

ЮЩЕНКО Дмитрий Юрьевич

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ
АМИНОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ ПЕРОКСИДОМ
ВОДОРОДА В ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ С
ОБРАЗОВАНИЕМ ГЛИФОСАТА**

1.4.14 «Кинетика и катализ»

1.4.3 «Органическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2021

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

Научные руководители:	Доктор технических наук, старший научный сотрудник Пай Зинаида Петровна
	Кандидат химических наук Хлебникова Татьяна Борисовна
Официальные оппоненты:	Тарабанько Валерий Евгеньевич Доктор химических наук, профессор Институт химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН) – обособленное подразделение ФГБУН "ФИЦ "Красноярский научный центр СО РАН", гл. н.с.
	Суслов Евгений Владимирович Кандидат химических наук ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук» (НИОХ СО РАН), зам. директора по научной работе
Ведущая организация:	ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН)

Защита состоится "24" ноября 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

« 1 » октября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Завершающей стадией промышленных способов получения глифосата является каталитическое окисление *N*-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК) кислородом или пероксидом водорода. Каждый из этих методов имеет преимущества и недостатки, однако окисление пероксидом водорода более технологично, поскольку позволяет проводить синтез при атмосферном давлении, а также снизить стоимость оборудования. Наиболее простым среди описанных методов получения глифосата путем каталитического жидкофазного окисления ФИДУК пероксидом водорода является 2-х стадийный процесс фирмы «Monsanto». Особенностью этого метода является применение в качестве катализаторов на первой стадии – окисления ФИДУК до её *N*-оксида – растворимых в воде солей молибдена или вольфрама, а на второй стадии – превращения *N*-оксида в глифосат – сульфата ванадила (VO_2SO_4) или металлических Fe, Zn, Al, либо их растворимых в воде соединений. Одной из проблем рассматриваемого способа получения глифосата является побочное образование оксида углерода(IV), что приводит к снижению атомной эффективности процесса и загрязнению окружающей среды CO_2 . Перспективным способом получения глифосата, позволяющим избежать образования CO_2 , является т.н. «атом-эффективный» подход, когда побочные продукты используются в рецикле синтеза глифосата. Ключевой стадией в этом случае является реакция деалкилирования, для реализации которой наиболее эффективно каталитическое окисление.

Представленная диссертационная работа направлена на решение указанных проблем путём применения гомогенных металлокомплексных и гетерогенных наноструктурированных металл/углеродных катализаторов, чем вносит вклад в развитие вышеуказанных способов получения глифосата.

В рамках диссертации в качестве катализаторов окисления пероксидом водорода *N*-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК) использовали полиоксопероксокомплексы вольфрама в сочетании с катализаторами межфазного переноса $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, ранее

зарекомендовавшие себя как эффективные катализаторы реакций окисления различных субстратов (алканы, алкены, спирты, фосфины). Применение таких катализаторов для окисления ФИДУК расширяет сферу их использования.

Для изучения реакций каталитического деалкилирования *N*-замещенных-*N*-(фосфонометил)-глицинов путём окисления пероксидом водорода до *глифосата* использовали наноструктурированные Au/C катализаторы, ранее показавшие свою активность в реакциях окисления различных субстратов (глицерин, глюкоза, СО).

Цель и задачи исследования. Целью представляемой работы является проведение комплексных междисциплинарных исследований для создания селективных способов получения *глифосата* с использованием гомогенных бифункциональных вольфрамсодержащих и гетерогенных наноструктурированных Au/C катализаторов.

Достижение поставленной цели предполагало решение следующих задач:

1. Синтез металлокомплексных катализаторов на основе пероксокомплексов вольфрама состава $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, содержащих четвертичные аммониевые катионы различной структуры, симметрии и имеющих разные алкильные и арильные заместители, характеристика образцов катализаторов методами ИК– и ЯМР–спектроскопии, элементным анализом.
2. Скрининг синтезированных металлокомплексных катализаторов и выбор наиболее активного: а) для реакции образования *глифосата*, протекающей в двухфазной жидкой системе; б) для реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода до её *N*-оксида – предшественника *глифосата*. Изучение основных кинетических закономерностей протекания каталитической реакции образования *N*-оксида ФИДУК в зависимости от различных параметров (концентрации катализатора, окислителя, температуры и т. п.) и последующая оптимизация условий.
3. Изучение каталитических реакций деалкилирования *N*-замещенных *глифосатов* пероксидом водорода, протекающих в присутствии наноструктурированных Au/C катализаторов различной морфологии. Выбор

субстрата из ряда: *N*-изопропил-, *N*-пропил- *N*-бензил- или *N*-метил-*N*-(фосфнометил)-глицина, эффективного катализатора, а также оптимальных условий для селективного осуществления синтеза глифосата.

4. Разработка аналитических методик с использованием ИК–спектрометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), тонкослойной хроматографии (ТСХ), позволяющих контролировать качественный и количественный состав реакционных смесей и определять качество получаемого продукта.

Научная новизна. Полученные при выполнении данной работы результаты обладают высокой степенью научной новизны.

- Впервые проведено систематическое изучение формальной кинетики реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода в присутствии каталитического комплекса $[\text{MeOct}_3\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ в двухфазной жидкой системе. Установлены первые порядки реакции по катализатору, ФИДУК и H_2O_2 . Проведена оптимизация условий реакции образования *N*-оксида ФИДУК и показано, что для $[\text{MeOct}_3\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ при соотношениях $[\text{Cat}]/[\text{ФИДУК}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/2500/5000$ значения TON и TOF (ч^{-1}) равны ~ 2600 и ~ 2080 , соответственно.

- Для реакции одностадийного окисления ФИДУК пероксидом водорода до глифосата в присутствии катализаторов $[\text{MeOct}_3\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ предложен подход, позволяющий получать глифосат с выходом более 85%. При соотношениях $[\text{ФИДУК}]/[\text{Cat}] = 1500$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ФИДУК}] = 1.8$ и температуре 85 °С значения TON/TOF (ч^{-1}) составляют 1400/460.

- Впервые для реакций окисления *N*-замещенных-*N*-(фосфонометил)-глицинов пероксидом водорода до глифосата предложены Au-катализаторы, нанесенные на модифицированные углеродные материалы (СибунитTM, VulcanTM, AndersonTM). Показано, что селективность по глифосату увеличивается с уменьшением размера частиц Au, достигая максимума (до 90%) при их среднем размере ≤ 2 нм. Установлено, что наряду с целевой реакцией окислительного деалкилирования может протекать реакция

декарбосиметилирования с образованием соответствующей *N*-(метил)-аминофосфоновой кислоты, катализируемая углеродными носителями Au-катализаторов.

