РФЭС, ИСП-МС, РФЛА.

Положения, выносимые на защиту:

1. Первичные и вторичные C_1 – C_4 алифатические спирты в сверхкритическом состоянии при 350°C демонстрируют близкую Н-донорную активность в отсутствии катализаторов. В каталитических РПВ-превращениях в присутствии никеля Ренея только вторичные спирты демонстрируют высокую эффективность при снижении реакционной температуры на 200°C и ниже.
2. Ароматические карбонильные соединения в присутствии никеля Ренея и 2-пропанола претерпевают последовательную цепь восстановительных превращений «ароматическое карбонильное соединение → соответствующий спирт → алкилбензол → алкилциклогексан». Гидрирование ароматической системы протекает параллельно восстановлению $C=O$ группы.
3. Наличие в молекуле нескольких ароматических фрагментов (конденсированных или изолированных друг от друга) ускоряет деароматизацию/гидрирование всех бензольных колец за исключением последнего.
4. Одним из основных факторов, влияющих как на скорость, так и на селективность РПВ-превращения в присутствии никеля Ренея, является газовая атмосфера, в которой проводится реакция.
5. Одной из основных причин дезактивации никеля Ренея в РПВ, наряду с окислением, является сегрегация алюминия на поверхности катализатора.
6. Никель Ренея в комбинации с 2-пропанолом может успешно применяться в качестве эффективной восстановительной системы для частичного гидрирования неопределённых субстратов, включая полиядерные ароматические соединения.
7. В РПВ-гидрировании ментона при 350°C, катализируемом Pd/сибунит, наряду с ожидаемым восстановлением до ментола, доминируют реакции дегидратации и дегидрирования, приводящие к образованию ароматических соединений ряда *p*-цимола.

Апробация работы. По материалам работы было опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 10 тезисов докладов на международных и отечественных конференциях: VIII Научно-практ. конф. с междунар. участ. «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» (Зеленоградск, 2015), III Росс. конгресс по катал.

«Роскатализ-2017» (Нижний Новгород, 2017), IX Научно-практ. конф. «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Сочи, 2017), Молодёжная научная школа-конф. "Актуальные проблемы органической химии" (Шерегеш, 2018), 5th Int. School – Conf. on Catal. for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” (Москва, 2018), 10th Int. Conf. on Environ. Catal. & 3rd Int. Symp. on Catal. Science and Technology in Sustainable Energy and Environ. (Тяньцзинь, Китай, 2018), IX Всеросс. Школа-конф. молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Барнаул, 2018), 5th Int. Conf. «Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals» (Агиос Николаос, Греция, 2019), X Научно-практ. конф. (с международным участием) «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Ростов-на-Дону, 2019), III Школа молодых учёных "Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы" (Красноярск, 2019).

Личный вклад соискателя состоит в самостоятельном проведении всех экспериментальных исследований, детальном анализе реакционных смесей, поиске литературных первоисточников и анализе данных из них, совместном участии в обсуждении и оформлении результатов, в написании и сопровождении научных статей.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из глав Введение, Обзор литературы, Экспериментальная часть, Обсуждение результатов, Выводы, Список литературы (194 наименования); изложена на 140 страницах машинописного текста, включающих 42 рисунка, 48 схем и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснованы актуальность и практическая значимость диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна полученных результатов и положения, выносимые на защиту.

Глава **Обзор литературы** посвящена анализу имеющейся в литературе информации об использовании гетерогенных металлических катализаторов в РПВ ненасыщенных органических соединений. Показано, что в опубликованных работах

практически полностью отсутствует системное изучение взаимосвязи свойств катализаторов с активностью различных доноров водорода.

Глава **Экспериментальная часть** посвящена описанию техники каталитических и некаталитических экспериментов, методики приготовления никеля Ренея и физико-химических свойств катализатора, методам анализа состава реакционных смесей. Также глава включает информации об используемых реакторах периодического действия – автоклавному и стеклянном.

В начале главы **Результаты и обсуждения** рассмотрены некаталитические превращения ментона **1** в C_1 – C_4 ск-спиртах (**Рисунок 1**). Полученные при этом результаты использовались для демонстрации каталитического действия Pd/сибунит и никеля Ренея. Выбор ментона **1** как модельного субстрата связан с тем, что в этой молекуле присутствует только одна ненасыщенная группа – $C=O$, за превращениями которой сравнительно легко следить. Кроме того, ментон **1** и продукт его восстановления ментол **2** являются доступными и имеют широкое, хорошо задокументированное практическое применение.

