

СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)

А.С. Абдуллаева, ассистент, Е.А. Тимашова, аспирант, Е.Ю. Букина, магистр,
И.В. Ошанина, доцент, *Л.Г. Брук, профессор, О.Н. Темкин, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

*кафедра Общей химической технологии

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

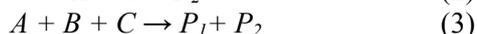
Предложены новые каталитические системы для окисления СО: растворы PdX_2 -органический растворитель, где X – галоид (лучше бром или иод), органический растворитель – 1,4-диоксан или тетрагидрофуран. Показано, что в этих системах протекает ряд сопряженных процессов.

Ключевые слова: сопряженные реакции, каталитические системы, окисление оксида углерода, палладий, тетрагидрофуран, 1,4-диоксан.

Сопряженными, принято называть две реакции, связанные явлением химической индукции [1], суть которого состоит в том, что протекание одной из них, имеющей кинетические или термодинамические ограничения, вызывается протеканием другой, не имеющей ограничений.

Основы теории сопряженных процессов были заложены в конце 19-го и начале 20-го века в работах В. Оствальда и Н. А. Шилова [2].

Согласно Шилову [2] две реакции (1) и (2) являются сопряженными,



если вторая не протекает в отсутствие первой. Объединение первичной реакции (1) и вторичной (2) в одном реакторе может обеспечить протекание второй реакции (вернее, образование продукта P_2 из А и С в виде реакции (3)) при следующих условиях:

а) наличие общего промежуточного соединения;

б) взаимозависимость скоростей реакций;

в) в случае эндоэргоничности вторичной реакции (2) экзоэргоничность первичной реакции (1) компенсирует увеличение ΔG° вторичной реакции;

г) обе реакции являются сложными по механизму.

Реагент А называют актором (А), реагент В – индуктором (Ind) и реагент С – акцептором.

Теория Оствальда-Шилова была создана для феноменологического описания явления взаимной зависимости реакций до создания современной теории многомаршрутных и

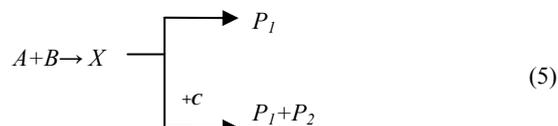
цепных реакций. Необходимо отдать должное ученым, сумевшим понять сто лет назад принципиальные черты реакций, необходимые для возникновения сопряжения: многостадийность и наличие хотя бы одного общего интермедиата.

Позднее явление сопряжения было сведено к «химической индукции» и тем самым выделено в некий особый случай в химической кинетике. По нашему мнению, явление сопряжения для сложных по механизму реакций имеет общий характер, а явление химической индукции может быть описано как частный случай в ряду сопряженных процессов.

Возможность реализации химической индукции в отношении проведения (формально) термодинамически затрудненных реакций связана с термодинамическим сопряжением реакций, т.е. с возможностью переноса свободной энергии в системе сопряженных реакций. Необходимость наличия общего интермедиата у сопряженных реакций является необходимым, но не достаточным для реализации термодинамического сопряжения условием. Бударом было показано, что термодинамическое сопряжение может реализовываться только для последовательно протекающих реакций (4) [3].



Простейшая схема механизма процесса, реализующего термодинамическое сопряжение реакций, выглядит следующим образом (5):



Первому маршруту соответствует

итоговое уравнение ($A+B=P_1$), а второму маршруту, который использует тот же интермедиат (X), - уравнение сопряженного процесса (3). Необходимо отметить, что процесс (2), имеющий термодинамические ограничения, не реализуется в чистом виде в реальной системе. За счет образования активного интермедиата X и его взаимодействия с реагентом С снимаются термодинамические ограничения для образования продукта P_2 из А и С. То есть, целевой продукт образуется по реакции (3) с другой (отличной от (2)) стехиометрией.

