

Каталитические свойства фталоцианинов металлов в реакциях с участием водорода

Э.М.Сульман, Б.В.Романовский

Тверской государственный технический университет

170026 Тверь, наб. А.Никитина, 22, факс (082) 231–6292

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

119899 Москва, Воробьевы горы, факс (095) 939–3185

Рассмотрены каталитические свойства и механизм активации фталоцианинов в реакциях с участием водорода. Обсужден механизм каталитического действия фталоцианинов. В молекуле фталоцианина выделены два вида активных центров («металлический» и «органический»). Рассмотрены проблемы, связанные с фиксацией фталоцианиновых катализаторов на носителях.

Библиография — 120 ссылок.

Оглавление

I. Введение	659
II. Структура фталоцианинов	659
III. Каталитическая активность фталоцианинов и механизм их активации	660
IV. Реакции с участием водорода	661
V. Фталоцианины на носителях	661

I. Введение

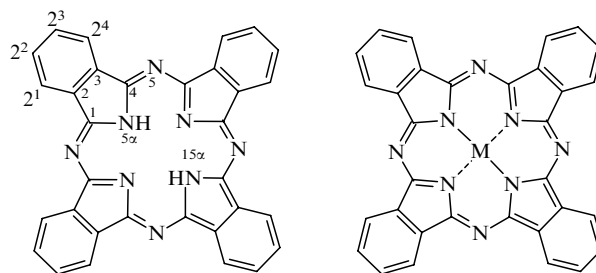
Фталоцианины (Pc) — структурные аналоги хлорофилла и гема — были открыты в 20-е годы нашего столетия.¹ Комплексы фталоцианинов с щелочными и щелочноземельными металлами содержат металл в ионной форме и могут разлагаться кислотами и даже водой, в то время как переходные металлы, входящие в состав комплексов с Pc и образующие ковалентную связь, наоборот, удивительно устойчивы.² Фталоцианины обладают рядом особых свойств и находят различное применение.^{3–5}

Первые сведения о каталитической активности фталоцианинов⁶ появились в 1938 г. В течение последующих 55 лет фталоцианины металлов (PcM) использовались в качестве катализаторов окисления ароматических углеводородов,^{7–20} пропилен, ^{21–24} альдегидов,²⁵ кислот,^{25,26} олефинов,^{6,27} спиртов,^{8,28} кетонов,²⁹ серосодержащих соединений,^{30–34} оксидов азота³⁵ и углерода;³⁶ дегидрирования спиртов,^{37–42} углеводородов,^{43–47} а также фотодегидрирования;⁴⁸ декарбоксилирования карбоновых кислот;⁴⁹ разложения пероксидных соединений,^{50–62} гидразина^{14,63,64} и муравьиной кислоты;⁶⁵ изомеризации;⁷ полимеризации;⁵⁰ орто–пара-конверсии водорода и дейтерообмена;⁶⁶ восстановления

оксида азота водородом^{67–69} и оксидом углерода;^{67,70} электрохимических процессов;⁷¹ восстановления органических соединений.^{37,72–79}

II. Структура фталоцианинов

Впервые структура фталоцианина была рассмотрена в работе⁸⁰. С помощью рентгеноструктурного анализа^{81,82} показано, что фталоцианины металлов имеют плоские молекулы.



Существуют α - и β -кристаллические модификации фталоцианинов.^{83,84} Взаимные фазовые переходы α - и β -форм происходят при кипячении в кислотах и органических растворителях, а также в результате механических и температурных воздействий. Признаком перехода $\alpha \rightarrow \beta$ считают сдвиг полосы поглощения в ИК-спектрах молекул Pc при 730–720 см⁻¹ в сторону больших частот.⁸⁴ В смеси α - и β -форм эта полоса оказывается расщепленной. Расстояние между молекулами в кристаллах обеих модификаций одинаково (рис. 1), но ориентация молекул относительно кристаллографических осей различна.⁸⁵ В β -форме атом металла хелатного узла координирует атомы азота соседних молекул.

Э.М.Сульман. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и химии ТГТУ.

Б.В.Романовский. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией кинетики и катализа кафедры физической химии Химического факультета МГУ.

Область научных интересов авторов: катализаторы и каталитические процессы в тонком органическом синтезе.

Дата поступления 30 января 1996 г.

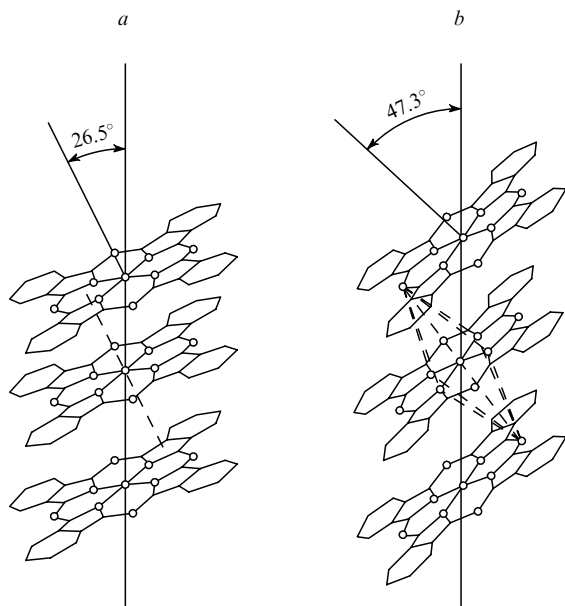


Рис. 1. Расположение молекул в кристаллах α -РсМ (а) и β -РсМ (b).

кул, которые являются экстралигандами по отношению к металлу-комплексобразователю (см. рис. 1). Более высокую стабильность β -формы связывают с существованием взаимодействия между атомом металла и атомами азота соседних молекул РсМ.⁸⁶ Поэтому разные кристаллические модификации РсМ могут проявлять неодинаковую каталитическую активность.

III. Каталитическая активность фталоцианинов и механизм их активации

Фталоцианины, благодаря своей высокой химической стабильности,⁶⁶ могут использоваться в качестве модельных веществ, в том числе и в каталитических исследованиях.

Разнообразие реакций, катализируемых фталоцианинами металлов,⁸⁷ по-видимому, является отражением особенностей их строения. Вследствие своего плоского строения и наличия развитой системы сопряжения электронов молекулы Рс обладают довольно высокой подвижностью и способны координироваться с молекулами субстратов.