Результаты исследований показали, что конверсия ментона **1** слабо зависит от природы используемого спирта и находится в диапазоне 58–69% (**Рисунок 1**). Селективность во всех случаях превышала 90%, кроме реакции с метанолом, где её величина составила 73%, что объясняется высокой метилирующей активностью этого спирта.

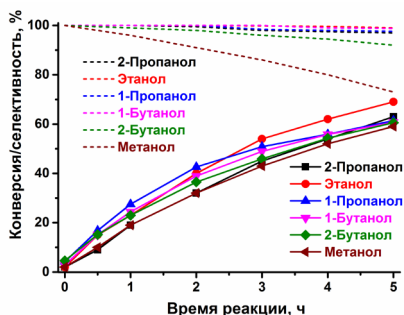
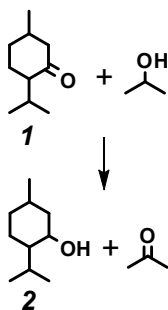


Рисунок 1. Результаты некаталитических экспериментов с ментоном **1** и C_1 – C_4 спиртами при 350°C.

Поскольку стенки металлического реактора могли катализировать описанные выше превращения, было проведено два дополнительных эксперимента в запаянных

стеклянных ампулах, в которых в качестве доноров использовались метанол и 2-пропанол и исключалось воздействие стенок (**Таблица 1**).

Таблица 1. Сравнение результатов реакций в автоклаве и в стеклянной ампуле.

Условия	Донор	Конверсия, %	Селективность, %
Автоклав	MeOH	59	73
Стеклянная ампула	MeOH	60	71
Автоклав	2-PrOH	63	97
Стеклянная ампула	2-PrOH	62	98

Полученные величины конверсии и селективности в реакциях в запаянной стеклянной ампуле практически совпадают с аналогичными для реакции в автоклаве, что свидетельствует о минимальном эффекте металлической стенки автоклава.

Катализатор Pd/сибунит (ИКТ-3-31) ранее использовался для классического гидрирования нитроароматических соединений. Известно, что он содержит около 0,5 масс.% палладия, средний размер частиц металла составляет около 2–3 нм, которые сосредоточены преимущественно в корочке толщиной от 15 до 400 мкм. Добавление ИКТ-3-31 в смесь ментона **1** и 2-пропанола практически не приводит к изменению конверсии, которая составила 61% против 62% в некаталитических условиях (**Таблица 2**). В то же время селективность снизилась до 23%. При понижении температуры реакции до 250°C наблюдался ожидаемый рост селективности (до 42%), однако конверсия ментона **1** ожидаемо снижалась до 10%, что сопоставимо с результатами некаталитического эксперимента при той же температуре.

Таблица 2. Сравнение результатов РПВ в присутствии Pd/сибунит с превращениями без катализатора. Мольное соотношение Pd/ментон – 1/100, время – 5 ч.

Катализатор	T, °C	Конверсия, %	Селективность, %
Pd/сибунит	350	61	23
Без катализатора	350	62	98
Pd/сибунит	250	10	42
Без катализатора	250	7	≥ 98

Низкая селективность процесса в присутствии Pd/сибунит при 350°C связана с образованием *p*-ментенов **3** и **4** (37%), которые образуются в результате дегидратации ментола **2** на кислотных центрах катализатора. Хотя их концентрация на поверхности катализатора относительно невелика ($\sim 10^{-6}$ моль/г), высокая температура способствует

быстрому отщеплению молекулы воды. *p*-Ментены **3** и **4**, как и сам ментон **1**, могут подвергаться дегидрированию, приводя к образованию ароматических продуктов **5** и **6** (23%). Выделившийся при этом водород частично расходуется на восстановление С=С связей, давая насыщенный *p*-ментан **7** (11%).