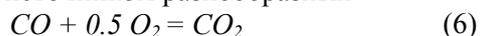
Кинетические ограничения для вторичной реакции уменьшаются за счет реализации механизма с участием активного интермедиата, образующегося в ходе первичной (базовой) реакции, не имеющей ограничений.

Принципом кинетического сопряжения (ПКС) будем называть целенаправленное создание процесса получения целевых продуктов за счет объединения отдельных стадий, последовательностей стадий и маршрутов по общим промежуточным соединениям на основе информации о вероятных механизмах этих превращений.

По сути, этот принцип используется более 60 лет для создания каталитических систем, начиная с классических работ по окислительным превращениям алкенов [4, 5]. В частности, полифункциональные каталитические системы PdX_2-CuX_2 , PdX_2 гетерополикислота, PdX_2 хинон и другие обеспечивают последовательное сопряжение стехиометрических реакций окисления алкена палладием(II) в различные продукты (альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры, гликоли) и окисления восстановленной формы палладия сокатализатором до исходного соединения палладия(II) в каталитический цикл относительно палладия(II).

Очевидно, что применение ПКС для дизайна каталитических систем лимитируется количеством и качеством информации о вероятных механизмах реакций, которые предполагается «сопрягать».

Одна из наиболее часто используемых (вольно или невольно) базовых реакций – окисление CO в CO_2 (6), которая может служить источником разнообразных



интермедиатов и катализаторов [6].

Данная статья посвящена изучению закономерностей этой реакции в новых жидкофазных каталитических системах на основе комплексов палладия, не содержащих сокатализаторов, а также демонстрации

возможности целенаправленного создания сопряженных процессов с использованием ПКС на основе реакции (6).

Жидкофазные гомогенные каталитические системы для окисления оксида углерода кислородом воздуха на основе соединений переходных металлов известны давно [7]. Поскольку кислород обычно (в большинстве систем) не является достаточно эффективным окислителем восстановленных форм катализатора, наряду с соединением металла 8-ой группы Периодической системы обычно используют сокатализаторы - соединения меди(II), железа(III), гетерополикислоты, нитросоединения, фталоцианиновые комплексы переходных металлов и т.д. Функция сокатализаторов – реокисление восстановленных форм металла 8-ой группы. Восстановленная форма сокатализатора должна в выбранных условиях быстро окисляться кислородом.

Вместе с тем известно, что ряд процессов окислительного типа с участием оксида углерода протекает в органических растворителях без участия сокатализаторов, например, окислительное карбонилирование алкинов, аминов и др. [6]. В связи с этим представляло интерес изучить закономерности окисления оксида углерода в системах $PdHal_2$ -органический растворитель.

Экспериментальная часть

Кинетические эксперименты проводили в проточном по газу термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием газовой и жидкой фаз. Интенсивное перемешивание обеспечивало протекание реакций в кинетической области. Продукты превращения исходных реагентов и растворителей были идентифицированы методом хром-масс-спектрометрии. Контактный раствор и газовую фазу анализировали методом газовой хроматографии. Газ: насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, наполненная активированным углем AP-3, фракция 0.25-0.5 мм, температура разделения – 140°C, газ-носитель – аргон, детектор – катарометр. Раздельное определение кислорода, азота и оксида углерода проводили на насадочной колонке с теми же параметрами, наполненной молекулярными ситами 13X, фракция 0.25-0.5 мм, температура разделения – 40°C, газ-носитель – аргон, детектор – катарометр. Растворители и содержание в контактном растворе воды анализировали с помощью колонки с теми же размерами, наполненной полисорбом-1, фракция 0.25-0.5 мм, температура разделения – 160 °C, газ-носитель –

гелий, детектор – катарометр. γ -Бутиролактон в растворе определяли с помощью насадочной колонки длиной 3 м, диаметром 3 мм, наполненной паропаком-Q, температура разделения – 230 °С, газ-носитель – гелий, детектор – катарометр. Концентрацию пероксида водорода в контактном растворе определяли при помощи иодометрического титрования, концентрацию кислот – потенциометрическим титрованием. Скорости поглощения CO и O_2 и образования CO_2 рассчитывали на основе результатов анализа состава исходного

газа и газа на выходе из реактора после установления квазистационарного режима процесса.

