

**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  
**Чибуряев 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

Ведагин 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 O<sub>2</sub>, 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 С–С связей, тогда как никель Ренея – в РПВ-гидрировании С=C и С=O функций, а также РПВ-гидрогенолизе С–О 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-пропано*» 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 N<sub>2</sub>, РФА, ПЭМ, РФЭС, ИСП-МС, РФЛА.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Первичные и вторичные C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> алифатические спирты в сверхкритическом состоянии при 350°C демонстрируют близкую Н-донорную активность в отсутствие 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 С=О 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 неопределенных субстратов, включая полиядерные ароматические соединения.
7. В РПВ-гидрировании ментона при 350°C, катализируемом Pd/субунит, 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.

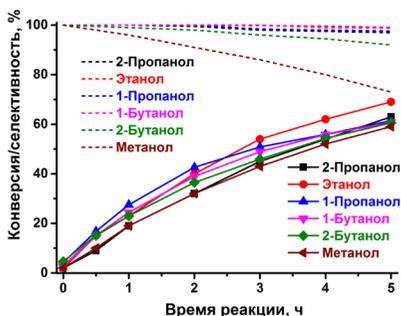
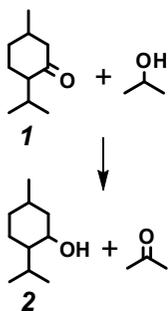
Глава **Обзор литературы** посвящена анализу имеющейся в литературе информации об использовании гетерогенных металлических катализаторов в РПВ ненасыщенных органических соединений. Показано, что в опубликованных работах

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 – автоклавном 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.

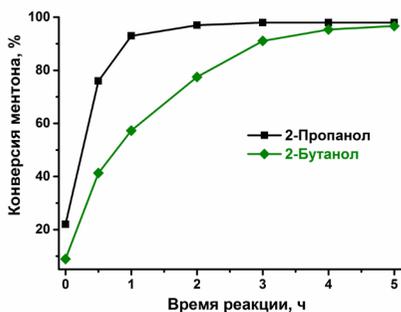
**Таблица 2.** Сравнение результатов РПВ в присутствии Pd/сибунит с превращениями без катализатора. Мольное соотношение Pd/ментон – 1/100, время – 5 ч.

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 (~10<sup>-6</sup> моль/г), высокая температура способствует

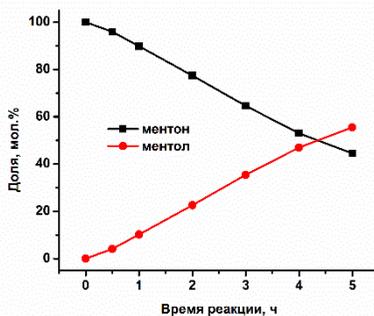
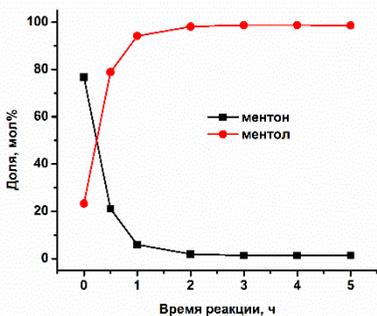


Помимо 2-пропанола, в качестве доноров были использованы другие  $C_1-C_4$  спирты. Однако при  $150^\circ C$  в присутствии никеля Ренея активность проявили только вторичные спирты – 2-пропанол и 2-бутанол (**Рисунок 2**), что дополнительно



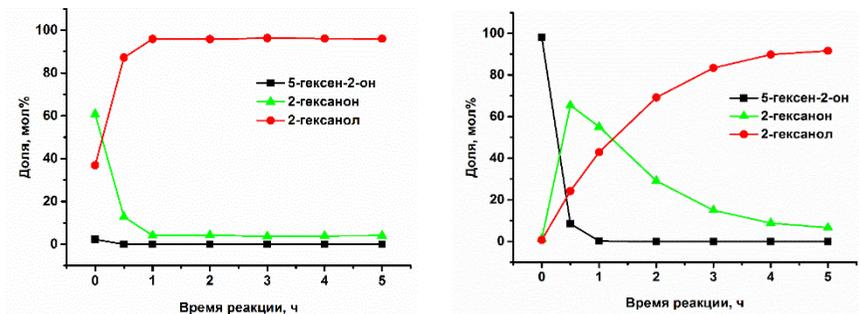
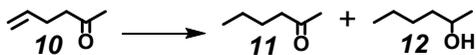
**Рисунок 2.** Активность спиртов в РПВ-гидрировании ментона **1** в присутствии никеля Ренея.