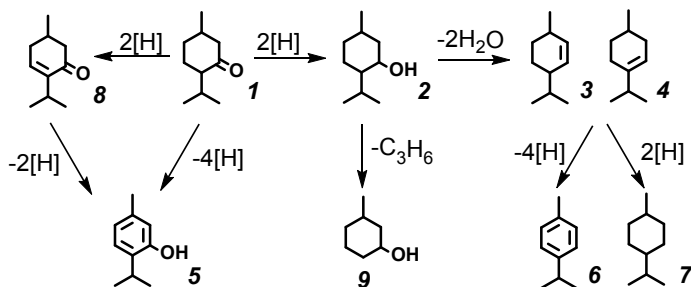


Схема 1. Превращения ментона **1** в присутствии Pd/сибунит.

Таким образом показано, что Pd/сибунит проявляет большую активность в РПВ, в которых используются соединения, содержащие кратные С=С связи и склонные к ароматизации. Это хорошо согласуется с нашим обобщением литературных данных, из которых следует, что благородные металлы на углеродных носителях наиболее активны в РПВ алкенов и ароматических соединений.

Совершенно другие свойства демонстрирует никель Ренея. РПВ-гидрирование ментона **1** в присутствии 2-пропанола и никеля Ренея проводилось при 150°C, поскольку хорошо известно, что уже при 200°C катализатор активно спекается. Результаты эксперимента показали, что за 5 ч конверсия ментона **1** достигает 100% при селективности, превышающей 98%. Более того, при снижении температуры до 82°C за 5 часов удалось достичь конверсии 65%. Без катализатора даже при 150°C продукты восстановления не образуются.

Таблица 3. Сравнение результатов РПВ в присутствии никеля Ренея с превращениями без катализатора. Мольное соотношение Ni/ментон – 1,2/1, время – 5 ч, инертная атмосфера.

Катализатор	T, °C	Конверсия, %	Селективность, %
Никель Ренея	150	≥ 98	≥ 98
Без катализатора	150	0	–
Никель Ренея	82	65	≥ 98

Помимо 2-пропанола, в качестве доноров были использованы другие C_1 – C_4 спирты. Однако при 150°C в присутствии никеля Ренея активность проявили только вторичные спирты – 2-пропанол и 2-бутанол (**Рисунок 2**), что дополнительно

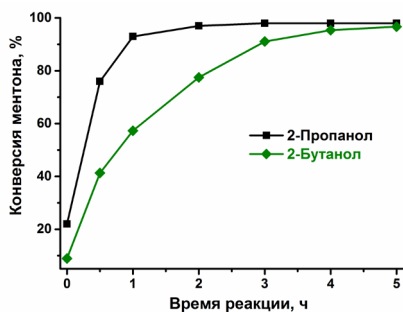


Рисунок 2. Активность спиртов в РПВ-гидрировании ментона **1** в присутствии никеля Ренея.

оказывать заметное влияние на скорость и направление процесса. Например, конверсия ментона **1** заметно снижается, если остаточный объем ректора был заполнен воздухом, а не аргоном (**Рисунок 3**).

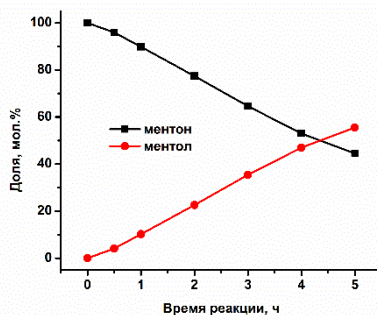
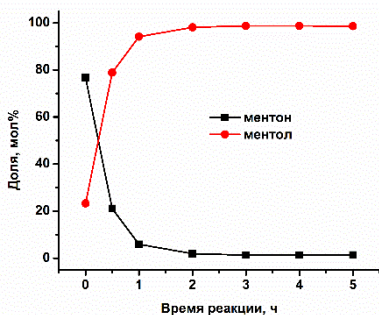
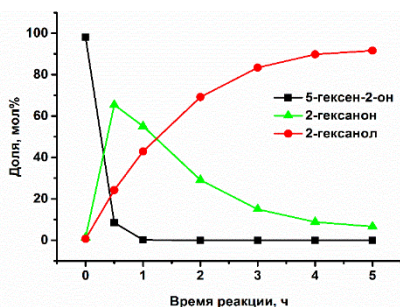
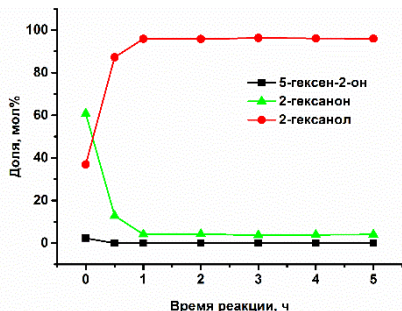


Рисунок 3. Кинетические кривые РПВ-гидрирования ментона **1** в инертной (слева) и воздушной (справа) атмосфере, 150°C , никель Ренея, 2-пропанол.