- Впервые проведены систематические исследования по селективному разделению компонентов реакционной смеси каталитического окисления ФИДУК пероксидом водорода с использованием методов тонкослойной и жидкостной хроматографии. Полученные результаты стали основой для разработки способов количественного определения глифосата, ФИДУК и *N*-оксида ФИДУК при их совместном присутствии в смесях, в том числе реакционных.

Практическая значимость работы. Представленная работа является частью исследований, направленных на создание отечественной технологии получения *N*-(фосфонометил)-глицина (*глифосата*), соединения, являющегося действующим веществом наиболее востребованных гербицидных средств защиты растений.

Полученные в ходе работы оригинальные фундаментальные результаты позволили разработать *новые способы* синтеза глифосата, основанные на различных сырьевых источниках:

- Способ получения глифосата путем каталитического жидкофазного окисления *N*-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК) водным раствором пероксида водорода (5-35%) при температуре 50-95 °С и общем давлении 1 атм. в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе пероксокомплексов вольфрама в сочетании с катализаторами межфазного переноса – четвертичными аммониевыми катионами [Патент РФ № 2618629, опубл. 05.05.2017, Бюл. № 13. – 13 с.].

- Метод каталитического жидкофазного окислительного деалкилирования *N*-изопропил-*N*-(фосфонометил)-глицина пероксидом водорода с получением глифосата в присутствии гетерогенных катализаторов Au/C, синтезированных методами катионной и анионной адсорбции, а также адсорбцией стабилизированных золей, где носитель – мезопористый углерод

типа «Сибунит» [Патент РФ № 2641897. опубл. 23.01.2018, Бюл. № 3, – 12 с.; Патент РФ № 2663905 опубл. 13.08.2018, Бюл. № 23. – 22 с.].

Предложенный в данной работе метод удаления *N*-алкильных защитных групп аминокислот может найти применение не только в «атом-эффективном» способе получения глифосата, но и стать востребованным каталитическим способом удаления *N*-защитных групп широкого класса субстратов.

Разработанные методики анализа ФИДУК, её *N*-оксида и глифосата, основанные на методах ИК-спектроскопии, а также ТСХ и ВЭЖХ, могут стать удобными способами контроля качества глифосата, получаемого как в лабораторных условиях, так и при организации его промышленного производства или при выпуске и сертификации глифосатсодержащих гербицидных препаратов.

Методология и методы исследования. Исследования результатов скрининга Au/C катализаторов¹ в реакции каталитического окисления *N*-алкил замещённых *N*-(фосфонометил)-глицинов выполняли с использованием ЯМР (¹H, ³¹P) спектроскопии (определение конверсии – *C*., селективности – *S*). Изучение формальной кинетики реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода в присутствии вольфрамсодержащих катализаторов выполняли в установке для параллельного синтеза в реакторах периодического действия. Оптимизацию условий реакции окисления ФИДУК до глифосата проводили в реакторах, оборудованных термостатируемой рубашкой (теплоноситель – вода). При анализе реакционных смесей применяли метод ИК-спектроскопии (полуколичественный анализ), а также ВЭЖХ и ТСХ (количественный анализ).

¹ Автор выражает большую благодарность сотрудникам лаборатории исследования поверхности Института катализа СО РАН к.х.н., с.н.с. П.А. Симонову, м.н.с. Б.Л. Морозу и м.н.с. П.А. Пырьеву за синтез и исследование образцов Au/C катализаторов.

Положения, выносимые на защиту:

Результаты комплексных междисциплинарных исследований в области тонкого органического синтеза (ТОС) с применением гомогенного, гетерогенного и межфазного катализа, а именно:

1. Результаты кинетических исследований реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода до её *N*-оксида, осуществляемой в двухфазной жидкой системе в присутствии бифункциональных вольфрамсодержащих катализаторов, позволяющие судить о зависимости скорости реакции от ряда параметров, таких как скорость перемешивания реакционной смеси, температура, состав и соотношений $[Cat]/[Sub]/[H_2O_2]$.
2. Результаты исследований реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода до глифосата в присутствии катализаторов состава $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где Q – четвертичный аммониевый катион, позволяющие выбрать наиболее активный катализатор и оптимальные условия реакции, обеспечивающие высокий выход глифосата не менее 85%.
3. Данные по скринингу Au-катализаторов, нанесённых на модифицированные углеродные материалы (Сибунит[™], Vulcan[™], Anderson[™]), в реакциях окисления *N*-замещенных-*N*-(фосфонометил)-глицинов пероксидом водорода до глифосата, позволяющие выбрать наиболее эффективный наноструктурированный Au/C-катализатор с узким распределением частиц Au (2-3 нм) для достижения высоких значений конверсии исходного субстрата и селективности ($\geq 90\%$) по целевому *N*-(фосфонометил)-глицину.
4. Результаты систематических исследований по разработке методов полуколичественного (ИК-спектрометрия) и количественного (ТСХ, ВЭЖХ) анализов реакционных смесей каталитического окисления ФИДУК пероксидом водорода, при совместном присутствии в смесях, в том числе реакционных, ФИДУК, *N*-оксида ФИДУК и глифосата.

Личный вклад соискателя. Автор принимал участие в постановке цели и задач, решаемых в рамках представляемой работы, самостоятельно

проводил синтез ряда исходных субстратов, принимал непосредственное участие в разработке аналитических методик контроля состава реакционных смесей, проводил кинетические исследования, обрабатывал первичные экспериментальные результаты. Выполнял сбор, анализ и обработку литературных данных по тематике работы, представлял полученные результаты на конференциях, принимал участие в анализе результатов исследований, полученных различными физико-химическими методами (в том числе совместно с другими подразделениями Института катализа СО РАН, а также НИОХ СО РАН и ИХБФМ СО РАН), написании статей.