В молекуле Рс можно выделить два типа активных центров: «металлический», включающий металл-комплексобразователь, и «органический».⁸⁸ В состав последнего входят атомы азота азомостиков, обладающие повышенной электронной плотностью. Применение квантово-химических расчетов^{89,90} позволило определить электронную заселенность и эффективные заряды отдельных атомов в молекуле Рс и выявить наличие донорных и акцепторных центров. Электронная заселенность различных атомов в молекуле РсСо характеризуется следующими величинами:⁸⁹

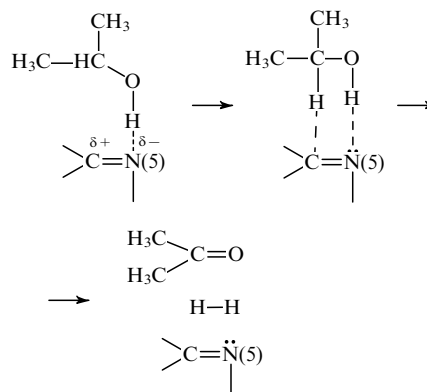
N(5 α)	C(1)	C(2)	C(2 ¹)	C(2 ²)	N(5)
5.148	3.927	3.995	4.031	4.041	5.179

Из этих данных следует, что электронодонорными центрами являются атомы азота. Эффективный заряд на атоме Со (+0.359) свидетельствует о взаимодействии орбиталей органического лиганда с атомными орбиталями металла и о переносе электронов между металлом и системой π -электронов лиганда. В разных реакциях каталитическую активность проявляют либо металл, либо органический лиганд, либо оба центра вместе.⁸ На катализ фталоцианинами металлов влияет число электронов, находящихся на атомных $3d^4s^2$ -орбиталях металла и на молекулярных орбиталях лиганда.⁹¹

В работе⁴⁷ было выдвинуто предположение о возможности координации O_2 с РсСо по центральному атому металла и по органическому лиганду. Экранирование центрального атома лигандами, например пиридином,^{92–94} в аксиальном положении затрудняет адсорбцию O_2 на металле хелатного узла,⁹⁵ а следовательно, изменяет и каталитическую активность РсМ в реакциях окисления. Определяющая роль центрального атома металла в катализе была подтверждена экспериментально.^{6,14} Связь в комплексе РсМ... O_2 осуществляется за счет передачи электрона как с π -орбиталей кислорода на d_{z^2} -орбиталь металла, так и в обратном направлении — с dp -орбиталей металла на разрыхляющие π^* -орбитали кислорода; при этом доминирует первый процесс.³⁷

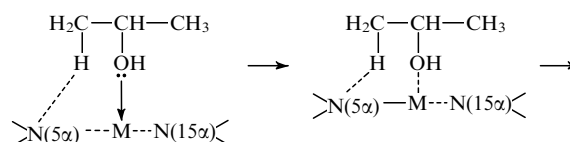
На основании данных ЭПР и электронной спектроскопии сделан вывод о координации O_2 с органической частью фталоцианинового металлокомплекса.^{96–98} Судя по характеру спектра в видимой области,⁹⁷ можно предположить координирование O_2 с атомом азота кольца. Изменение характера спектра ЭПР фталоцианина в присутствии O_2 (см.⁹⁹) позволило высказать также предположение о взаимодействии кислорода с центральным атомом металла. Однако такой же результат может дать и окисление ионом металла органического лиганда. Таким образом, каталитически активными могут быть и «органические», и «металлические» активные центры.

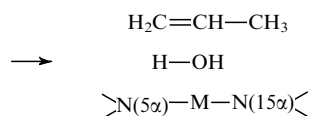
Несомненный интерес представляют исследования механизмов реакций, катализируемых РсМ, например, механизм дегидрирования изопропилового спирта в присутствии комплексов фталоцианинов с переходными и непереходными металлами, где атом металла может быть экранирован.^{40–42,100} Было высказано предположение, что активация молекулы изопропилового спирта происходит на «органическом» активном центре. Центром координации в органическом лиганде является мостиковый атом азота N(5), обладающий неподеленной парой электронов и образующий связь с атомом водорода гидроксильной группы:



Роль металла хелатного узла состоит в обеспечении электронных переходов через центральный атом молекулы РсМ.

Дегидратация изопропанола требует двухцентровой координации, причем атом кислорода гидроксильной группы передает электроны на атом металла, а атом водорода метильной группы образует связь с атомом азота хелатного узла.



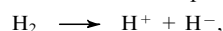


Таким образом, атом металла может быть либо акцептором, либо донором электронов, и этим определяется направленность активности РсМ.

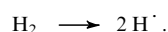
При разложении муравьиной кислоты до H_2 и CO_2 на β -формах фталоцианинов Cu, Fe, Co, Ni и Zn при 200–300 °C во всех случаях наблюдался нулевой порядок по субстрату, а кажущаяся энергия активации составляла 80–100 кДж·моль⁻¹ (см.¹⁰¹). Таким образом, природа центрального атома металла не влияла на процесс. Авторы работы⁷ считают, что реакционноспособными в молекуле РсМ могут быть хелатный узел, СН-группы бензольных колец, мезо-атомы азота и углеродные атомы пиррольных колец. При определенных условиях, в зависимости от типа катализируемой реакции, каталитическую активность проявляет либо один, либо сразу несколько этих центров.

IV. Реакции с участием водорода

Сведения о реакциях с участием молекулярного водорода, катализируемых фталоцианинами металлов, весьма ограничены.^{66, 102, 103} Предполагают,⁶⁶ что в реакциях орто–пара-конверсии водорода и дейтерообмена на РсCu и РсNi разрыв связи Н–Н может происходить как гетеролитически



так и гомолитически



Более вероятным представляется второй путь.

Реакция	E , кДж·моль ⁻¹	
	РсН ₂	РсCu
$\text{p-H}_2 \xrightarrow{150-360^\circ\text{C}} \text{o-H}_2$	24	21
$\text{H}_2 + \text{D}_2 \xrightarrow{<100^\circ\text{C}} 2\text{HD}$	—	42

Кажущиеся энергии активации орто–пара-конверсии H_2 на мономерном и полимерном РсCu не совпадают. Полимерная форма способна адсорбировать водород в отношении Cu:H = 1:1, что делает возможной легкую диффузию водорода через полимер.⁶⁶ Удлинение цепи сопряжения при переходе от мономерного к полимерному Рс может приводить к выравниванию электронной плотности по всей молекуле РсМ, что сопровождается уменьшением эффективных зарядов на центральном атоме металла и органическом лиганде.

В родственной каталитической системе тетрафенилпорфирин кобальта– TiO_2 (СоТРР/ TiO_2)⁶⁷ адсорбционным центром для водорода является порфириновое кольцо. Исследование адсорбции водорода на предварительно вакуумированном СоТРР/ TiO_2 и на $\text{H}_2\text{ТРР}/\text{TiO}_2$ показало, что в сравнимых условиях $\text{H}_2\text{ТРР}/\text{TiO}_2$ поглощает 13.5, а СоТРР/ TiO_2 — 19.6 ммоль H_2 на 1 г катализатора. На основании этого был сделан небесспорный вывод об активации водорода «органическим» активным центром. Изучение кинетики восстановления NO на СоТРР/ TiO_2 подтвердило диссоциативный характер адсорбции водорода.⁶⁷ Как видно из рис. 2, оксид азота активируется центральным атомом металла.