По результатам хроматографического анализа жидких проб реакционной смеси, отобранных в ходе опыта, строили графики «концентрация продуктов – время». По тангенсу угла наклона зависимости «концентрация – время» на стационарном участке определяли скорость образования (расходования) соответствующего продукта (реагента).

Таблица 1. Влияние природы растворителя.

Растворитель	T, °C	Состав исх. газа, % об.		$[\text{H}_2\text{O}]$, моль/л	r_{CO_2} , моль/л час
		O_2	CO		
1,4-диоксан	30	76.5	23.5	1.6	0.75
1,4-диоксан	30	76.0	24.0	1.7	0.79
1,4-диоксан	40	74.4	25.3	2.49	0.98
ТГФ	30	77.0	23.0	0.57	0.85
ТГФ	30	76.4	23.6	1.4	0.77
ТГФ	40	76.4	23.6	1.46	1.16
диэтиленгликоль	30	75.0	25.0	0.51	0.17
этиленгликоль	30	74.8	25.2	0.56	0.008
ацетонитрил	40	75.0	25.0	1.28	0.02
ацетон	40	75.4	24.6	1.53	0.03
гексан	40	76.1	23.9	0.74	-
хлороформ	40	75.0	25.0	1.45	0.04
метанол	40	74.4	25.4	2.79	0.02
уксусная кислота	40	75.1	24.9	4.62	0.02
хлористый метилен	40	76.3	23.7	1.47	0.02
ДМФА	40	75.5	24.5	1.37	0.03

Условия: открытая по газу система, $[\text{PdBr}_2]=0.01$ моль/л, r_{CO_2} - стационарная скорость образования CO_2 .

Результаты и обсуждение

Выбор растворителя и палладиевого прекурсора. Влияние растворителя – один из самых важных и плохо предсказуемых факторов, определяющих характеристики гомогеннокаталитического процесса. В связи с этим в качестве растворителей для процесса окисления оксида углерода(II) испытали органические соединения различных классов: циклические эфиры, гликоли, кетоны, нитрилы, алканы, спирты, кислоты, хлоруглеводороды, амиды. Результаты (табл. 1) свидетельствуют, что наиболее эффективными растворителями являются простые циклические эфиры (1,4-диоксан и

тетрагидрофуран).

Существенно ниже скорость окисления CO (почти на порядок) в диэтиленгликоле и еще на порядок меньше в остальных растворителях. Очень низкая скорость процесса в большинстве растворителей связана с быстрым восстановлением большей части палладия(II) и формированием фазы палладия(0) (палладиевой черни).

Из ряда галогенидов палладия лучшим для этой реакции является бромид (табл. 2). Хлорид палладия быстро превращается в палладиевую чернь, а иодидный лиганд существенно понижает активность катализатора (табл. 2).

Таблица 2. Влияние природы исходного соединения палладия на скорость образования диоксида углерода.

Катализатор $[\text{PdX}_2]=0.004$ моль/л	Растворитель	T, °C	Состав исх. газа, % об.		r_{CO_2} , моль/л час
			O_2	CO	
PdBr_2	диоксан	30	70.8	29.2	0.88
PdCl_2	диоксан	30	68.0	32.0	0.08
PdI_2	диоксан	30	67.8	32.2	0.19

Стехиометрия протекающих реакций и материальный баланс. В системах PdBr₂–органический растворитель (1,4-диоксан или ТГФ) стехиометрия основной

реакции близка к (7) по скорости превращения монооксида углерода, кислорода и скорости образования CO₂ (табл. 3).

Таблица 3. Данные для определения стехиометрии реакций, протекающих в системе PdBr₂-органический растворитель.