Тот же эффект наблюдается и для 5-гексен-2-она **10**, молекула которого содержит изолированные $C=C$ и $C=O$ связи (**Рисунок 4**). Восстановление $C=C$ связи в обеих атмосферах происходит быстрее.



Для ароматического кетона ацетофенона **13**, помимо насыщения кратных связей, был характерен восстановительный гидрогенолиз новообразованной связи С–О, что приводило к образованию этилбензола **14**. В воздушной атмосфере особенно заметно замедлился процесс деароматизации, что связано со структурной чувствительностью этой реакции в присутствии никелевых катализаторов.

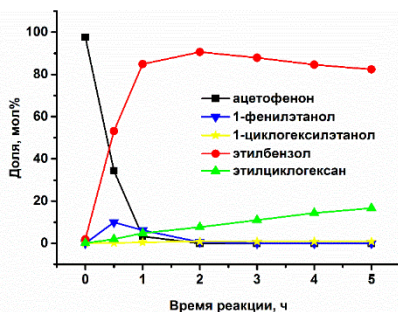
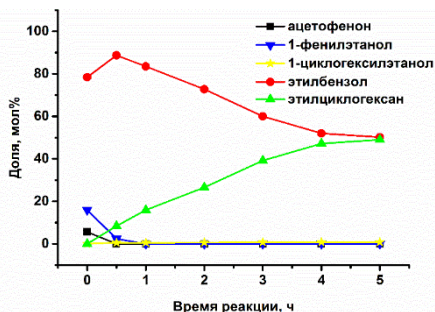
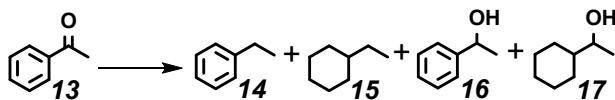


Рисунок 5. Кинетические кривые РПВ ацетофенона **13** в инертной (слева) и воздушной (справа) атмосфере, 150°C, никель Реня, 2-пропанол.

Похожие результаты были получены в реакции другого ароматического кетона – ацетофенона **18** (Рисунок 6). Особенно заметна разница в реакционной способности

двух ароматических колец в молекуле образующегося *in situ* дифенилметана **21**. По всей видимости, наличие в молекуле двух бензольных колец обеспечивает эффективную адсорбцию на поверхности катализатора, приводящую к быстрому восстановлению одной из ароматических групп.

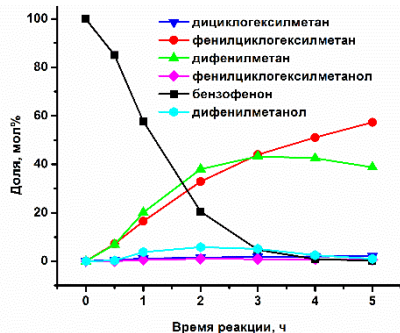
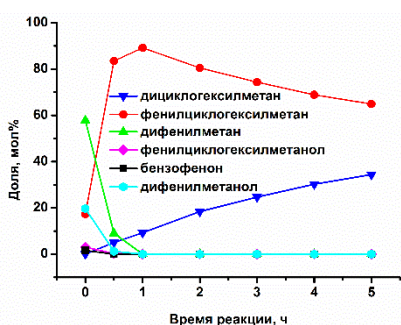
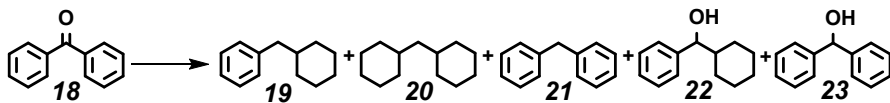


Рисунок 6. Кинетические кривые РПВ бензофенона **18** в инертной (слева) и воздушной (справа) атмосфере, 150°C, никель Реня, 2-пропанол.