Апробация работы. Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на российских и зарубежных конференциях, среди них: Всероссийская научная молодежная школа - конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, Россия, 2010, 2020); XI International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (MCR-XI) (Sochi – 2019); XXIX Научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» с участием иностранных ученых (РЕАКТИВ-2015), (Новосибирск, Россия, 2015); Аналитика Сибири и Дальнего Востока (Барнаул, Россия, 2016, Новосибирск, 2021); XXXIV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. (Пансионат «Березки», Московская область, 2016); XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области каталитического превращения бифункциональных органических соединений (Томск, Россия, 2010).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 6 статей в рецензируемых журналах (Q1 – 1 статья, Q2 – 2 статьи, Q3 – 1 статья, Q4 – 2 статьи включенных в WoS), 3 патента на изобретения РФ и 9 тезисов докладов конференций.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка опубликованных работ,

указания источников финансирования, списка литературы и приложения. Объем диссертации составляет 139 страниц. Диссертация содержит 34 рисунка, 19 таблиц и 40 схем. Список цитируемой литературы включает 178 библиографических ссылок.

Основное содержание работы

Представленная работа содержит результаты исследований, расширяющие области использования вольфрамсодержащих и Au/C катализаторов для решения практически важной задачи получения глифосата путем окисления *N*-замещённых *N*-(фосфонометил)-глицинов.

Первую главу диссертации представляет литературный обзор, состоящий из 4 разделов. В *первом* рассмотрены методологические подходы к получению *глифосата* способами, основанными на использовании различных соединений. Во *втором* приведено сопоставление способов синтеза наноразмерных Au/C катализаторов с заданными свойствами частиц, а также приведены примеры практического приложения полученных катализаторов в различных реакциях (окисление, восстановление, изомеризация). *Раздел 3* посвящен бифункциональным вольфрамсодержащим катализаторам, а также способам их получения и исследования строения. Представлены примеры использования вольфрамсодержащих катализаторов в реакциях окисления алкенов, алканов, природных соединений, а также третичных аминов. Приведённые примеры однозначно указывают на высокую каталитическую активность пероксокомплексов и свидетельствуют о возможности расширения сферы их использования на обширный класс субстратов. Глава завершается заключением, обосновывающим актуальность целей и задач представленной диссертационной работы.

Вторая глава диссертации состоит из 5 разделов, описывающих методическую часть работы. Приведены описания оборудования, методики синтеза исходных соединений и проведения реакций каталитического окисления различных субстратов. Описаны физико-химические методы, использованные в работе для изучения строения синтезированных

катализаторов, анализа реакционных смесей и идентификации получаемых соединений.

Третья глава диссертации содержит 5 разделов, в которых приведены результаты исследований реакций каталитического окисления *N*-замещённых производных *N*-(фосфнометил)-глицина пероксидом водорода в присутствии Au/C и вольфрамсодержащих катализаторов.

Изучение реакции окисления *N*-алкил-*N*-(фосфнометил)-глицинов в присутствии наноструктурированных Au/C - катализаторов

При окислении *N*-алкилзамещённых субстратов (**Sub**, Схема 1) установлено, что целевая реакция *N*-деалкилирования катализируется наночастицами золота в сочетании с углеродными носителями, побочная реакция декарбоксиметилирования – углеродными носителями. Среди исследованных углеродных носителей для Au-частиц предпочтительно использование материала СибунитTM (Табл. 1).

R = ⁱPr, ⁿPr, Me, Bn, CH₂COOH

2 3 4 5 6

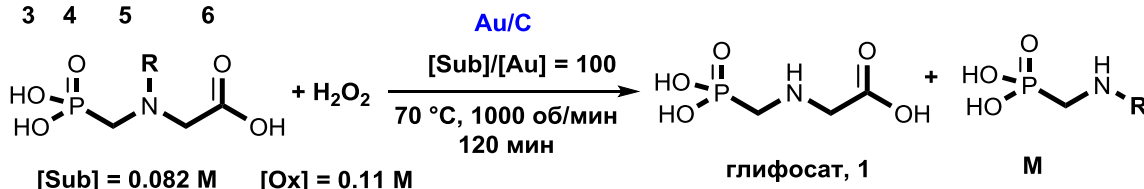


Схема 1. Каталитическое окисление *N*-(алкил)-*N*-(фосфонометил)-глицинов.

Оптимальная концентрация золота в катализаторе составляет 2.0 %, при этом меньшее или большее количество Au приводит к снижению селективности.

Таблица 1. Результаты скрининга Au/C катализаторов в реакции окисления *N*-изопропил-*N*-(фосфонометил)-глицина пероксидом водорода.

№ п/ п	Катализатор					C ¹ , 2	S ¹	
	Углеродный носитель	S _{ВЕТ}	[Au] мас.%	Методика синтеза	$\bar{d}$, нм		3	M (R = <i>i</i> Pr)
1	Сибунит TM	415	-	-	-	55.2	0.0	100.0
2	Сибунит TM	415	1.0	АСЗ	1.73	100.0	65.8	34.2
3	Сибунит TM	415	2.0	АСЗ	1.59	100.0	79.3	20.7
4	Сибунит TM	415	3.0	АСЗ	1.9	100.0	73.3	26.7
5	Anderson TM	2000	2.0	АСЗ	2.71	100.0	27.9	72.1
6	Vulcan XC-72 TM	210	2.0	АСЗ	2.15	100.0	72.1	27.9
7	*Сибунит TM	125	1.5	АА	-	80.3	32.1	62.6
8	Сибунит TM	320	1.2	КА	2.10	98.1	29.0	66.0
9	*Сибунит TM	320	2.0	КА	1.80	97.9	93.9	6.1

Условия: [46]₀ = 0.082 М, [H₂O₂]₀ = 0.11 М, [46]/[Au] = 100, T = 70 °C, 1000 об/мин, τ = 2 ч.
S_{ВЕТ} – площадь поверхности носителя; АСЗ – адсорбция стабилизированных зольей; КА – катионная адсорбция; АА – анионная адсорбция; d – средний размер частиц Au, нм.
¹Определяли методом ЯМР; * исходный носитель окислен азотной кислотой.

Среди катализаторов, синтезированных как методом АСЗ, так и КА/АА, наилучшие результаты были получены для образцов с достаточно узким распределением частиц Au по размеру.