Исследование реакции гидрирования ацетилена борогидридом металла в присутствии сульфированного СоТРР привело к выводу, что ацетилен активируется на центральном атоме металла.⁷²

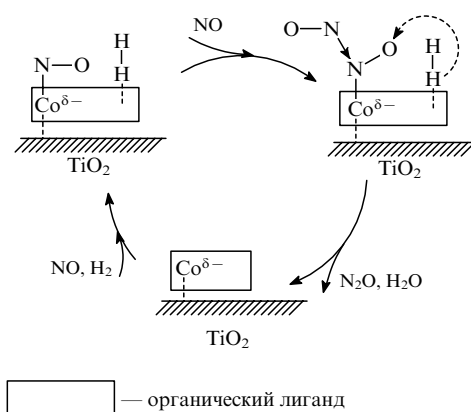
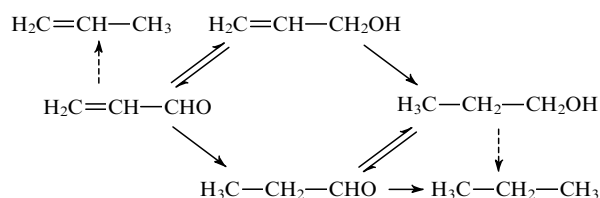


Рис. 2. Схема восстановления NO на СоТРР/ TiO_2 .

Для реакции гидрирования аллилового спирта на РсNi при 100–300 °C предложена следующая схема:¹⁰⁴



В ней не учтены другие возможные пути превращения аллилового спирта, например, непосредственно в пропилен.

Кроме того, была высказана гипотеза об активации водорода на атомах азота молекулы РсМ,¹⁰⁴ подтвержденная позже другими исследователями с помощью адсорбционных методов.⁶⁷ Независимость активности РсМ в реакции дегидрирования изопропанола от природы центрального атома¹⁰⁵ привела к заключению, что в активации изопропанола участвуют атомы азота азомостиков.

Таким образом, молекулярный водород может активироваться и на «металлических», и на «органических» активных центрах фталоцианинов и порфиринов металлов. На основании результатов исследования процесса гидрирования ацетиленовых спиртов на модифицированных палладиевых катализаторах на носителях было высказано предположение об активации связи $\text{C}\equiv\text{C}$ на «органическом» центре, а водорода на металле.¹⁰⁶

V. Фталоцианины на носителях

Для закрепления металлопорфиринов, в том числе фталоцианинов, на оксидных носителях⁹⁵ применяют ковалентное связывание, координационное связывание в аксиальном положении, адсорбционные методы и прямой синтез на поверхности носителя. Наиболее распространены два последних метода.

Чтобы увеличить каталитическую активность фталоцианинов металлов и облегчить управление селективностью реакций, прибегают к фиксации РсМ на различных носителях.^{95, 103, 105–108} Это препятствует агрегации комплексов и позволяет достичь молекулярной дисперсности.

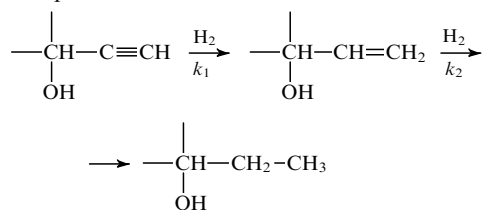
Отмечено пятикратное возрастание каталитической активности фталоцианина кобальта в реакции окисления 2-меркаптоэтанола после закрепления катализатора на полимерном носителе.¹⁰⁹ Для этих же целей применяют иммобилизацию $\text{H}_2\text{ТРР}$ в полимерной матрице.

Каталитическая активность мономерных и полимерных фталоцианинов, нанесенных на углеродные носители, в реакции разложения H_2O_2 зависит от природы металла-комплекс-

сообразователя и особенностей носителя.¹⁰³ Активность мономерных фталоцианинов убывает в ряду $Os \gg Fe > Ru > Pt > Rh > Pd, Ir$, а полимерных — в рядах $Fe > Co \gg Ni > Cu$ и $Fe > Os, Pt, Ru > Ir, Rh, Pd$.

В качестве носителей для порфиринов широко используют оксидные носители, обладающие высокой химической и термической стойкостью.^{95, 107}

В работе⁷⁶ было изучено селективное гидрирование ацетиленовых спиртов C_5 , C_{15} и C_{20} в присутствии PcM ($M = Pd, Ni, Cu, Co$), нанесенных на оксиды (Al_2O_3 , SiO_2), при варьировании природы растворителя, способа нанесения PcM и количества активного компонента в носителе. Брутто-схему процесса гидрирования можно представить следующим образом:



Наряду с этими реакциями протекают реакции дегидрирования и дегидратации спиртов.

Чтобы выяснить влияние природы растворителя, исследовали гидрирование ацетиленового спирта C_{15} в растворах изопропанола, метанола или гексана ($0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в присутствии $PcNi/SiO_2$ (5% Ni).⁷⁷ Катализатор готовили предварительной пропиткой SiO_2 (удельная поверхность $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) водным раствором $NiCl_2$ с последующей обработкой парами фталонитрила ($250\text{--}320^\circ\text{C}$), сушкой и термовакуумированием. Селективность и активность полученного таким образом катализатора в отношении образования этиленового карбинола C_{15} оказалась максимальной в гексане и минимальной в метаноле.

Влияние природы растворителя на гетерогенную каталитическую систему определяется целым рядом факторов. Растворитель адсорбируется на катализаторе, изменяя свободную энергию поверхности и ее заряд,¹¹⁰ что может повлиять на направление реакции и ее селективность. От природы растворителя зависят константы сольватации, коэффициенты адсорбции и скорость превращения промежуточного поверхностного соединения в продукты реакции.¹¹¹ Адсорбция из растворов носит конкурентный характер, и поэтому большое влияние на адсорбцию субстратов может оказать способность растворителя образовывать координационные связи с катализатором.⁷⁶

От способа нанесения PcM на оксид (из концентрированной H_2SO_4 или бензола) зависит не только активность катализатора в реакциях гидрирования связи $C \equiv C$ ацетиленовых спиртов, но и механизм каталитического действия. Катализаторы, полученные осаждением фталоцианинов Co , Cu и Ni из растворов в H_2SO_4 , в одинаковой степени ускоряют восстановление ацетиленовых спиртов. Катализаторы, приготовленные закреплением на носителе PcM из раствора в бензоле и полученные на основе фталонитрила, по их активности в реакции получения этиленовых спиртов располагаются в ряд $PcPd > PcNi > PcCo$ (см.⁷⁶).

Скорость окисления пропан-2-ола в присутствии $PcCo$ выше, чем в присутствии $PcNi$.⁶⁶ Полагают, что активным каталитическим центром в этой реакции, как и в реакции гидрогенизации,⁷⁶ является центральный атом металла.

Таким образом, в зависимости от способа приготовления катализатора в реакционный комплекс входят различные атомы или группы атомов молекулы PcM .