Детальное изучение физико-химических свойств образцов никеля Реня до и после реакции позволило установить причины дезактивации катализатора. Исследование текстуры, фазового и химического состава образцов показало, что в ходе приготовления из фаз Al_3Ni и Al_3Ni_2 , преимущественно представленных в исходном сплаве Реня, образуется фаза металлического никеля. При этом выщелачиванию подвергается примерно 80 масс.% от исходного алюминия. Неспецифическая площадь поверхности увеличивается с 1–2 м²/г для сплава до 60–80 м²/г для свежеприготовленного катализатора и практически не изменяется в ходе РПВ. Размер ОКР частиц никеля составляет около 3 нм и также остаётся стабильным. Таким образом, было установлено, что в условиях РПВ при 150°C спекание не является основной причиной дезактивации никеля Реня.

Изучение морфологии никеля Реня методом ПЭМ показало, что свежеприготовленный катализатор имеет губчатую мезопористую структуру (**Рисунок 7 А**), очень характерную для никеля Реня. Для образцов катализатора после

реакции наблюдалось появление оуразование крупных частиц (**Рисунок 7 Б**), состоящих из Al^0 и Al^{+3} . Очевидно, что такие частицы могут блокировать активные центры катализатора, что негативно отразится на скорости РПВ и может являться одним из основных факторов дезактивации никеля Ренея. Ранее образование подобных частиц фиксировалось только на стадии приготовления катализатора – в начальный момент времени после помещения сплава Ренея в водную щелочь. Ничего подобного не известно для РПВ-превращений.

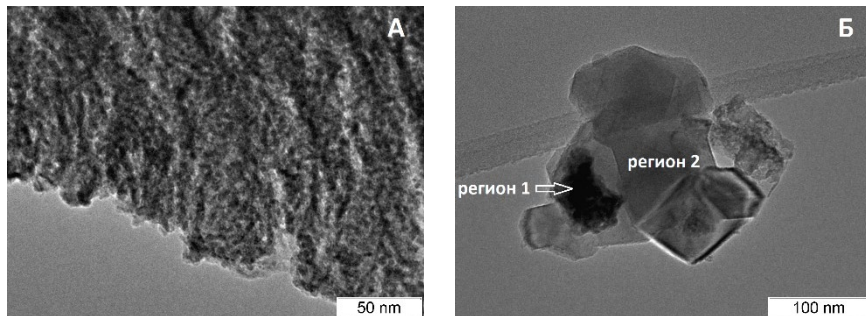


Рисунок 7. (А) Губчатая структура никеля Ренея; (Б) «типичная» губчатая частица никеля Ренея после реакции (*регион 1*), новообразованная крупная частица, состоящая из соединений алюминия (*регион 2*).

Исследование электронного состояния поверхности катализатора методом РФЭС показало, что в ходе реакции в воздушной атмосфере происходит окисление обоих металлов – Ni и Al (**Таблица 4**). В то же время в атмосфере аргона окисляется только Ni^0 , доля которого уменьшается с 95% в свежеприготовленном катализаторе до 76% после реакции под аргоном.

Таблица 4. Состояние поверхности никеля Ренея до и после РПВ.

Никель Ренея	$Ni^0/Ni\ 3p$, %	Al^0/Al , %	$Ni\ 3p/Al$	$Ni\ 2p/Al$
Свежеприготовленный	95	25	0,56	0,18
После реакции под аргоном	76	24	0,73	0,22
После реакции на воздухе	46	13	0,71	0,36

Интересный результат был зафиксирован при сравнении количеств Ni и Al на поверхности (**Таблица 4**). Судя по результатам РФЭС, в ходе РПВ поверхность катализатора обогащается никелем, что можно объяснить тем, что соединения алюминия образуют крупные частицы, размеры которых достигают нескольких

микрон (**Рисунок 7 Б**). Поскольку глубина анализа образца не превышает нескольких нанометров, большая часть алюминия оказывается не детектируемой.