объясняет большое количество работ с их участием в качестве доноров водорода. Хорошо известно, что металлические никелевые катализаторы чувствительны к кислороду, поэтому все предыдущие реакции были проведены в инертной атмосфере аргона. Поскольку в классическом гидрировании используется газообразный  $H_2$ , вопрос выбора газовой атмосферы решается автоматически. В случае же РПВ донор водорода – это жидкость, и атмосфера может 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**).



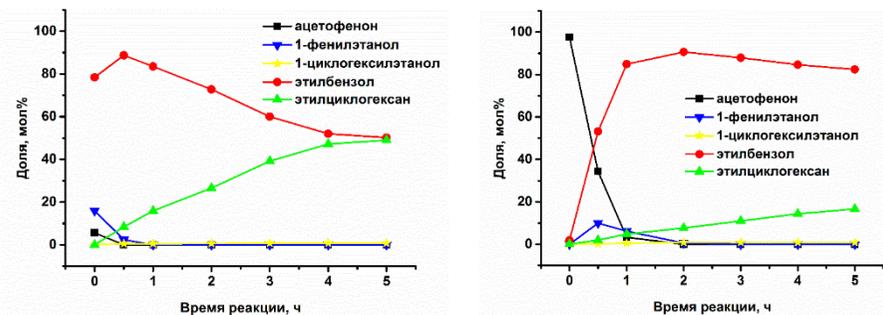
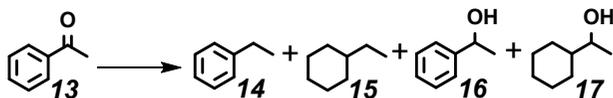
**Рисунок 3.** Кинетические кривые РПВ-гидрирования ментона **1** в инертной (слева) и воздушной (справа) атмосфере,  $150^\circ C$ , никель Ренея, 2-пропанол.

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.



**Рисунок 4.** Кинетические кривые РПВ-гидрирования 5-гексен-2-она **10** в инертной (слева) и воздушной (справа) атмосфере, 150°C, никель Ренея, 2-пропанол.

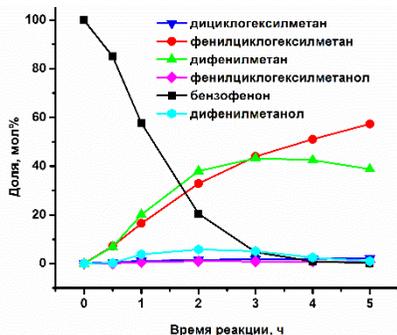
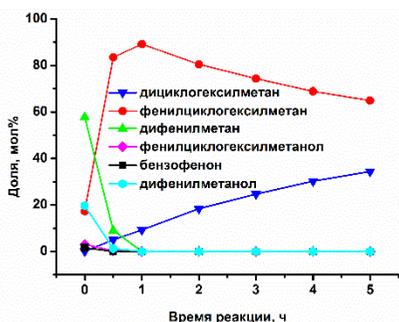
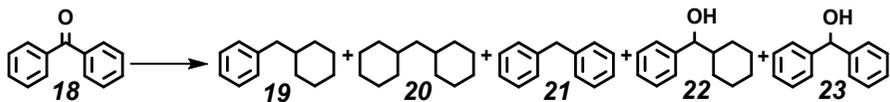
Для ароматического кетона ацетофенона **13**, помимо насыщения кратных связей, был характерен восстановительный гидрогенолиз новообразованной связи С–О, что приводило к образованию этилбензола **14**. В воздушной атмосфере особенно заметно замедлился процесс деароматизации, что связано со структурной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



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

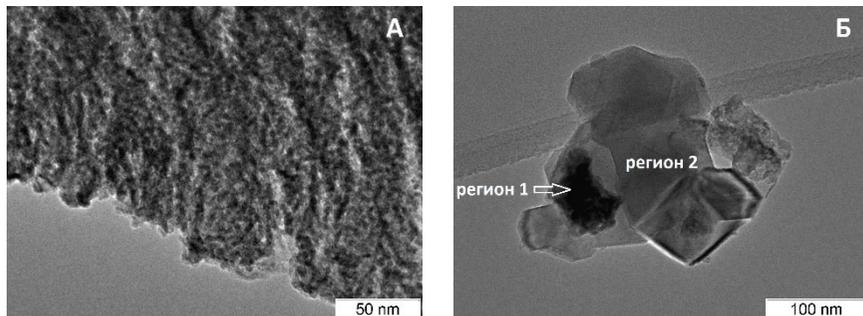


**Рисунок 6.** Кинетические кривые РПВ бензофенона **18** в инертной (слева) и воздушной (справа) атмосфере, 150°C, никель Ренея, 2-пропанол.