При использовании гетерогенизированных систем PcM /оксид необходимо, как и в случае металлических катализаторов на носителях, учитывать взаимодействие между активным компонентом и носителем, которое не только

влияет на активность каталитической системы, но и способно изменить направление процесса.

Более высокая каталитическая активность $PcNi/Al_2O_3$ по сравнению с $PcNi/SiO_2$ объясняется влиянием носителя на активный компонент катализатора.⁷⁶ Энергия связи ($E_{св}$) $Ni\ 2p_{3/2}$ в системе $PcNi/Al_2O_3$ оказалась на 1 эВ ниже, чем в исходном $PcNi$ (в этом случае, по данным работы,⁶⁹ $E_{св} = 865.0 \text{ эВ}$).

Были исследованы каталитические свойства $PcCo$, нанесенного на силикагель посредством прямого синтеза на поверхности, и $PcFe/SiO_2$, полученного совместным растиранием $PcFe$ и SiO_2 (см.¹⁰⁵) При использовании нанесенного катализатора превращение изопропилового спирта происходит преимущественно в направлении дегидратации, а не дегидрирования. Это связано, очевидно, с увеличением в результате диспергирования числа центров, ответственных за дегидратацию, или влиянием носителя на каталитическую активность PcM . Каталитическая активность $PcCo$ на силихроме, отнесенная к единице массы активной фазы, в превращениях изопропанола на 1–2 порядка выше активности кристаллического $PcCo$.¹¹²

Наибольшая активность $CoTPP$ в процессе восстановления CO достигается при использовании в качестве носителя TiO_2 , а в реакции разложения H_2O_2 лучшим носителем является NiO .^{59, 113} При закреплении $CoTPP$ на TiO_2 происходит перенос электронной плотности от носителя на молекулу $CoTPP$, сопровождаемый образованием анион-радикала и изменением эффективного заряда на атомах хелатного узла. Это подтверждается данными РФЭС об энергиях связи (в эВ) в системах $CoTPP$ и $CoTPP/TiO_2$:

	$Co2p_{3/2}$	$Co2p_{1/2}$	$N1s$
$CoTPP$	781.0	796.4	397.3
$CoTPP/TiO_2$	780.2	795.6	398.6

Спектры ЭПР бензольного раствора $CoTPP$ и $CoTPP/TiO_2$ заметно различаются¹¹³ (рис. 3). Сопоставление электронных спектров поглощения $CoTPP$ в бензольном растворе со спектрами $CoTPP$, нанесенного на SiO_2 и TiO_2 , показало,¹⁰⁹ что применение в качестве носителя SiO_2 изменяет интенсивности полос поглощения (ПП), а при использовании носителя TiO_2 появляются новые ПП (рис. 4).

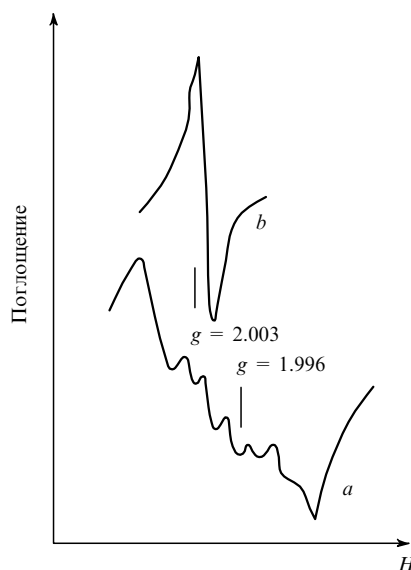


Рис. 3. Спектры ЭПР бензольного раствора $CoTPP$ (a) и $CoTPP$, нанесенного на TiO_2 (b). Спектры получены при -196°C после откачки при 20°C .

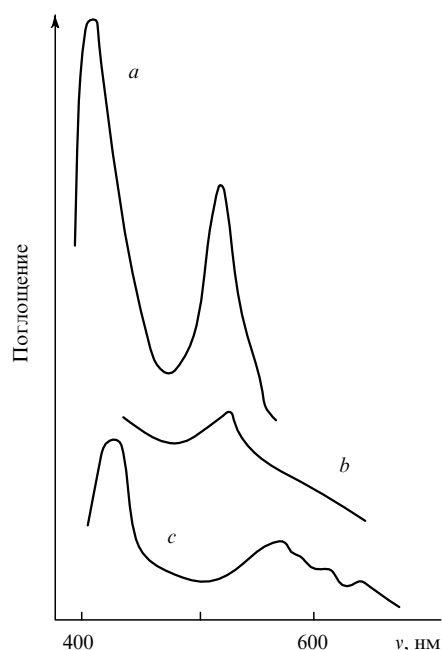
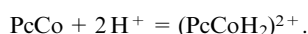


Рис. 4. Электронные спектры поглощения CoTPP в бензольном растворе (a) и CoTPP, нанесенного на SiO₂ (b) и TiO₂ (c).

Изучение методом РФЭС фталоцианина кобальта, нанесенного на цеолит, позволило заключить, что основное влияние носитель оказывает на *мезо*-атомы азота.⁶⁹ Вместо узкого синглетного N1s, свойственного PсСо, был зафиксирован плохо разрешенный дублет. Энергия связи Co2p_{2/3} после закрепления PсСо на цеолите практически не изменялась. Отсюда был сделан вывод о неэквивалентности *мезо*-атомов азота, объясняемой протонированием закрепленных комплексов.^{95, 114} Протонирование осуществляют кислотные центры носителя:



При закреплении на оксидах роль протонодонорной частицы могут играть хемосорбированные молекулы воды.

Детальное исследование состояния кислорода в составе молекулярного аддукта с PсСо, закрепленным на оксиде алюминия,¹¹⁵ показало, что Al₂O₃ специфически активирует молекулу PсСо. При этом связь комплекса с поверхностью осуществляется посредством переноса электрона с атомной орбитали металла хелатного узла на вакантную атомную орбиталь атома Al поверхности.

При переходе от многослойного к монослойному покрытию оксидного носителя фталоцианином каталитическая активность закрепленного PсМ увеличивается.⁷⁶ Дальнейшее десятикратное уменьшение концентрации PсМ на носителе делает катализатор малоактивным. Отметим, что молекулы различных газов (CO, O₂, H₂) способны растворяться в кристаллической решетке PсМ.⁶⁶

Одним из авторов настоящего обзора была исследована кинетика гидрирования ацетиленовых спиртов C₅ и C₂₀ на PсСо/SiO₂ (0.2% PсСо, нанесенного из раствора в серной кислоте) и PсNi/Al₂O₃ (0.2% Ni, нанесенного из раствора в бензоле).⁷⁵ На PсСо/SiO₂ зависимость времени полупревращения (τ_{0.5}) диметилэтинилкарбинола (ацетиленовый спирт C₅) от $q = C_0/C_k$, где C₀ — начальная концентрация спирта, а C_k — концентрация катализатора, проходит через минимум. Для левой ветви зависимости τ_{0.5} ~ qⁿ показатель степени n равен -0.7, для правой — 0.2. Время полупревращения прямо пропорционально начальной концентрации диметилэтинилкарбинола.