Растворитель	[H ₂ O], моль/л	Скорости расходования и образования, моль/л час			Количества прореагировавших и образовавшихся веществ, ммоль			[H ₂ O ₂], %
		O ₂	CO	CO ₂	O ₂	CO	CO ₂	
Диоксан	1.69	0.93	0.79	0.66	8.7	7.7	6.5	0.41
Диоксан	1.20	0.20	0.13	0.11	3.3	1.3	1.0	0.13
Диоксан	1.43	0.18	0.15	0.14	1.7	1.4	1.2	0.22
Диоксан	1.73	0.49	0.44	0.44	4.9	3.8	3.8	0.31
Диоксан	1.64	0.56	0.75	0.72	5.2	7.0	6.5	
ТГФ *	0.58	0.48	0.47	0.44	5.8	5.6	5.4	0.29
ТГФ	0.88	~0.6	~0.6	~0.6	5.2	4.4	4.3	
ТГФ	0.54	0.4	0.45	0.35	2.2	4.3	2.8	0.32
ТГФ **	0.54	0.5	0.7	0.7	5.2	7.6	6.6	0.16

*-[PdBr₂]=0.014 моль/л; **-[PdBr₂]=0.011 моль/л.

Условия: открытая по газу система, соотношение O₂ и CO в исходном газе ~ 3.5, [PdBr₂]=0.01 моль/л, 30°C, давление атмосферное.

Образование пероксида водорода в реакционной системе зафиксировано с помощью иодометрического титрования (табл. 3).



Однако, концентрация воды, как правило,

во время опыта проходит через минимум, а концентрация пероксида водорода проходит через максимум, который не превышает 0.5% масс. Селективность по пероксиду водорода на поглощенный кислород (S) уменьшается в ходе опыта (рис. 1).

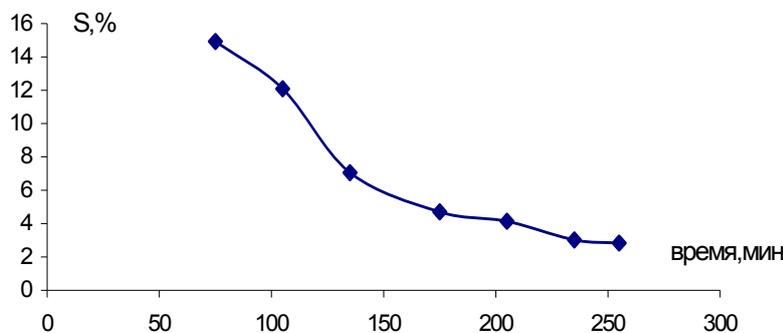
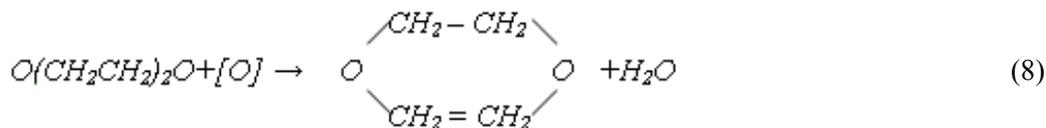
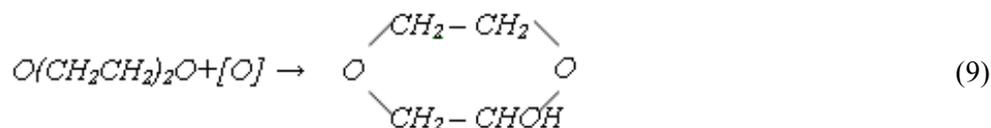


Рис. 1. Зависимость селективности образования H₂O₂ от времени опыта.

Это свидетельствует о том, что кроме процесса (7), в котором формально происходит сопряжение реакций окисления CO в CO₂ и H₂O в H₂O₂, в системе протекают еще какие-то реакции окисления, с участием кислорода, пероксида водорода или их производных и выделением воды.