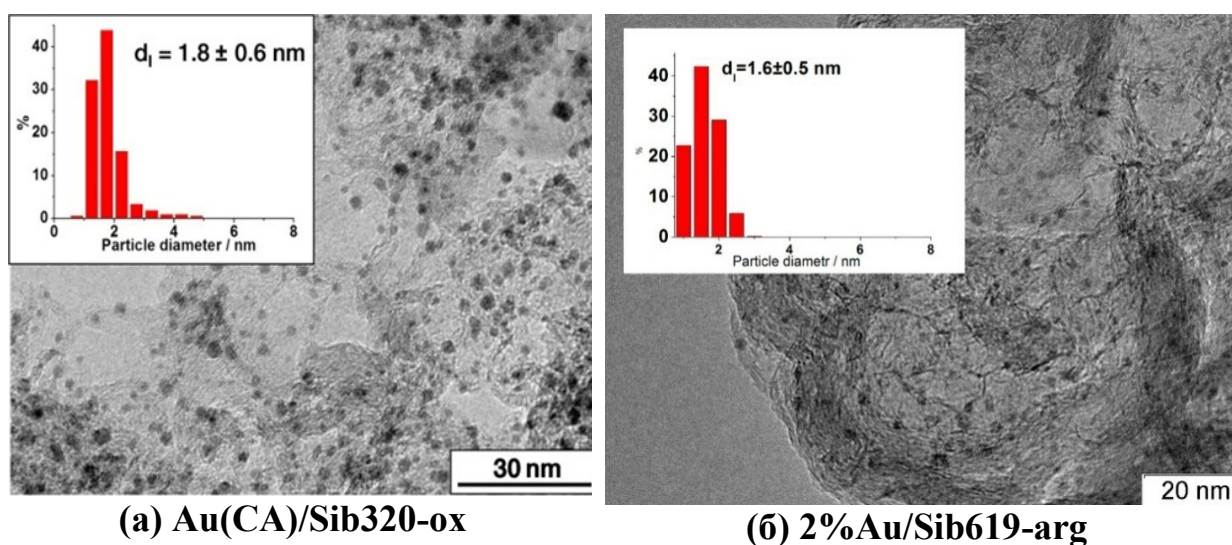


Рисунок 1. Результаты исследования ПЭМ для Au/C катализаторов.

Результаты исследования этих катализаторов методом ПЭМ демонстрируют наличие первичных углеродных глобул, занятых сферическими или почти сферическими частицами с диаметрами в основном от 1 до 2.5 нм (Рис. 1). При этом лучшая селективность катализатора, синтезированного на предварительно окисленном носителе (№ 9, Табл. 1) возможно связана с наличием на поверхности углеродного носителя кислотных групп (фенольных и карбоксильных) и синергетическим взаимодействием *металл – поверхность*. Скрининг субстратов в реакции каталитического деалкилирования алкилпроизводных *N*-(фосфометил)-глицина показал, что активность катализатора и селективность окисления (Табл. 2) по глифосату зависят от природы субстрата и коррелируют как с электронными, так и стерическими эффектами.

Таблица 2. Результаты скрининга субстратов в реакции деалкилирования *N*-замещенных глифосатов в присутствии Au(CA)/Sib320-ox.

№	R	C (Sub) ¹ , %	S ¹ , %	
			1	M
1	-CH(CH ₃) ₂	96.4	91.7	8.3
2	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	83.8	63.3	35.8
3	-CH ₂ C ₆ H ₅	36.2	29.0	37.1
4	-CH ₃	33.3	20.1	78.9
5	-CH ₂ COOH	23.4	99.5	0.0
Условия: [Sub] ₀ = 0.082 M, [H ₂ O ₂] ₀ = 0.11 M, [Sub]/[Au] = 100, T = 70 °C, 1000 об/мин, τ = 2 ч. ¹ Определяли методом ЯМР				

В ходе проведённых исследований впервые показана возможность удаления *N*-алкильных групп в аминфосфорных кислотах путём их окисления H₂O₂ в присутствии Au/C(СибунитTM) катализаторов.

Каталитическое окисление ФИДУК в присутствии вольфрамсодержащих катализаторов

Изучение реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода до *N*-оксида проводили в условиях межфазного катализа (Схема 2).

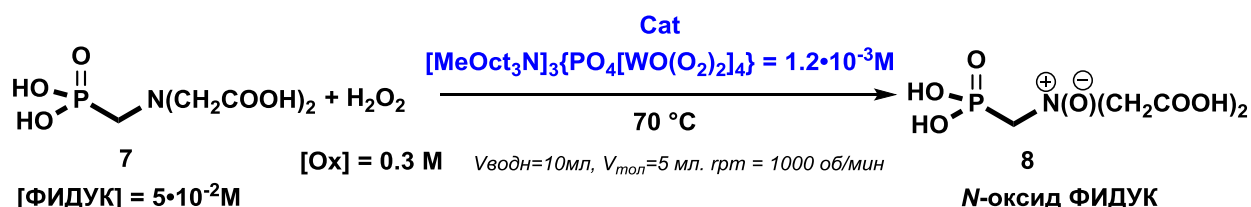


Схема 2. Каталитическое окисление ФИДУК до N-оксида ФИДУК.

В результате установлено, что наибольшая селективность по N-оксиду ФИДУК при практически полной конверсия субстрата (99%) достигается в присутствии катализатора на основе тетраядерного пероксокомплекса (Табл. 3). Варьирование катионов в ряду: $[\text{Bu}^n_4\text{N}]^+$, $[\text{CetPy}]^+$, $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]^+$ показало, что скорости образования N-оксида **8** сопоставимы. Однако в целом липофильность пероксокомплекса в сочетании с катионом $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]^+$ выше, поэтому изучение формальной кинетики реакции выполняли в присутствии катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4$.

Таблица 3. Результаты скрининга каталитических комплексов вольфрама в реакции окисления ФИДУК до N-оксида ФИДУК

№ п/п	Катализатор, (Cat)	[Cat] $\times 10^3$	[W] $\times 10^3$	C (7)*, %	S (8)*, %
1	$\text{Q}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	0.1	1.2	8	80
2	$\text{Q}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$	0.2	0.4	64	90
3	$\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4\}$	0.1	0.4	99	97
Условия: $[\text{ФИДУК}]_0 = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.11 \text{ M}$; $T = 70^\circ \text{ C}$; $\tau_{\text{реак.}} = 1.5 \text{ ч}$; $V_{\text{водн. фазы}} = 10 \text{ мл}$; $V_{\text{толуол}} = 10 \text{ мл}$; $n = 1000 \text{ об/мин}$; $Q = [\text{CetPyMe}]^+$. * метод ВЭЖХ.					

При изучении формальной кинетики образования N-оксида ФИДУК в присутствии бифункционального катализатора состава $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4$ в условиях межфазного катализа скорость реакции (W) определяли по величине тангенса угла наклона касательной кривой образования N-оксида ФИДУК во времени (Рис. 2). Кинетические зависимости фиксировали при скорости перемешивания (n) более 800 об/мин (предпочтительно 1000 об/мин, Рис. 3).