Таблица. Адсорбция водорода на Al₂O₃ и PсNi/Al₂O₃ при 100°C.

Адсорбент	P _{H₂} , МПа	Количество поглощенного водорода, V · 10 ⁴ , моль · г ⁻¹
Al ₂ O ₃	0.1	1.07
PсNi/Al ₂ O ₃ (0.2% Ni)	0.1	1.47
	10.1	2.09
PсNi/Al ₂ O ₃ (0.2% Ni) в присутствии пиридина ^a	0.1	0.82

^a Количество введенного пиридина составляет 8 · 10⁻⁵ моль.

Чтобы уточнить место локализации H₂ в молекуле PсМ, были выполнены сорбционные исследования.⁷⁶ Измерения проводили в растворе гексана при 100 °C. После внесения в реакционный объем адсорбента при интенсивном перемешивании наблюдали поглощение H₂. То количество фталоцианина никеля, которое приходится на 1 г PсNi/Al₂O₃, способно поглотить 0.4 · 10⁻⁴ моля H₂ (таблица). Разделив эту цифру на число молей Ni в том же 1 г PсNi/Al₂O₃ (оно равно 0.35 · 10⁻⁴ моль), получаем ~1.18. Таким образом, можно предположить, что молекула H₂ связывается преимущественно с центральным атомом металла. Для проверки этого предположения атом Ni в PсNi экранировали пиридином. Обработанный пиридином PсNi/Al₂O₃ сорбировал водород хуже, чем носитель. Известно, что введенный в систему пиридин образует аксиальную координационную связь с атомом металла хелатного узла и служит для него донором электронов.^{92, 93} Последнее обстоятельство говорит в пользу того, что молекула водорода, как и молекула кислорода,⁴¹ может выступать в качестве лиганда по отношению к центральному атому металла.

Взаимодействие компонентов реакционной системы с атомами азота пиррольных колец может свести на нет влияние природы центрального атома металла. Например, в результате сильного воздействия носителя на металл последний может потерять способность участвовать в активации водорода. Поскольку при повышенном давлении PсNi/Al₂O₃ сорбирует больше водорода, чем при атмосферном (см. таблицу), можно предположить координацию H₂ и с органическим лигандом. Этой причиной объясняли замедление гидрирования ацетиленовых спиртов C₅ и C₂₀ при P_{H₂} > 8.1 МПа.

В ИК-спектрах исходного катализатора PсNi/Al₂O₃ (0.2% Ni) имеются полосы поглощения, характерные для поверхностных ОН-групп оксида алюминия.⁷⁶ После обработки гексаном при 100 °C и P_{H₂} = 0.1 МПа эти полосы исчезали в результате адсорбции гексана на носителе.¹¹⁶ В ИК-спектре образца, обработанного водородом, появлялась ПП при 1680 см⁻¹ и усиливались ПП при 1090 и 1165 см⁻¹ (рис. 5). Руководствуясь принципом групповых частот, первую полосу поглощения отнесли к колебаниям связи C=N, а две последующие — к колебаниям C—N, хотя применительно к хелатному кольцу это следует делать с большой осторожностью. Приведенные факты указывают, что в результате контакта катализатора с растворителем в среде водорода взаимодействие фталоцианинового лиганда с центральным атомом металла ослабевает. Это может быть связано с переносом электронной плотности от водорода к атому металла.

Для проверки данного предположения PсNi/Al₂O₃ обрабатывали пиридином, который является донорным экстралигандом по отношению к атому М, после чего в ИК-спектре появлялась ПП при 1665 см⁻¹. Эту полосу также отнесли к колебаниям связи C=N, интенсивность которых увеличивается в результате координации. После последовательной обработки PсNi/Al₂O₃ водородом и ацетиленовым спиртом C₂₀ наблюдалось снижение интенсивности ПП при 1680 см⁻¹, а при замене спирта C₂₀ на спирт C₅ поглощение

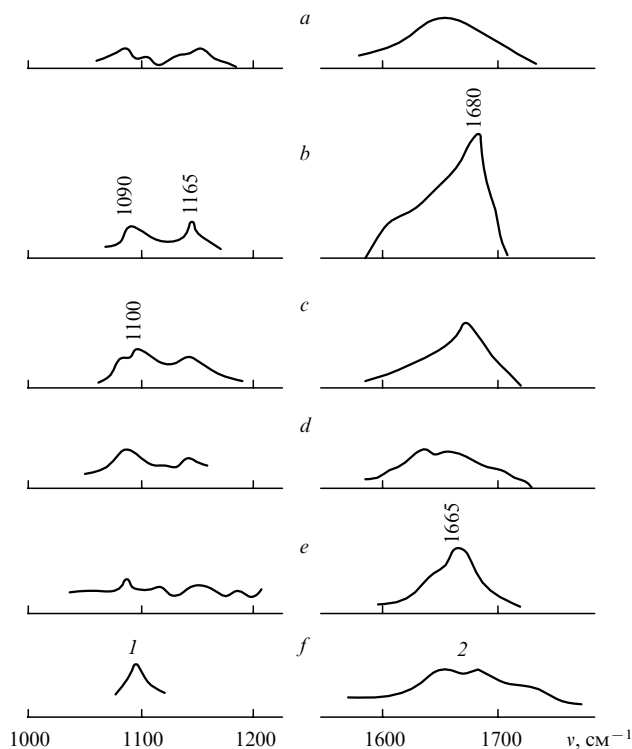


Рис. 5. ИК-Спектры $\text{PcNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$: *a* — исходный образец; *b* — образец после контакта с H_2 в среде гексана; *c* — после обработки последовательно водородом и ацетиленовым спиртом C_{20} ; *d* — после обработки последовательно водородом и ацетиленовым спиртом C_5 ; *e* — после обработки пиридином; *f* — после обработки этиленовым спиртом C_{20} (1) или последовательной обработки пиридином и ацетиленовым спиртом C_{20} (2). Приведены только те области спектров, где между образцами наблюдались различия. Образцы для анализа готовили в виде пасты в вазелиновом масле.

вообще пропадало. Это говорит о том, что на фталоцианиновых катализаторах лучше адсорбируются ацетиленовые спирты с менее длинной цепью, т.е. происходит как бы обращение ряда адсорбционной способности спиртов, которую они проявляют по отношению к модифицированным Рд-катализаторам.¹¹⁷ Кроме того, ацетиленовый и этиленовый спирты C_{20} , координированные с катализатором, поглощают при 1100 см^{-1} . Полоса поглощения при 1100 см^{-1} характерна для колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ в третичных спиртах.¹¹⁸ Такая координация спиртов способствует протеканию наряду с гидрированием реакции дегидратации.