Детальное изучение физико-химических свойств образцов никеля Ренея 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 Ренея, образуется фаза металлического никеля. При этом выщелачиванию подвергается примерно 80 масс.% от исходного алюминия. Неспецифическая площадь поверхности увеличивается с 1–2 м<sup>2</sup>/г для сплава до 60–80 м<sup>2</sup>/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 Ренея.

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

реакции наблюдалось появление ообразование 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.

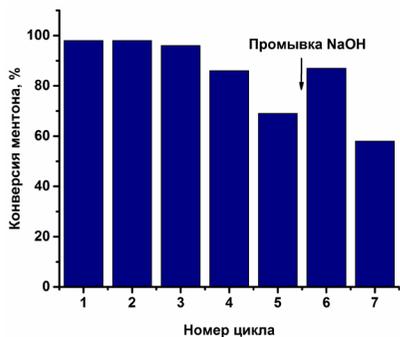
**Таблица 4.** Состояние поверхности никеля Ренея до и после РПВ.

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 количества 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



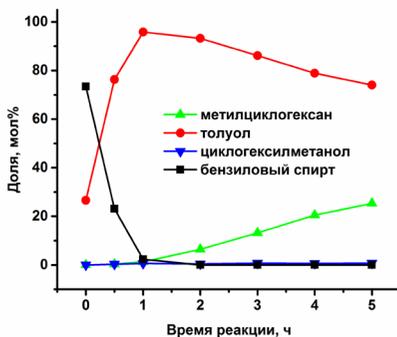
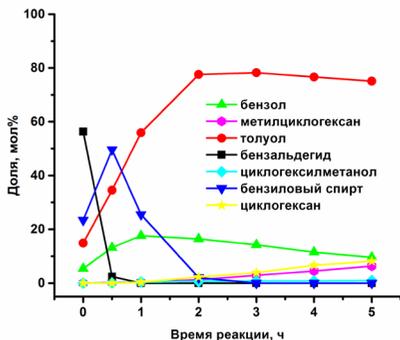
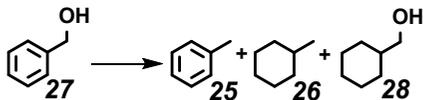
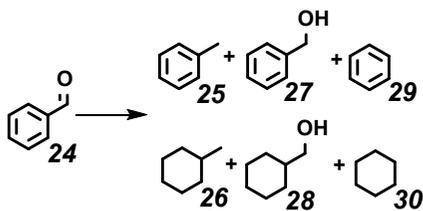
**Рисунок 8.** Снижение конверсии ментона **1** при многократном использовании никеля Ренея, 150°C, 3 ч, 2-пропанол

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%.

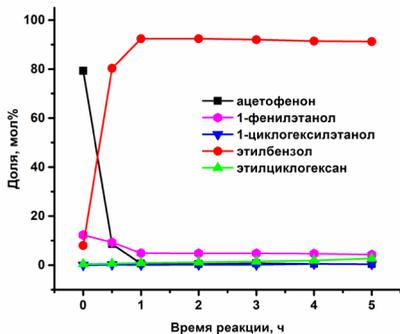
Таким образом, частичное окисление металлической поверхности и образование на ней крупных частиц, содержащих алюминий (преимущественно в виде  $Al_2O_3$ ), являются основными факторами дезактивации никеля Ренея в условия РПВ.

Дезоксигенирование ароматических карбонильных соединений в условиях РПВ было изучено на реакции бензальдегида **24** и бензилового спирта **27**. Показано, что связь  $C=O$  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 CO 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



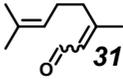
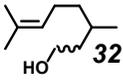
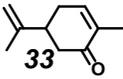
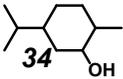
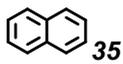
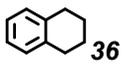
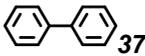
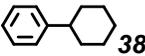
**Рисунок 10.** РПВ ацетофенона **13** в атмосфере CO, 150°C, никель Ренея, 2-пропанол.

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 CO 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 С=C связи в наших РПВ-превращениях гидрировались сравнительно легко, для дальнейших исследований были выбраны цитраль **31** и карвон **33**. Наличие сопряжения между С=C и С=О 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 С=О происходило быстрее, чем С=C, что не характерно для изолированных связей.

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

Субстрат	Продукт	Время, ч	Выход, %
 <b>31</b>	 <b>32</b>	5	73
 <b>33</b>	 <b>34</b>	5	98
 <b>35</b>	 <b>36</b>	3	96
 <b>37</b>	 <b>38</b>	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 С<sub>1</sub>–С<sub>4</sub> 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 С=О 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 С=C и С=О связей. Было показано, что изолированные связи С=C восстанавливаются заметно быстрее, чем С=О. 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 O<sub>2</sub> или СО 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 H<sub>2</sub>-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. Чибиряеву 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 Мартъянову 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 N<sub>2</sub>.

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>