Методом хромато-масс-спектрометрии с использованием базы масс-спектров VIST в контактных растворах идентифицированы продукты превращения растворителей в условиях сопряженного процесса (7). 1,4-Диоксан превращается в 1,4-диоксен (8), 2-гидрокси-1,4-диоксан (9),

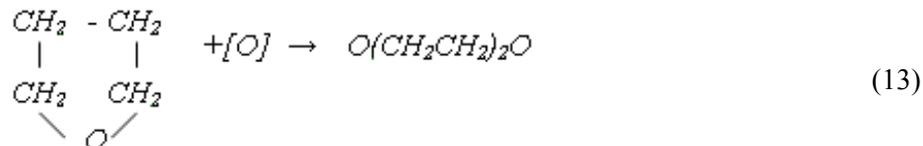
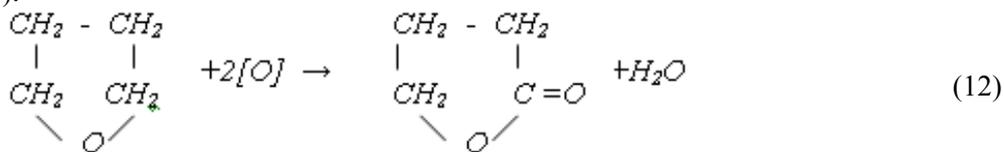




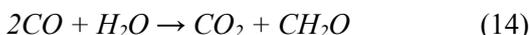
моноформиат этиленгликоля (10) и диформиат этиленгликоля (11)



Идентифицированные продукты превращения тетрагидрофурана: γ -бутиролактон (12) и 1,4-диоксан (13).



Механизм приведенных реакций в данной реакционной системе не изучен. Особый интерес представляют механизмы образования 1,4-диоксана из тетрагидрофурана и появления муравьиной кислоты. Необходимо отметить, что при относительно высоких концентрациях палладия в контактных растворах зафиксировано присутствие формальдегида и муравьиной кислоты. Это позволяет предположить, что муравьиная кислота образуется в результате реакции (14),



которая является примером последовательного сопряжения реакции окисления CO в CO₂ и восстановления CO в формальдегид. Возможность каталитического протекания этой реакции показана на

бизерных комплексах молибдена [8].

Материальный баланс по кислороду удовлетворительно сводится в предположении об окислении растворителей с выделением воды (реакции 8, 12) в соответствии с уравнением

$$2\Delta n_{O_2} = \Delta n_{CO_2} + \Delta n_{H_2O},$$

где Δn_i – изменение количества молей соответствующего вещества в результате опыта.

Процесс протекает с периодом разработки, в течение которого скорость окисления CO возрастает, достигая стационарного значения (рис. 2, линия 1). Период разработки отсутствует при использовании комплекса Pd(I) – [Pd(CO)Br]_n, полученного по методике [9], в качестве прекурсора (рис. 2, линия 2).

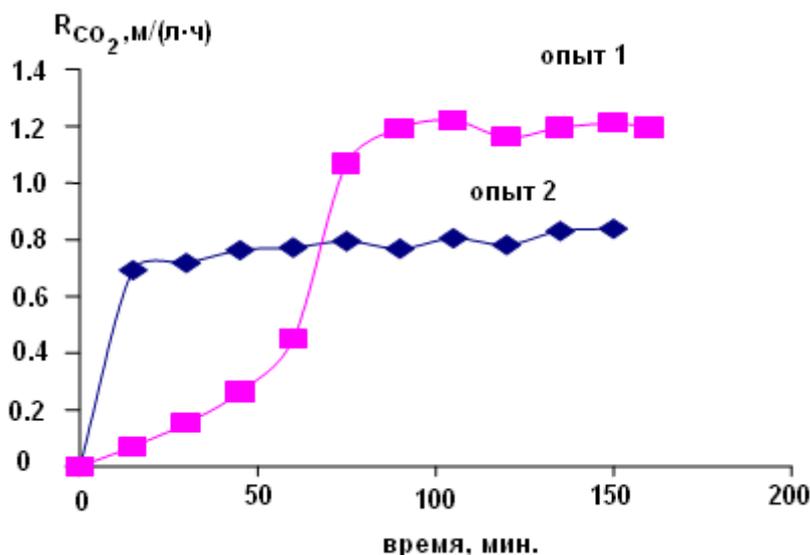


Рис. 2. Проверка каталитической активности комплекса [Pd(CO)Br]_n в 1,4-диоксане при 40°C. Условия: 1. [PdBr₂]=0.01 м/л; 2. [Pd(CO)Br]_n=0.01 м/л.