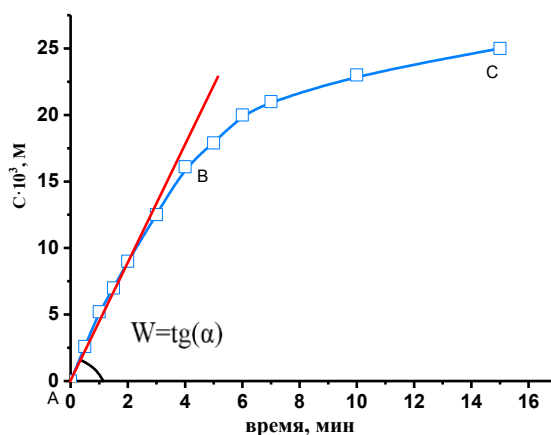


Рисунок 2. Определение W

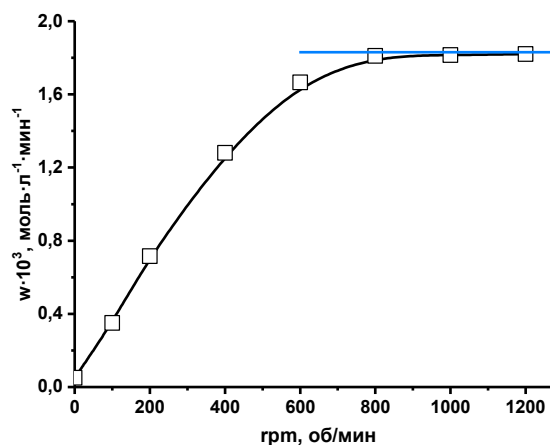


Рисунок 3. Зависимость W от n.

В этом случае выражение для скорости реакции можно записать в виде:

$$W = K_0 \cdot [Cat]^l \cdot [H_2O_2]^m \cdot [ФИДУК]^n \cdot e^{\frac{-E_{ак}}{RT}}, \text{ моль/(л·мин)}$$

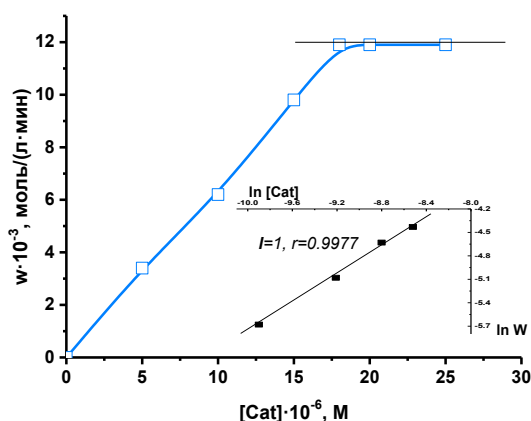


Рисунок 4. Зависимость W от [Cat]

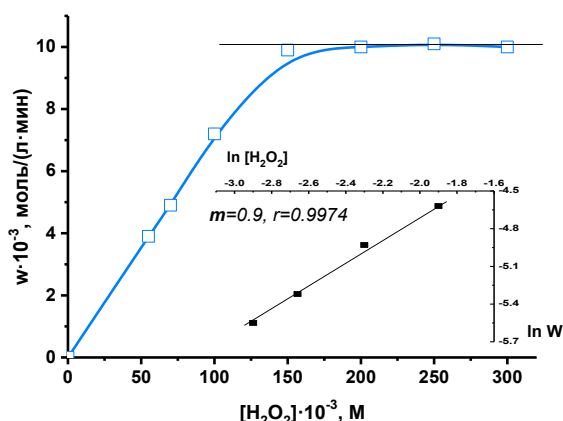


Рисунок 5. Зависимость W от [H₂O₂]

Исследования зависимостей W от концентраций катализатора (Рис. 4) и окислителя показали (Рис. 5), что при соотношениях: [H₂O₂] / [ФИДУК] < 4 порядок по окислителю первый, а при превышении этого значения - нулевой; [ФИДУК] / [Cat] > 250 порядок по катализатору первый, а менее 250 - нулевой. Последующее исследование температурной зависимости проводили в области Q (Рис. 6), где скорость реакции W уже не зависит от концентраций окислителя и катализатора. В этих условиях порядок по субстрату первый.

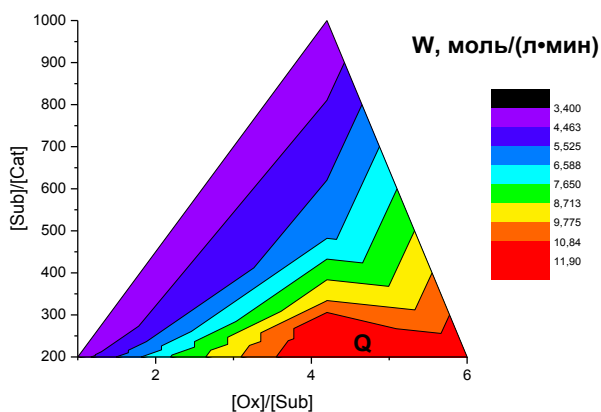


Рисунок 6. Зависимость W от соотношений $[Sub]/[Cat]$ и $[Ox]/[Sub]$

$E_{ак} = -R [\Delta \ln k / \Delta (T^{-1})] = 37 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ и предэкспоненциального множителя $A = e^{11.4} = 8.9 \times 10^5 \text{ мин}^{-1}$.

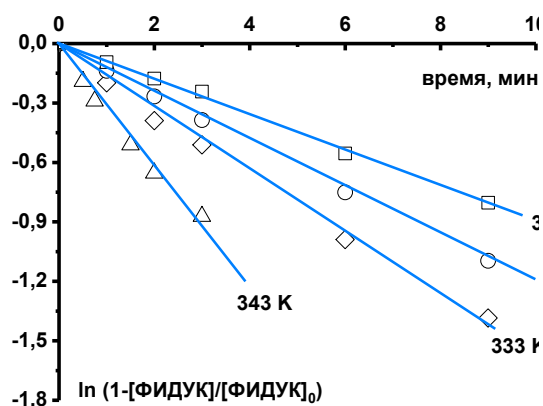


Рисунок 7. Изучение температурной зависимости окисления ФИДУК

В результате было установлено, что с понижением температуры (343 – 313 K) значения констант скорости реакции уменьшаются. Полученная линейная зависимость в аррениусовских координатах (Рис. 8) позволила определить значения энергии активации:

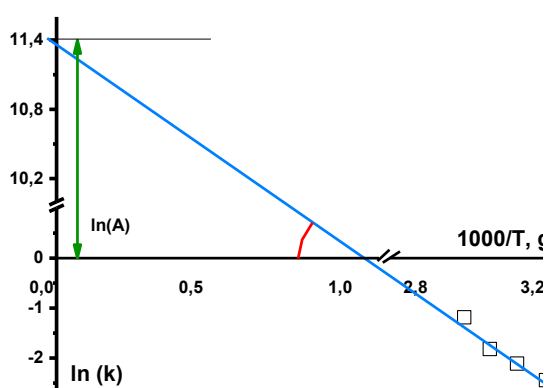


Рисунок 8. Аррениусовская зависимость констант скорости окисления ФИДУК

В этом случае для области Q (Рис. 6) выражение для скорости реакции преобразуется к следующему виду: $W = 8.9 \cdot 10^5 \cdot [ФИДУК] \cdot e^{-\frac{37000}{RT}}$, моль $\times$ л $^{-1} \times$ мин $^{-1}$. Рассчитанные значения TON и TOF, полученные при соотношениях $[Cat]/[Sub]/[H_2O_2] = 1/2500/5000$ и практически количественном выходе N -оксида ФИДУК (98%), составляют $TON \approx 2600$ и $TOF \approx 2080 \text{ ч}^{-1}$.

В рамках выполненных исследований показано, что окисление ФИДУК пероксидом водорода до глифосата возможно в присутствии

пероксополиоксовольфраматных бифункциональных катализаторов (Схема 3).

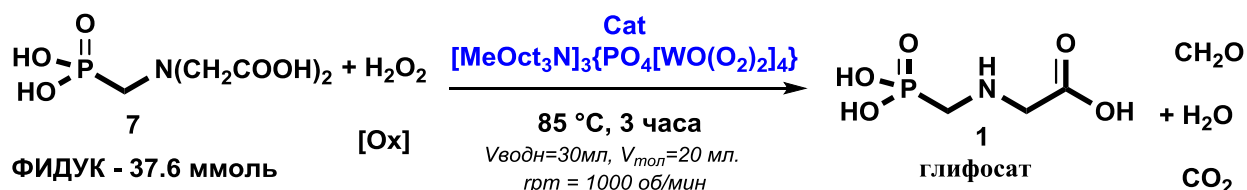


Схема 3. Каталитическое окисление ФИДУК до глифосата.

Установлено, что значения выходов глифосата, в присутствии указанных катализаторов (Схема 3) сопоставимы, но лучшие результаты получены в случае с Cat – $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ и порционным добавлением окислителя, обеспечивающим соотношение $[\text{ФИДУК}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.9\sim 1.1$ в ходе всего процесса синтеза глифосата. Исследования влияния соотношений количеств катализатора и окислителя к субстрату на выход глифосата показали, что окисление в недостатке H_2O_2 приведет к неполной конверсии ФИДУК, а в избытке - к безвозвратной потере фосфоновых кислот.

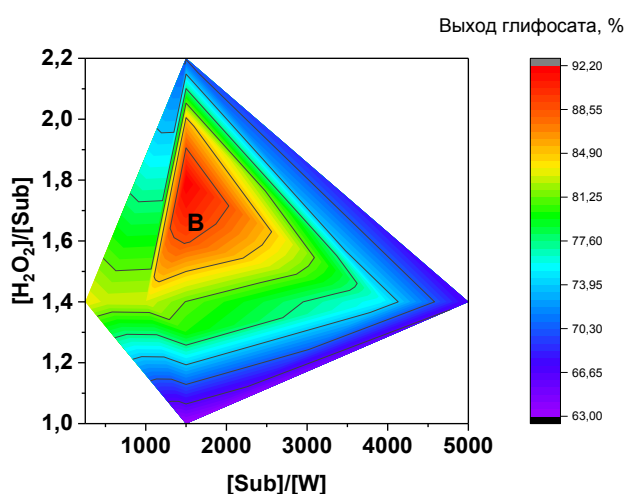


Рисунок 9. Выход глифосата в зависимости от соотношений $[\text{Sub}]/[\text{Cat}]$ и $[\text{Ox}]/[\text{Sub}]$ (Q: $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]^+$)

Оптимальное соотношение $[\text{Sub}]/[\text{Cat}]$ составляет 1500, а отклонение от этого значения приводит к снижению выхода глифосата.

Проведённые исследования позволили определить область (В) оптимальных соотношений:

$$[\text{Sub}] / [\text{Cat}] = 1500 \pm 200,$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Sub}] = 1.8 \pm 0.1 \text{ (Рис. 9).}$$

В этой области фиксируемые значения TON и TOF (ч^{-1}) на

порядок превосходят аналогичные значения для процесса, описанного в патенте Монсанто (US5023369), а величина селективности по окислителю

$$S_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\text{моль продукта}}{\text{моль } \text{H}_2\text{O}_2} \text{ практически сопоставима (Табл. 4).}$$

Таблица 4. Значения TON, TOF (ч^{-1}) и $S(\text{H}_2\text{O}_2, \%)$ при каталитическом окислении ФИДУК в глифосат.

№	Параметр	Катализатор, описанный в US5023369		Изучаемый в этой работе катализатор, [(Oct ⁿ) ₃ NMe] ₃ {PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ }
		Na ₂ WO ₄	VOSO ₄	
1	TON _{глифосат}	424	265	1400*
2	TOF, ч ⁻¹	265	179	460*
3	S(H ₂ O ₂), %	80		51 – 58
* значения рассчитаны на атом вольфрама				

Основываясь на полученных результатах, предложена схема механизма окисления ФИДУК до глифосата, включающая основные стадии: окисления ФИДУК до *N*-оксида ФИДУК; превращения *N*-оксида в глифосат; регенерацию катализатора (Схема 4). При этом побочные процессы образования формальдегида и минерализации глифосата протекают параллельно и объясняют необходимость использования избыточного количества H_2O_2 .