Чтобы выяснить центр взаимодействия ацетиленового спирта с PcNi , гетерогенизированный катализатор последовательно обрабатывали пиридином и ацетиленовым спиртом C_{20} . В результате поглощение при 1665 см^{-1} исчезало. В обработанном таким способом образце никель был экранирован пиридином, поэтому субстрат мог координироваться только с органическим лигандом PcM , а конкретно — с мезоатомами азота. После обработки пиридином катализатор не проявлял активности в реакции гидрирования ацетиленового спирта C_{20} при 100°C и $P_{\text{H}_2} = 0.1\text{ МПа}$. Это объясняется невозможностью активации водорода на таком катализаторе.

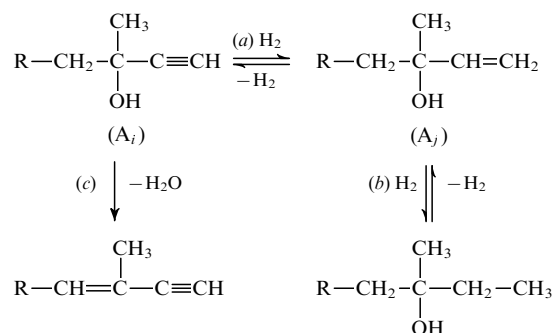
В ИК-спектрах катализатора PcCo/SiO_2 , приготовленного адсорбцией на SiO_2 фталоцианина кобальта из раствора в концентрированной серной кислоте, после адсорбции субстратов не обнаруживается никаких изменений. Это обусловлено, главным образом, малой концентрацией PcCo (0.2%) на поверхности носителя. При такой концентрации PcCo на поверхности силикагеля (удельная

поверхность $26\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) покрытие должно составлять $\sim 15\%$ от монослойного и носить островковый характер. Заметим, что молекулярный PcCo даже при полутораслойном покрытии наносится на силикагель неравномерно.¹⁰⁵

Кажущаяся энергия активации реакции гидрирования ацетиленового спирта C_{20} на PcCo/SiO_2 была примерно в 2.3 раза меньше, чем при гидрировании ацетиленового спирта C_5 , что связывают с разной адсорбционной способностью этих спиртов.

* * *

Итак, кинетическим, адсорбционным и ИК-спектроскопическим методами установлено, что водород и ацетиленовый спирт координируются на разных активных центрах закрепленного фталоцианина металла. Превращение ацетиленовых спиртов на фталоцианиновых комплексах металлов, закрепленных на оксидных носителях, можно изобразить следующей схемой:



Если предположить, что активация водорода и субстрата происходит на разных активных центрах (Z и Z'), то реакция (а) должна включать следующие стадии:



где A_i — субстрат, а K_i , K_m и K_n — константы равновесия стадий (1), (2) и (3) соответственно. Поверхностное превращение должно быть обратимым



где k_4 и k_{-4} — константы скорости стадии (4) в прямом и обратном направлениях соответственно, а K_j — константа равновесия стадии (5). Стадии (1), (2), (3) и (5) будем считать быстрыми.

Дополнительно нужно учесть адсорбцию растворителя (гексана) на носителе и на PcM .

Предполагают, что субстрат и растворитель адсорбируются на одних и тех же активных центрах Z'



где Solv — растворитель, а k_6 и k_{-6} — константы скорости стадии (6) в прямом и обратном направлениях.

Если учитывать только адсорбцию растворителя и пренебречь протеканием стадии (5) в обратном направлении, то скорость реакции в статических условиях можно описать следующим кинетическим уравнением:

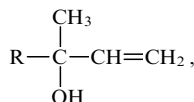
$$W = \frac{k_4 k_{-6} K_i K_m K_n N_{Z_0} C_a C_H^2}{k_k C_P},$$

где C_a , C_H и C_{Solv} — концентрации ацетиленового спирта, водорода и растворителя соответственно; Z_0 — общее число активных центров адсорбции субстрата или растворителя.

Если концентрация катализатора C_k остается постоянной и гидрирование протекает в концентрированных растворах, то следует учитывать только адсорбцию ацетиленового спирта. Тогда скорость реакции можно представить в виде

$$W = k_4 K_m K_n C_k C_H^2.$$

На основании проведенного исследования был разработан способ получения этиленовых спиртов общей формулы



$\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3-$,
 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3-$ или
 $\text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$,

гидрированием соответствующих ацетиленовых спиртов в присутствии РсМ на Al_2O_3 или SiO_2 в среде органического растворителя.⁷⁶ Выход этиленовых спиртов достигает 99.2–99.8%.

Для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов на РсМ, закрепленных на неорганических носителях, характерны следующие общие закономерности: а) процесс протекает через промежуточный разнолигандный комплекс (растворитель, субстрат, водород, катализатор, носитель),¹¹⁹ представляющий собой «многоэтажную» конструкцию; б) природа и количество компонентов комплекса влияют на каталитическую активность РсМ и селективность процесса; в) активация реагентов происходит на разных активных центрах («металлических» и «органических»). Обсуждаемую каталитическую систему следует рассматривать как гомогенно-гетерогенную, что подтверждается нелинейными зависимостями между скоростями реакций и соотношением концентраций компонентов этих реакций.

Фталоцианины металлов благодаря своим особым свойствам являются перспективными катализаторами для многих процессов.¹⁰³ Закрепление РсМ на носителях позволяет достичь максимальной каталитической активности в расчете на единицу массы активной фазы и регулировать направление превращения субстрата. Каталитическая активность, проявляемая как центральным атомом металла, так и атомами органического лиганда в РсМ, подтверждает гипотезу¹²⁰ об образовании на нанесенных палладиевых катализаторах «органометаллических» активных центров и о раздельной активации субстрата и водорода на центрах различной природы.

