

## Каталитическая активность супрамолекулярных диметиламино- и дифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов Rh<sup>III</sup> на примере изучения кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты

Е. В. Гусева,<sup>a@</sup> А. В. Потапова,<sup>b</sup> Е. В. Фесик<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 Казань, Российская Федерация

<sup>b</sup>АНОО ВО ЦС РФ «Казанский кооперативный институт», 420081 Казань, Российская Федерация

<sup>c</sup>МИРЭА - Российский технологический университет, 119571 Москва, Российская Федерация

@ E-mail: leylaha@mail.ru

Изучена кинетика гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии супрамолекулярного диметиламиносодержащего пероксодихлорокомплекса Rh<sup>III</sup> в однородных и смешанных средах (диоксан, тетрагидрофуран, диметилформамид и формамид: диоксан в соотношении 10: 90, 20: 80, 30: 70 об.%) в широком интервале температур от 40 до 90 °С. Установлено, что исследуемое соединение является катализатором дегидрирования, активность которого выше на порядок по сравнению с ранее изученными комплексами родия с немакроциклическими лигандами. Показано, что состав среды влияет на энергию активации реакции, поскольку среда является одним из участников каталитического процесса. Установлен специфический характер действия растворителей в реакции. Отмечается влияние концентрации катализатора на энергию активации реакции, т.к. при иных соотношениях участников реакции высокий каталитический эффект не достигается. Показано, что на величину активности каталитического центра (TOF) соединения в реакции влияет его концентрация, состав среды и температура процесса. При содержании формамида в среде 20 об.% и концентрации катализатора 2.5·10<sup>-4</sup> М наблюдается резкое возрастание TOF в интервале t=40–60 °С, которое замедляется с увеличением температуры. Найдены оптимальные условия для проявления высокой каталитической активности данного соединения в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты {60 °С, 2.5·10<sup>-4</sup> М, состав среды формамид:диоксан = 20:80 об. %}. Экспериментальным путем установлено, что реакция протекает по уравнению псевдопервого порядка и имеет первый порядок по одному координационному центру катализатора. В начале каталитического цикла при переходе катализатора в раствор происходит быстрое замещение супероксида молекулой растворителя и далее присоединение формиат-иона и уход хлорид-иона. Сравнительная оценка каталитической способности супрамолекулярного диметиламиносодержащего пероксодихлорокомплекса Rh<sup>III</sup> с ранее изученным супрамолекулярным дифенилфосфиносодержащим пероксодихлорокомплексом Rh<sup>III</sup> показала более высокие значения TOF<sub>max</sub> и TOF<sub>cp</sub> для последнего соединения. Это связано с бифильностью атома фосфора в дифенилфосфиновых группах и их меньшей основностью по сравнению с диметиламиновыми группами, объясняемое значительной диффузностью валентных орбиталей фосфора и его менее высокой электроотрицательностью по сравнению с атомом азота.

**Ключевые слова:** Каликс[4]резорцины, пероксодихлорокомплексы Rh(III), муравьиная кислота, гомогенное дегидрирование, каталитическая активность.

## Catalytic Activity of Supramolecular Dimethylamine- and Diphenylphosphine-Containing Rh<sup>III</sup> Peroxodichloro-Complexes on the Example of Studying the Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid

Elena V. Guseva,<sup>a@</sup> Albina V. Potapova,<sup>b</sup> and Elena V. Fesik<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Kazan National Research Technological University, 420015 Kazan, Russian Federation

<sup>b</sup>ANEO HE CU RF «Kazan Cooperative Institute», 420081 Kazan, Russian Federation

The kinetics of homogeneous dehydrogenation of formic acid in the presence of a supramolecular dimethylamine-containing peroxodichloro complex of Rh<sup>III</sup> in homogeneous and mixed media (dioxane, tetrahydrofuran, dimethylformamide and formamide: dioxane in ratios of 10:90, 20:80, 30:70 vol.%) in a wide temperature range from 40 up to 90 °C has been studied. The test compound is a dehydrogenation catalyst. The activity of the studied compound is much higher than that of rhodium complexes with non-macrocyclic ligands. The composition of the medium affects the activation energy of the reaction. The specific nature of the action of solvents in the reaction has been proven. The effect of the catalyst concentration on the activation energy of the reaction is noted. The concentration, composition of the medium and the temperature of the process affect the activity of the catalytic center (TOF) of the compound. The optimal conditions for the manifestation of high catalytic activity of this compound in the reaction of homogeneous dehydrogenation of formic acid have been found. The optimal conditions are  $t = 60^\circ\text{C}$ ,  $C = 2.5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ , medium composition formamide:dioxane = 20:80 vol. %. We experimentally established that the reaction proceeds according to the pseudo-first order equation. The reaction has the first order with respect to one coordination center of the catalyst. The peroxide radical is rapidly replaced by a solvent molecule at the beginning of the catalytic cycle when the catalyst is dissolved. Further, the addition of the formate-ion and the departure of the chloride-ion occur. A comparative evaluation of the catalytic ability of the supramolecular dimethylamine-containing peroxodichloro-complex of Rh<sup>III</sup> with the previously studied supramolecular diphenylphosphine-containing peroxodichloro-complex of Rh<sup>III</sup> showed higher values of TOF<sub>MAX</sub> and TOF<sub>MED</sub>. This is explained by the biphilic nature of the phosphorus atom in the diphenylphosphine groups. Diphenylphosphine groups have a lower basicity than dimethylamine groups. This is due to the large diffuseness of the valence orbitals of phosphorus and its lower electronegativity compared to the nitrogen atom.