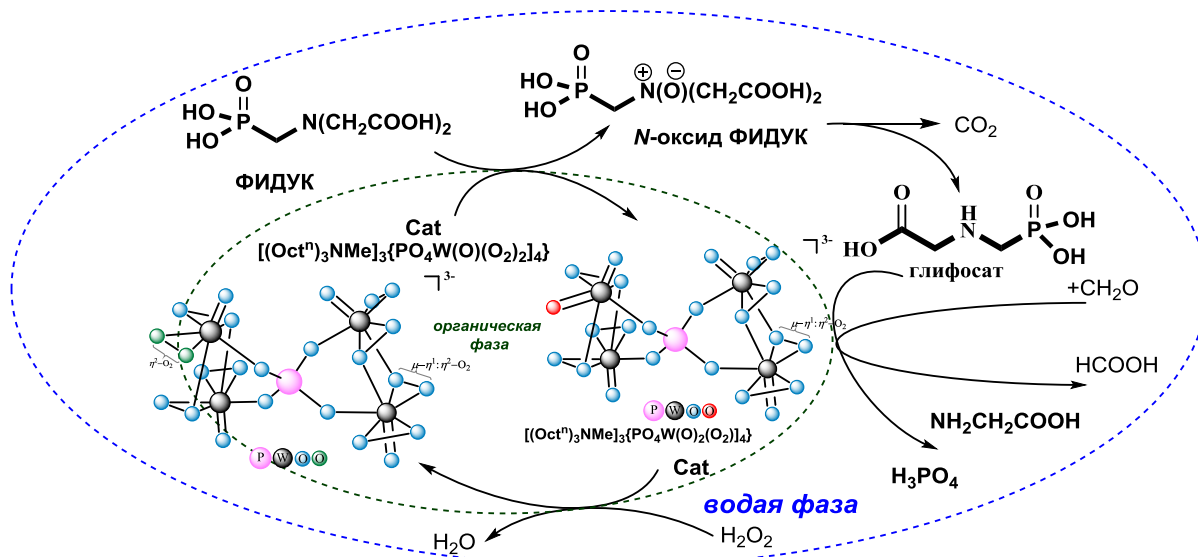


Схема 4. Предполагаемый механизм окисления ФИДУК до глифосата.

В результате исследований впервые показана возможность окисления ФИДУК до глифосата в условиях межфазного катализа в присутствии катализаторов типа $[\text{Q}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, где Q – четвертичный аммонийный катион, и найдены оптимальные условия процесса.

Четвертая глава содержит 4 раздела, в которых описаны разработанные методики количественного анализа. Для полуколичественного экспресс-анализа продуктов окисления ФИДУК разработан способ на основе метода ИК-спектроскопии.

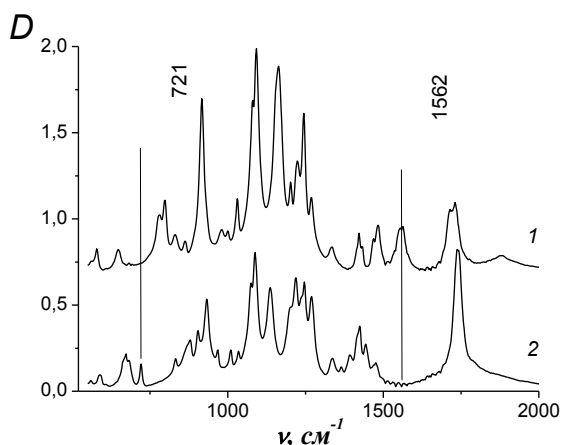


Рисунок 10. Фрагменты ИК - спектров:
1 – ФИДУК; 2 – глифосата.

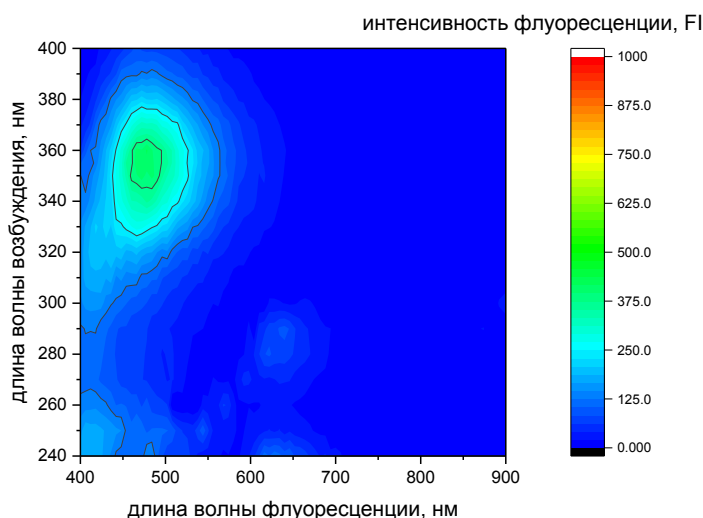


Рисунок 11. Флуоресценция
ФИДУК/CAR после дериватизации.

Мольную концентрацию глифосата в образце определяли основании оптических плотностей специфических полос поглощения в ИК-спектрах ФИДУК (при 721 см^{-1}) и глифосата (1562 см^{-1}) (Рис. 11).

Для количественного анализа глифосат-содержащих смесей разработаны методы на основе ТСХ и ВЭЖХ². Для анализа смесей методом ТСХ осуществляли (Рис. 11) пост-дериватизацию аналитов на пластинах Sorbfil раствором лимонной кислоты в уксусном ангидриде (CAR) с последующей регистрацией величин

² Данные по валидации разработанных аналитических методик определения глифосата, ФИДУК и *N*-оксида ФИДУК в реакционных смесях методами ИК, ВЭЖХ и ТСХ приведены в *Приложении к диссертации*.

флуоресценции (420 нм) полученных образцов при облучении светом с длиной волны 365 нм³.

Предложенные методики анализа (ТСХ и ВЭЖХ) проверены на точность и воспроизводимость и могут быть успешно применены как для анализа реакционных смесей, так и контроля качества продукта при производстве глифосата.

Основные выводы и результаты работы

1. В рамках исследований наноструктурированных Au/СибунитTM катализаторов в реакции «атом-эффективного» синтеза глифосата путём каталитического окисления *N*-(изопропил)-*N*-(фосфонометил)-глицина пероксидом водорода определены факторы, влияющие на активность и селективность катализатора. Показано, что:

- наибольшая селективность по глифосату (до 93%), наблюдаемая при практически полной конверсии субстрата, достигается в присутствии Au(КА)/СибунитTM-ох катализатора со средним размером частиц от 1.0 до 2.5 нм и узким распределением частиц по размеру;
- предложенный способ удаления алкильных групп, проведённый на ряде *N*-замещённых глифосатов может быть распространён на широкий класс третичных аминов (*N*-изопропил-, *N*-пропил-, *N*-бензил-, *N*-метил- и др.).