Литература

- П.Карер. *Курс органической химии*. Госхимиздат, Ленинград, 1959
- К.Д.Неницеску. *Органическая химия II*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963
- Заявка 1292066 Япония; *РЖХим.*, 4Н252П (1992)
- Заявка 2634464 Франция; *РЖХим.*, 4Н253П (1992)
- В.А.Перфильев, Е.А.Венедиктов. В кн. *5-я Всесоюз. конференция по координационной и физической химии порфиринов (Тез. докл.)*. Хим.-технол. ин-т, Иваново, 1988. С.151
- А.Н.Скок. *J. Chem. Soc.*, 1761 (1938)
- Р.Мосер, А.Л.Томас. *J. Chem. Educ.*, **41**, 245 (1964)
- Л.М.Ильина. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1974
- Н.Кгорф. *Ann. Chim.*, **637**, 73 (1960)
- Н.Кгорф. *Ann. Chim.*, **637**, 111 (1960)
- J.М. Van Tilborg, A.Д. Vreugdenhi. *Tetrahedron*, **31**, 2825 (1975)
- Т.И. Андрианова, А.И. Шерле, А.А. Берлин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 531 (1973)
- С.З. Рогинский. *Электронные явления в гетерогенном катализе*. Наука, Москва, 1975
- С.Д. Левина, Т.И. Андрианова, М.М. Сахаров. *Журн. физ. химии*, **40**, 1229 (1966)
- Т. Hara, V. Ohkatsu, T. Osa. *Chem. Lett.*, 103 (1973)
- Т. Hara, V. Ohkatsu, T. Osa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 85 (1975)
- Ф. Штайнбах. *Кинетика и катализ*, **16**, 1094 (1975)
- В.Е. Эрреро-Паленсуэла, С.А. Борисенкова, В.А. Селезнев, А.В. Артемов. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **19**, 714 (1978)
- С.А. Борисенкова, А.В. Артемов, В.В. Курылев. В кн. *Материалы 4-го Советско-французского семинара по катализу*. Ин-т физ. химии АН ГССР, Тбилиси, 1978. С.96
- В.Е. Эрреро-Паленсуэла, С.А. Борисенкова, С.А. Борисенкова. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **20**, 471 (1979)
- V. Ragaini, P. Carniti, C. Rainaldi, F. Morazzoni. *Chim. Ind.*, **58**, 473 (1976)
- И.И. Иоффе, Г.А. Запавалов. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 430 (1977)
- С.З. Рогинский. *Пробл. кинетики и катализа*, **15**, 12 (1973)
- И.И. Иоффе, Г.А. Запавалов. В кн. *Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы (Материалы Всесоюз. совещания)*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1978. С.203
- V. Ohkatsu, T. Hara, T. Osa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 696 (1977)
- C. Paquot, F. Goursak. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **17**, 172 (1950)
- C. Paquot. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **209**, 171 (1939)
- N. I. Ionescu, D. Popescu. *Rev. Roum. Chim.*, **27**, 481 (1982)
- C. Paquot. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **12**, 450 (1945)
- А.Д. Симонов, Н.Н. Кундо, Е.Х. Мамаева, Л.А. Акимова. *Журн. прикл. химии*, **50**, 307 (1977)
- А.Д. Симонов, И.П. Кейер, Н.Н. Кундо. *Кинетика и катализ*, **14**, 988 (1973)
- Н.Н. Кундо, И.П. Кейер. *Журн. физ. химии*, **42**, 1352 (1968)
- С.А. Борисенкова, Е.П. Денисова, Т.А. Данилова, О.И. Козуненко. *Исследование окисления некоторых серосодержащих соединений в присутствии фталоцианиновых комплексов*. Москва, 1969; деп. в ВИНТИ N1802-74 (1974)
- В.С. Позий, С.А. Борисенкова. В кн. *6-я Всесоюз. науч. конференция по окислению органических соединений в жидкой фазе «Окисление-86». Т.2. (Тез. докл.)*. Львовский ун-т, Львов, 1986. С.89
- I. Mochida, K. Takeyashi, H. Fujitsu, K. Takashita. *Chem. Lett.*, 327 (1976)
- Б.В. Романовский, Р.Е. Мардалейшвили, В.Ю. Захаров. *Кинетика и катализ*, **18**, 255 (1977)
- S. Naito, K. Tamagui. *Z. Phys. Chem.*, **94**, 150 (1975)
- В.Ю. Захаров, О.М. Захарова, Б.В. Романовский, Р.Е. Мардалейшвили. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **6**, 133 (1977)
- В.Ю. Захаров, О.М. Захарова, Б.В. Романовский, Р.Е. Мардалейшвили. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **19**, 137 (1978)
- С.А. Борисенкова, Л.М. Ильина, А.П. Руденко. *Журн. физ. химии*, **50**, 1712 (1976)
- В.Е. Эрреро-Паленсуэла, С.А. Борисенкова, П.И. Некрасов. *Исследование превращений изопропилового спирта в присутствии катализаторов тетраизопорфинового ряда*. Москва, 1979; деп. в ВИНТИ N1105-79 (1979)
- F. Steinbach, K. Hiltner. *Z. Phys. Chem.*, **83**, 126 (1973)
- В.Ю. Захаров. Автореф. дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1977
- A. Wolberg, J. Manassen. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2982 (1970)
- J. Manassen, A. Bar-Ilan. *J. Catal.*, **17**, 86 (1970)
- A. Bar-Ilan, J. Manassen. *J. Catal.*, **33**, 68 (1974)
- С.В. Гудков. Автореф. дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1981
- О.Л. Каляя, Н.А. Кузнецова. В кн. *Научные химические технологии. (Материалы II Междунар. конференции)*. Москва, 1994. С.28
- С.А. Борисенкова, Н.Е. Давиденко, А.П. Руденко. В кн. *Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. (Материалы всесоюз. совещания)*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1980. С.129
- А.А. Баландин, В.И. Спицын, А.П. Руденко, А.П. Добросельская. *Кинетика и катализ*, **8**, 808 (1967)