Для демонстрации негативного влияния частиц алюминия на РПВ-гидрирование ментона **1** была проведена серия реакций с использованием одного и того же образца

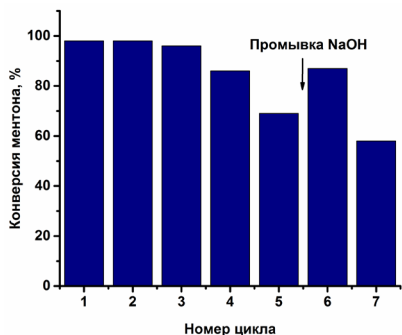


Рисунок 8. Снижение конверсии

ментона **1** при многократном

использовании никеля Ренея, 150°C,

3 ч, 2-пропанол

никеля Ренея (**Рисунок 8**). Оказалось, что к пятому циклу конверсия ментона **1** снижалась до 65%. Промывка использованного катализатора раствором водной щелочи для удаления с его поверхности соединений алюминия приводила к повышению конверсии ментона **1** до 90%. Но эффект имел кратковременный характер, и уже в седьмом эксперименте происходило резкое снижение конверсии. Последнее обстоятельство подтверждается известным фактом, что соединения алюминия в никеле Ренея играют роль структурных промоторов, и их удаление

приводит к снижению термической стабильности. В целом, содержание алюминия в образце после всех промывок снизилось с 10% до 5%.

Таким образом, частичное окисление металлической поверхности и образование на ней крупных частиц, содержащих алюминий (преимущественно в виде Al_2O_3), являются основными факторами дезактивации никеля Ренея в условия РПВ.

Дезоксигенирование ароматических карбонильных соединений в условиях РПВ было изучено на реакции бензальдегида **24** и бензилового спирта **27**. Показано, что связь $\text{C}=\text{O}$ в бензальдегиде **24** восстанавливается медленнее по сравнению с ароматическими кетонами. Это противоречит известным литературным данным, о том, что реакционная способность альдегидов в РПВ-гидрировании выше, чем кетонов. Но следует обратить внимание на появление продуктов с укороченной углеродной цепью – бензола **29** и циклогексана **30**. Вероятно, происходит декарбонилирование альдегида с образованием угарного газа, который, как известно, химически адсорбируется на поверхности никеля, отравляя её. В РПВ-превращениях бензилового спирта **27** продуктов укорочения цепи обнаружено не было.

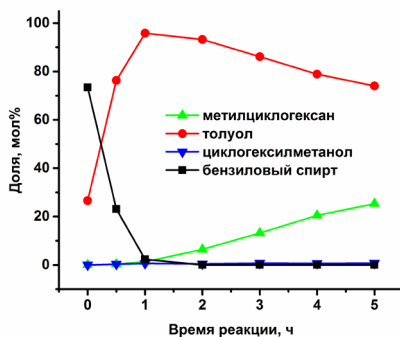
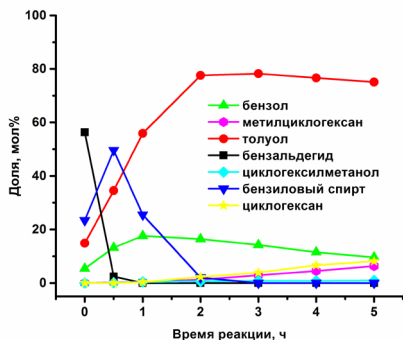
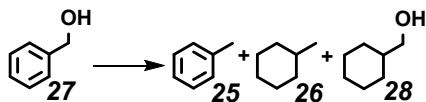
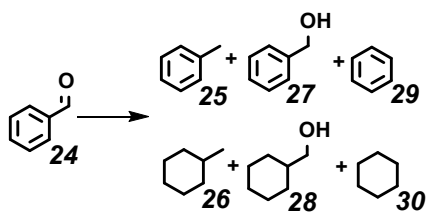


Рисунок 9. Кинетические кривые РПВ бензальдегида **24** (слева) и бензилового спирта **27** (справа) в инертной атмосфере, 150°C, никель Ренея, 2-пропанол.