2. Впервые проведенное изучение формальной кинетики реакции окисления пероксидом водорода *N*-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК) до её *N*-оксида – предшественника глифосата – в двухфазной системе (*водная - органическая фазы*) в присутствии катализатора (Cat) состава $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ позволяет заключить следующее:

- окисление ФИДУК протекает лишь в присутствии катализатора, а порядка реакции по катализатору, субстрату и окислителю – первые;

³ Автор выражает благодарность сотруднику ИХБФМ СО РАН к.х.н. А.С. Чубарову за регистрацию зависимостей флуоресценции.

- величина кажущейся энергии активации составляет 37 ± 3 кДж/моль, а значение предэкспоненциального множителя - $8.9 \cdot 10^5$ мин⁻¹ (условия: 40 – 70 °C, $[\text{Sub}]/[\text{Cat}] < 250$, $[\text{Ox}]/[\text{Sub}] = 4 \sim 6$);
- при соотношении $[\text{Cat}]/[\text{Sub}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/2500/5000$ значения TON/TOF (ч⁻¹) составляют $\sim 2600/2080$ (ч⁻¹);
- на основе полученных результатах предложен механизм окисления, включающий стадии переноса кислорода и регенерации катализатора.

3. Исследование реакции каталитического окисления ФИДУК пероксидом водорода до глифосата, протекающей в двухфазной системе в присутствии катализатора состава $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ показало, что:

- высокие выходы глифосата (более 90%) достигаются в условиях порционной дозировки пероксида водорода при соотношениях $[\text{ФИДУК}]/[\text{Cat}] = 1500$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ФИДУК}] = 1.8$ и температуре 85 °C. Значения TON/TOF (ч⁻¹) в этих условиях составляют 1400/460 (ч⁻¹);
- механизм каталитического окисления ФИДУК до глифосата, включает стадии каталитического синтеза *N*-оксида ФИДУК и его превращения в глифосат.

4. Установленные закономерности окисления ФИДУК пероксидом водорода в условиях межфазного катализа описаны впервые и являются научной основой для создания отечественной технологии получения востребованного продукта – глифосата.

5. Разработаны и апробированы новые способы определения содержания глифосата в продуктах окисления ФИДУК, основанные на методах ИК-спектromетрии и тонкослойной хроматографии (ТСХ). Показано, что:

- для контроля качества получаемого глифосата может быть использован полуколичественный метод анализа, основанный на сопоставлении оптических плотностей характеристических полос поглощения глифосата и ФИДУК в их ИК-спектрах (1562 см⁻¹ и 721 см⁻¹, соответственно);
- качественное и количественное определение глифосата, ФИДУК и *N*-оксида ФИДУК возможно методом ТСХ после обработки пластин раствором

лимонной кислоты в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ путём визуализации аналитов в УФ-свете (365 нм).

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Ющенко, Д.Ю. Глифосат. Способы получения /Д.Ю. Ющенко, Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай, В.И. Бухтияров // Кинетика и катализ. - 2021. - Т. 62. - №. 3. - С. 283–295. (*Q4, IF = 0.934*)
2. Pai, Z.P. Tungsten Peroxopolyoxo Complexes as Advanced Catalysts for the Oxidation of Organic Compounds with Hydrogen Peroxide / Z.P. Pai, Y.A. Chesalov, P. V. Berdnikova, E.A. Uslamin, D.Y. Yushchenko, Y. V. Uchenova, T.B. Khlebnikova, V.P. Baltakhinov, D.I. Kochubey, V.I. Bukhtiyarov // Applied Catalysis A: General. - 2020. - V. 604. - P. 117786. (*Q1, IF = 5.006*)
3. Yushchenko, D.Y. Oxidation of N-isopropyl phosphonomethyl glycine with hydrogen peroxide catalyzed by carbon-supported gold nanoparticles / D.Y. Yushchenko, P.A. Simonov, T.B. Khlebnikova, Z.P. Pai, V.I. Bukhtiyarov // Catalysis Communications. - 2019. - V. 121. - P. 57–61. (*Q2, IF = 3.612*)
4. Pyrjaev, P.A. Aqueous-Phase Oxidation of N - Substituted N - PhosphonomethylGlycines into Glyphosate with Hydrogen Peroxide in the Presence of Carbon-Supported Gold Catalysts / P.A. Pyrjaev, D.Y. Yushchenko, B.L. Moroz, Z.P. Pai, V.I. Bukhtiyarov // ChemistrySelect. - 2019. - V. 4. - №.36. - P. 10756–10764 (*Q3, IF = 1.811*)
5. Pai, Z.P. N-phosphonomethyl iminodiacetic acid N-oxide synthesis in the presence of bifunctional catalysts based on tungsten complexes / Z.P. Pai, D.Y. Yushchenko, T.B. Khlebnikova, V.N. Parmon // Catalysis Communications. - 2015. - V. 71. - P. 102–105. (*Q2, IF = 3.612*)
6. Ющенко, Д.Ю. Определение глифосата в продуктах окисления N-фосфонометилиминодиуксусной кислоты методом ИК-спектроскопии / Д.Ю. Ющенко, Л.В. Малышева, С.С. Баранова, Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай // Журнал аналитической химии - 2013. - V. 68. - №.11. - P. 1075–1078. (*Q4, IF = 0.840*)

7. Патент РФ № 2663905 Катализатор, способ его приготовления и способ получения N-(фосфонометил)-глицина // Симонов П.А., Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Бухтияров В.И. // заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, опубл. 13.08.2018, Бюл. № 23. - 22 с.
8. Патент РФ № 2641897 Способ получения N-(фосфонометил)-глицина // Ющенко Д.Ю., Пай З.П., Хлебникова Т.Б., Бухтияров В.И., Мороз Б.Л., Пыряев П.А. // заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, опубл. 23.01.2018, Бюл. № 3. - 12 с.
9. Патент РФ № 2618629 Способ получения N-(фосфонометил)-глицина // Пай З.П., Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пармон В.Н. // заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, опубл. 05.05.2017, Бюл. № 13. - 13 с.

Результаты исследований, представленные в настоящей работе, выполнены при финансовой поддержке: Программ ОХНМ РАН проекты №5.7.3. и №5.7.4; РФФИ в рамках научных проектов № 16-03-00127а, 16-29-10691офи, 19-03-00202а; в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦ “ИК СО РАН”, проекты № АААА-А17-117041710081-1 и АААА-А21-121011390007-7.

ЮЩЕНКО Дмитрий Юрьевич

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ
АМИНОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В
ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ ГЛИФОСАТА**

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

Подписано в печать 13 сентября 2021 Заказ № 26.

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>