51. J.H.Kropf. *Chem. Eng. Technol.*, **36**, 759 (1964)
52. В.А.Грин, С.Н.Побединский. В кн. *Вопросы кинетики и катализа. (Межвуз. сб. науч. трудов)*. Химико-технол. ин-т, Иваново, 1979. С.66
53. H.Kropf, S.K.Ivanov, R.Direcks. *Ann. Chim.*, 2046 (1974)
54. H.Kropf, S.K.Ivanov, I.Zink. *Ann. Chim.*, 2055 (1974)
55. H.Kropf, J.Spangenberg, A.Hofer, H.Wenk. *Ann. Chim.*, 1242 (1974)
56. П.К.Тарасенко, С.А.Борисенкова, В.А.Новиков. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **20**, 380 (1979)
57. H.Kropf, J.Spangenberg, A.Gunst, J.Hinrichsen. *Ann. Chim.*, 1242 (1980)
58. С.В.Вульфсон, О.Л.Калия, О.Л.Лебедев, Е.А.Лукьянец. *Журн. физ. химии*, **10**, 1757 (1974)
59. I.Mochida, A.Yasutake, H.Fujitsu, K.Takeshita. *J. Phys. Chem.*, **86**, 3468 (1982)
60. С.Н.Побединский, А.А.Трофименко, Л.Р.Бычкова. *Изв.вузов. Хим. и хим. технология*, **26**, 316 (1983)
61. I.Okura, N.Kim-Thuan, T.Keii. *J. Mol. Catal.*, **5**, 293 (1979)
62. Пат. 4992602 США; *РЖХим.*, 4Н18П (1992)
63. F.Steinbach, M.Zobel. *Z. Phys. Chem.*, **111**, 113 (1978)
64. D.M.Wagnerova, E.Schwertnerova, I.Verek-Siska. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 756 (1973)
65. S.Tanaka, T.Onishi, K.Tamaru. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2557 (1968)
66. N.I.Ionescu, P.Popescu. *Rev. Chim. (Bucharest)*, **34**, 18 (1983)
67. I.Mochida, K.Setsugu, H.Fujitsu, K.Takeshita. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1524 (1983)
68. О.М.Захарова. Автореф. дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1982
69. А.с. 1703650 Россия; *Бюлл. изобрет.*, (1), 114 (1992)
70. E.S.Spiro, G.V.Antoshin, O.P.Tkachenko, S.V.Gudkov, B.V.Romanovsky, Kh.M.Minachev. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **18**, 31 (1984)
71. М.Р.Тарасевич, К.А.Радюшкина. *Катализ и электрокатализ металлопорфиринами*. Наука, Москва, 1982
72. E.B.Fleischer, M.Krishnamurty. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1382 (1972)
73. S.Naito, M.Ichikawa, K.Tamaru. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **68**, 1451 (1972)
74. T.Kimura, A.Fukuoka, M.Ichikawa. *Catal. Lett.*, **4**, 279 (1990)
75. Э.М.Сильман. *Успехи химии*, **63**, 981 (1994)
76. Э.М.Сильман. Дис. д-ра. хим. наук. ИОХ АН СССР, Москва, 1989
77. Э.М.Сильман, Б.В.Романовский, Т.В.Анкудинова, И.Ю.Тямина, С.П.Дорожко, О.С.Попов. В кн. *5-я Всесоюз. конференция по координационной и физической химии порфиринов. (Тез. докл.)*. Хим.-технол. ин-т, Иваново, 1988. С.207
78. А.с. 1401672 Россия; *Бюлл. изобрет.*, **21**, 270 (1988)
79. S.Sakaki, S.Mitarai, K.Onkubo. *Chem. Lett.*, 195 (1991)
80. C.E.Dent, R.P.Linstead, A.R.Cove. *J. Chem. Soc.*, 1039 (1934)
81. J.M.Robertson, J.Woodward. *J. Chem. Soc.*, 219 (1937)
82. J.M.Robertson, J.Woodward. *J. Chem. Soc.*, 36 (1940)
83. J.H.Shap, M.Lardon. *J. Phys. Chem.*, 272 0,3230 (1968)
84. А.И.Сидоров, И.П.Котляр. *Оптика и спектроскопия*, **11**, 175 (1961)
85. Б.Д.Березин. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина*. Наука, Москва, 1978
86. Т.В.Силина, Б.Г.Аристов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **19**, 77 (1974)
87. A.Miyazawa, J.Tsutsui, S.Yoshitomi, T.Sato, Y.Yoshimura, H.Shimada, N.Matsubayashi, A.Nishijima. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **36**, 291 (1993)
88. С.З.Рогинский, М.М.Сахаров. *Журн. физ. химии*, **42**, 1331 (1968)
89. A.M.Schaffer, M.Gouterman, E.R.Davidson. *Theor. Chim. Acta.*, **30**, 9 (1973)
90. В.Г.Маслов. *Теорет. и эксперим. химия*, **16**, 93 (1980)
91. K.Sakamoto, J.Sonobe, F.Shibamiya. *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **63**, 385 (1990)
92. F.Cariati, D.Galizzioli, F.Marazzoni, C.Busetto. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 556 (1975)
93. F.A.Walker. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1154 (1973)
94. N.Kawashima, T.Suzuki, K.Meguro. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2029 (1976)
95. Б.В.Романовский. В кн. *5-й Междунар. симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Т.2, Ч.1, (Тез. докл.)*. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1986. С.40
96. Y.Ogata, K.Marumo, T.Kwan. *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1194 (1969)
97. A.E.Cahill, H.Taube. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2847 (1951)
98. J.M.Assour, S.E.Harrison. *J. Phys. Chem.*, **68**, 872 (1964)
99. K.Yamamoto, T.Kwan. *J. Catal.*, **18**, 354 (1970)
100. В.А.Новиков. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1978
101. Т.Г.Борисова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1982
102. M.Hronec, J.Plavsky. *Petrochemia*, **23**, 89 (1982)
103. О.А.Голубчиков, Б.Д.Березин. *Успехи химии*, **55**, 1361 (1986)
104. H.Kropf, D.J.Witt. *Z. Phys. Chem.*, **76**, 331 (1971)
105. С.А.Борисенкова, А.С.Ерохин, В.А.Новиков. *Журн. физ. химии*, **56**, 2304 (1985)
106. Пат. 4913802 США; *РЖХим.*, 2П186П (1991)
107. T.Hara. *Chem. Ind. Jpn.*, **37**, 390 (1986)
108. Пат. 4897180 США; *РЖХим.*, 2П187П (1991)
109. T.A.Maas, M.Kuijter, J.Zwart. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 86 (1976)
110. А.Н.Фрумкин, В.Е.Казаринов, Г.Я.Тысячная. *Докл. АН СССР*, **198**, 145 (1971)
111. Д.В.Сокольский. *Гидрирование в растворах*. Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1962
112. Д.Гассан, С.А.Борисенкова, А.Н.Пряхин. *Адсорбционные фталоцианиновые катализаторы: методы получения, структура и каталитическая активность. Система $PcCo-SiO_2$* . Москва, 1983; деп. в ВИНТИ N5343-83 (1983)
113. I.Mochida, K.Isuji, K.Setsugu. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3159 (1980)
114. U.Ahrens, H.Kuhl. *Z. Phys. Chem.*, **37**, 1 (1963)
115. M.Barzagli, T.Beringhelli, F.Morazzoni. *J.Mol.Catal.*, **14**, 357 (1982)
116. А.Г.Киселев, В.И.Лыгин. *Инфракрасные спектры поверхностных соединений*. Наука, Москва, 1972
117. Е.М.Сильман, О.С.Попов, А.Ярмакова, А.А.Беляев. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **36**, 59 (1988)
118. К.Наканиси. *Инфракрасные спектры: Практическое руководство*. Мир, Москва, 1965
119. Е.И.Клабуновский, А.А.Веденяпин. *Асимметрический катализ. Гидрогенизация на металлах*. Наука, Москва, 1980
120. А.И.Сидоров, Э.М.Сильман, Л.М.Бронштейн, Т.В.Анкудинова, Ю.Е.Автушенко. *Кинетика и катализ*, **34**, 87 (1993)

CATALYTIC PROPERTIES OF METAL PHTHALOCYANINES IN HYDROGEN ACTIVATION

E.M.Sulman, B.V.Romanovskii

Tver' State Technical University

22, Nab. Nikitina, 170026 Tver', Russian Federation, Fax +7(082)231-6292

Chemical Department, Lomonosov Moscow State University

Vorob'evy gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-3185

Data on the catalytic properties of metal phthalocyanines and mechanisms of activation in the reactions including molecular hydrogen are reviewed. Both «metallic» and «organic» part of phthalocyanine molecule can play role of active centre. The use of supported phthalocyanines as catalysts is also discussed. Bibliography — 120 references.

Received 30th January 1996