Для подтверждения предположения о роли СО была проведена реакция с ацетофеноном **13** в атмосфере угарного газа. Результаты оказались сходными с теми, что были получены в эксперименте в воздушной атмосфере (**Рисунок 5**). Угарный газ

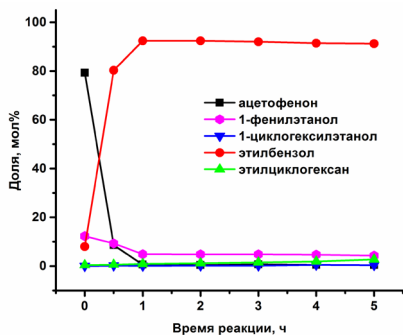


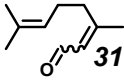
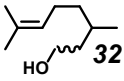
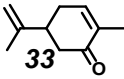
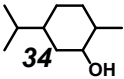
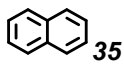
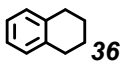
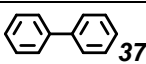
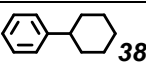
Рисунок 10. РПВ ацетофенона **13** в атмосфере СО, 150°C, никель Ренея, 2-пропанол.

оказывает негативное влияние на скорость всех восстановительных процессов, но особенно — ароматической системы, скорость гидрирования которой снижается практически до нуля (**Рисунок 10**). Таким образом, полученные результаты косвенно доказывают наблюдаемое декарбонилирование альдегида с образованием «укороченных» продуктов и роль СО в снижении активности катализатора.

Развитием полученных результатов для

их дальнейшего практического использования стала адаптации бинарной системы «*никель Ренея/2-пропанол*» для низкотемпературного восстановления. Для этого были проведены реакции при 82°C (температура кипения 2-пропанола при атмосферном давлении), что позволило отказаться от автоклава и использовать стандартную стеклянную посуду, имеющуюся в любой химической лаборатории. Поскольку олефиновые C=C связи в наших РПВ-превращениях гидрировались сравнительно легко, для дальнейших исследований были выбраны цитраль **31** и карвон **33**. Наличие сопряжения между C=C и C=O связями в этих молекулах должно было способствовать быстрому восстановлению последней. Так, за 5 ч карвон **33** полностью превращался в восстановленный продукт **34** (Таблица 5). В цитрале **31** насыщение связи C=O происходило быстрее, чем C=C, что не характерно для изолированных связей.

Таблица 5. Низкотемпературное восстановление, 82°C, никель Ренея, 2-пропанол.

Субстрат	Продукт	Время, ч	Выход, %
 31	 32	5	73
 33	 34	5	98
 35	 36	3	96
 37	 38	6	97

Заметных результатов удалось достигнуть в РПВ-гидрировании нафталина **35** и бифенила **37** при тех же реакционных условиях (Таблица 5). В обоих случаях достигаются высокие выходы продуктов частичного гидрирования, и ключевую роль здесь играет наличие нескольких ароматических фрагментов, необходимых для эффективной адсорбции на поверхности катализатора. В реакции моноароматического бензола **29** при тех же условиях, наоборот, конверсия не превышала 20%.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что в ск-условиях при 350°C и отсутствии катализатора низшие C₁–C₄ спирты демонстрируют схожую друг с другом высокую Н-донорную

активность в РПВ-гидрировании ментона, которая при снижении реакционной температуры до 150°C падает до нуля. В присутствии никеля Ренея при 150°C H-донорную активность проявляют только вторичные спирты 2-пропанол и 2-бутанол.

2. Показано, что РПВ-гидрирование ментона при 350°C в присутствии катализатора «палладий на сибуните» (ИКТ-3-31) характеризуется низкой хемоселективностью: помимо гидрирования C=O группы, протекают процессы дегидрирования, дегидратации спиртов и изомеризации кратных связей.

3. В ходе восстановления насыщенных и ненасыщенных монотерпеновых кетонов и альдегидов при 150°C были изучены свойства бинарной системы «*никель Ренея/2-пропанол*» применительно к РПВ-гидрированию сопряженных и изолированных C=C и C=O связей. Было показано, что изолированные связи C=C восстанавливаются заметно быстрее, чем C=O. Вместе с тем, наличие сопряжения между кратными связями может способствовать быстрому восстановлению обеих.

4. На примере реакций алифатических и ароматических карбонильных соединений было показано, что каталитическая эффективность никеля Ренея существенно зависит от газовой атмосферы, в которой проводится превращение: наличие O₂ или CO негативно сказывается на скорости РПВ-процесса. Показано, что важной причиной дезактивации катализатора может являться сегрегация алюминия на поверхности никеля Ренея.

5. В результате изучения восстановительных свойств системы «*никель Ренея/2-пропанол*» в реакции гидродезоксигенирования ароматических кислородсодержащих соединений было показано, что основное направление превращений укладывается в схему «*карбонильное соединение → соответствующий спирт → алкилбензол → алкилциклогексан*».