Введение ряда ингибиторов не приводит к существенному изменению скорости образования CO_2 (табл. 4). Информация о

влиянии ингибиторов на скорость образования остальных продуктов на этом этапе получено не было.

Таблица 4. Влияние добавок ингибиторов.

Растворитель	[InH], моль/л	Исходный газ, % об.		[H ₂ O], моль/л	r_{CO_2} , моль/л·ча с	[H ₂ O ₂], %
		O ₂	CO			
Ингибитор (InH) -ионол						
Диоксан	0.012	77.6	22.4	1.6	0.52	0.30
ТГФ	0.011	76.5	23.5	0.65	0.55	0.25
Ингибитор <i>n</i> -бензохинон						
ТГФ	0.008	76.3	23.7	0.54	0.88	
ТГФ	0.010	77.0	23.0	0.62	0.83	
ТГФ	0.10	76.2	23.8	0.59	0.74	
Диоксан	0.10	76.9	23.1	1.7	0.72	
Диоксан*	0.11	79.8	20.2	1.6	0.35	
Диоксан	0.012	77.7	22.3	1.7	0.70	0.30
Ингибитор гидрохинон						
Диоксан	0.010	77.8	22.2	1.7	0.44	0.31

* в контактный раствор добавлено 0.009 моль/л НВг.

Условия: [PdBr₂] = 0.01 моль/л, объем раствора 5 мл, 30°C, r_{CO_2} - скорость образования CO_2 , ТГФ – тетрагидрофуран

Полученные результаты позволяют считать, что при использовании в качестве растворителей 1,4-диоксана и тетрагидрофурана протекает несколько сопряженных процессов. Базовой реакцией этих процессов является окисление CO в CO_2 , требующее расхода примерно половины превращающегося кислорода и приводящее к образованию более сильного окислителя (или окислителей), чем молекулярный кислород. Такими окислителями могут быть пероксид водорода, гидропероксид палладия, органические гидропероксиды. Эти окислители участвуют в окислении растворителя и других подходящих субстратов, присутствующих в системе.

Самыми важными вопросами механизма сопряженного процесса (7) или аналогичных процессов, на основе реакции окисления CO в CO_2 являются следующие:

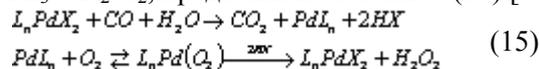
1. Какая восстановленная форма катализатора образуется в результате окисления CO в CO_2 ?

2. Каким образом восстановленная форма катализатора окисляется?

3. Форма участия молекулярного кислорода в этом процессе. Образуется ли комплекс молекулярного кислорода с палладием и каким образом он превращается далее?

Могут быть предложены различные ответы на перечисленные вопросы.

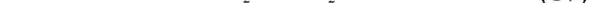
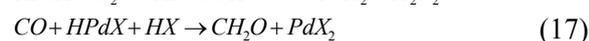
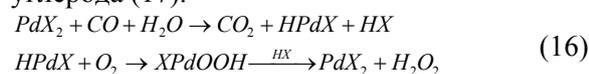
Так В.А. Лихолобов с сотр., впервые осуществившие процесс (7) в системе $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-CH}_2\text{Cl}_2$, предложили механизм (15) [10].



Ключевым интермедиатом в механизме (15) является кислородный комплекс палладия(0) – $L_nPd(O_2)$, превращающийся в пероксид водорода под действием кислоты. Трифенилфосфиновый лиганд L стабилизирует комплекс палладия (0).

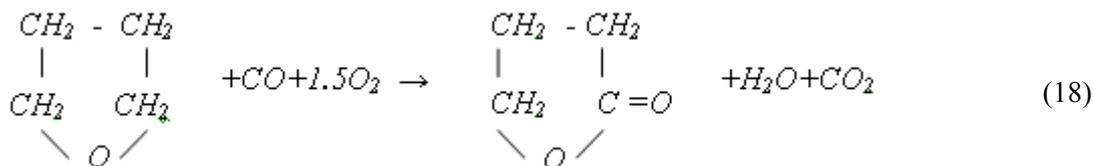
В изучаемой нами системе вероятность образования сравнительно стабильного комплекса $\text{Pd}(0)$ существенно ниже из-за отсутствия фосфинового лиганда. Хотя имеется возможность стабилизации соединений палладия(0) бромидионом и монооксидом углерода.

Более вероятным авторам данной статьи кажется механизм с участием гидридного комплекса палладия (16). В качестве косвенного подтверждения образования гидридного комплекса можно рассматривать образование формальдегида из оксида углерода (17).



Из-за расходования большей части пероксида водорода (или гидропероксида палладия) на окисление растворителя в стехиометрии процесса в тетрагидрофуране необходимо

учитывать уравнение (18). Нельзя также исключать возможность окисления оксида углерода в диоксид углерода молекулярным кислородом при катализе комплексом палладия(0) [11].



Изучение кинетики и механизма сопряженных процессов в системах PdX₂-тетрагидрофуран, PdX₂-1,4-диоксан будет

предметом следующего сообщения.
Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00258).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Химическая энциклопедия. Т. 4. – М.: Большая российская энциклопедия, 1995. – 767 с.
2. Шилов, Н. А. О сопряженных реакциях окисления / Н.А. Шилов. – М., 1905. – 304 с.
3. Boudart, M. Thermodynamic and kinetic coupling of chain and catalytic reactions / M. Boudart // J. Phys. Chem. – 1983. – Vol. 87. – P. 2786.
4. Smidt, J. The Oxidation of Olefins with Palladium Chlorid Catalysts / J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, A. Sabel // Angew. Chem. – 1962. – Vol. 74. – P. 93.
5. Моисеев, И. И. π - Комплексы в жидкофазном окислении олефинов / И. И. Моисеев. – М.: Наука, 1970. – 242 с.
6. Брук, Л. Г. Окислительное карбонилирование и сопряженные процессы с участием оксида углерода, катализируемые комплексами палладия / Л. Г. Брук, И. В. Ошанина, С. Н. Городский, О. Н. Темкин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2006. – Т. L, № 4. – С. 103–114.
7. Ракитская, Т. Л. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода / Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, В. Л. Паина. – М.: Цинтихимнефтемаш, 1991. – 35 с.
8. Корольков, Д. В. Двухядерные кластеры молибдена в гомогенном редокс- катализе. IV. каталитическое восстановление СО в формальдегид; Активация молибденовыми кластерами и механизм реакции / Д. В. Корольков, А. В. Щукарев // Вестник СПбГУ. – 1992. – Сер. 4, вып. 4 (№ 25). – С. 34–39.
9. Кутюков, Г. Г. Синтез и свойства карбонилбромидных комплексов палладия / Г. Г. Кутюков, А. Б. Фасман, В. Ф. Воздвиженский // Журн. неорган. химии. – 1968. – Т. 13. – С. 1542–1547.
10. Зудин, В. Н. Исследование механизма каталитического окисления окиси углерода в присутствии фосфиновых комплексов палладия методом меченых атомов / В. Н. Зудин, В. А. Лихолобов, Ю. И. Ермаков // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 18, вып. 4. – С. 921–926.
11. Кузнецова, Л. И. Окисление оксида углерода диоксигородом в присутствии палладиевых катализаторов. Перспективы создания новых низкотемпературных катализаторов реакций / Л. И. Кузнецова, К. И. Матвеев, Е. Г. Жижина // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26, вып. 5. – С. 1029–1043.