6. При наличии в молекуле двух и более бензольных фрагментов, изолированных или конденсированных, деароматизация последнего из них протекает заметно медленнее предыдущих, что было продемонстрировано на примере РПВ-гидрирования полиароматических соединений в 2-пропанол в присутствии никеля Ренея. Эта особенность была успешно применена в препаративном парциальном гидрировании нафталина и бифенила.

Перспективы дальнейшего развития темы исследования. Дальнейшее развитие исследований может происходить по двум основным направлениям: 1)

расширение ассортимента доноров водорода, включая нетрадиционные, 2) изучение новых бинарных гетерогенных катализаторов на основе Ni и благородных металлов. Литературные данные и полученные нами результаты указывают на необходимость тщательного подбора пары «катализатор/Н-донор» для эффективного применения к конкретным субстратам. Расширение каталитических систем на основе никеля должно двигаться в сторону использования нанесённых металлических катализаторов, а также детального изучения механизма их каталитического действия.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях списка ВАК:

1. **Philippov A.A.** Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer non-catalytic reaction of monoterpenoids in supercritical fluids/ Philippov A.A., Chibiryayev A.M. // Russ. J. Phys. Chem. B. – 2019. – V. 13. – №. 7. – P. 1117–1120; (Scopus, WoS)
2. **Philippov A.A.** Reduction of menthone by isopropanolin the presence of palladium on Sibunit (IKT-3-31 brand) / Philippov A.A., Chibiryayev A.M. // Catal. Ind. – 2018. – V.10. – N. 3. – P. 210-230; (Scopus, WoS)
3. **Philippov A.A.** Base-free transfer hydrogenation of menthone by sub- and supercritical alcohols / Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Martyanov O.N. // J. Supercrit. Fluids. – 2018. – V. 145. – P. 162–168; (Scopus, WoS)
4. **Philippov A.A.** Raney® nickel-catalyzed hydrodeoxygenation and dearomatization under transfer hydrogenation conditions—Reaction pathways of non-phenolic compounds/ Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Martyanov O.N. // Catal. Today. – 2019. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.05.033; (Scopus)
5. **Philippov A.A.** Simple H₂-free hydrogenation of unsaturated monoterpenoids catalyzed by Raney nickel / Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Martyanov O.N. // Mendeleev Commun. – 2019. – V. 29. – P. 380–381; (Scopus, WoS)

Благодарности. Автор выражает особую признательность своему научному руководителю – к.х.н., доц. Чибирияеву А. М. за всестороннюю поддержку на протяжении всей работы, а также сотрудникам Лаборатории исследования процессов в средах повышенной плотности: к.х.н. Кожевникову И. В. – за технические консультации по проведению процессов; к.х.н. Нестерову Н. С. – за участие в

дискуссии по отдельным моментам работы; к.х.н. Шалыгину А. С. и к.ф.-м.н. Якушкину С. С. – за высказанные полезные замечания по работе; Ануфриевой В. М. – за содействие в проведении реакций; д.х.н., проф. РАН Мартянову О. Н. – за внимание к выполнению исследований, ценные замечания и обсуждения, а также финансовую поддержку. Сотрудников других подразделений ИК СО РАН: к.х.н. Просвирина И. П. – за проведение и анализ РФЭС; к.х.н. Жданова А. А. – за проведение рентгенофлуоресцентного анализа и ИСП–МС; к.ф.-м.н. Герасимова Е. Ю. – за проведение и анализ ПЭМ и ЭДС; к.х.н. Пахарукову В. П. и Федорову Е. А. – за проведение рентгенофазового анализа; к.х.н. Симонова П. А. – за активное участие в обсуждении результатов работы и полезные рекомендации; а также сотрудника ИНХ СО РАН, к.х.н., доц. Коваленко К. А. – за проведение и анализ низкотемпературной адсорбции N₂.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, гранты № 18-33-00659 (РФФИ), № 18-29-06022 (РФФИ), № 075-15-2019-1876 (мегагрант).

Филиппов Алексей Александрович

Реакции переноса водорода ненасыщенных органических соединений в присутствии Pd/сибунит и никеля Ренея

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 06.07.2020. Заказ № 27.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>