**Keywords:** Calix[4]resorcines, Rh(III) peroxodichlorocomplexes, formic acid, homogeneous dehydrogenation, catalytic activity.

## Введение

Супрамолекулярные комплексы ионов металлов представляют потенциальный интерес для создания катализаторов, отличающихся высокой селективностью и полифункциональностью.<sup>[1]</sup> Соединения родия отличаются каталитическая активность к широкому кругу реакций.<sup>[2-13]</sup> Так, в каталитическом дегидрировании кислотородсодержащих соединений, в частности в гомогенном дегидрировании муравьиной кислоты, используются соединения родия<sup>[14]</sup> или других платиновых металлов.<sup>[15,16]</sup> Получаемый в результате гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты молекулярный водород признан одним из наиболее перспективных альтернативных источников энергии, безвредных для окружающей среды, а одним из наилучших источников водорода признана муравьиная кислота. Из 1 г HCOOH можно получить 0.044 г водорода.

Ранее,<sup>[17,18]</sup> на примере реакции гомогенного дегидрирования HCOOH нами изучены каталитические свойства  $\{\text{KP1} \cdot 4[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)_2 \cdot 2(\text{Cl}^-)]\}$  (соединения **1**), представляющего супрамолекулярный дифенилфосфиносодержащий пероксодихлорокомплекс Rh<sup>III</sup> (Рисунок 1), в котором в качестве лиганда выступает Р<sup>III</sup>-функционализированный каликс[4]резорцин.<sup>[19,20]</sup> Соединение **1** в смесях формамида (**Ф**) и диоксана (**ДО**) является<sup>[17,18]</sup> катализатором дегидрирования HCOOH и его каталитическая активность на порядок превышает такую для систем с немакроциклической структурой лиганда.<sup>[14-16]</sup>

Анализ влияния концентрации соединения **1**, температуры реакции и состава среды на TOF позволил

выявить оптимальные условия его применимости в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты и рекомендовать как эффективный катализатор при  $t = 60^\circ\text{C}$ ,  $C_1 = 2.5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$  и составе среды (**Ф:ДО**) = 20:80 (об.%).

На основе аминифункционализированного каликс[4]резорцина, содержащего помимо октадентатной системы гидроксигрупп и π-гидрофобной полости четыре диметиламинового фрагмента в резорцинольных группах верхнего обода молекулы (соединение **KP2**) и триакватрихлорида родия синтезировано<sup>[22]</sup> соединение **2** (Рисунок 1) –  $\{\text{KP2} \cdot 4[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)_2 \cdot 2(\text{Cl}^-)]\}$ .

Цель работы – оценить каталитические возможности соединения **1** в модельной реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты и сравнить с ранее изученным соединением **2**, а также с комплексами родия, содержащими немакроциклические лиганды.

## Эксперимент

Соединения **1-2** получены согласно ранее опубликованному методикам.<sup>[19-20, 22]</sup> В работе использовали RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (соединение **4**, квалификация ACS reagent, Sigma-Aldrich) и NaCl квалификации «ч.д.а». Растворители очищали и обезвоживали по стандартным методикам непосредственно перед употреблением.

Для исследования агрегирования **KP2** и **2** в смесях **Ф/ДО** или **Ф/ДО/HCOOH** измеряли поверхностное натяжение по методу отрыва кольца (торсионные весы типа ВТ) и электропроводность растворов ( $\chi$ , mS) на кондуктометре LM-301 (стандартная ячейка LM-3000) при 25 °C. Температуру поддерживали с помощью термостата с точностью ±0.1 °C.

Данные методы применяли для определения концентрационных границ возможного формирования агрегатов по излому на концентрационных зависимостях поверхностного натяжения и электропроводности растворов. Расчет эксперименталь-

ных данных проводили, исходя из измерений для трех повторяющихся серий экспериментов. Ошибка определения значений поверхностного натяжения и электропроводности не превышает 1–2 %.

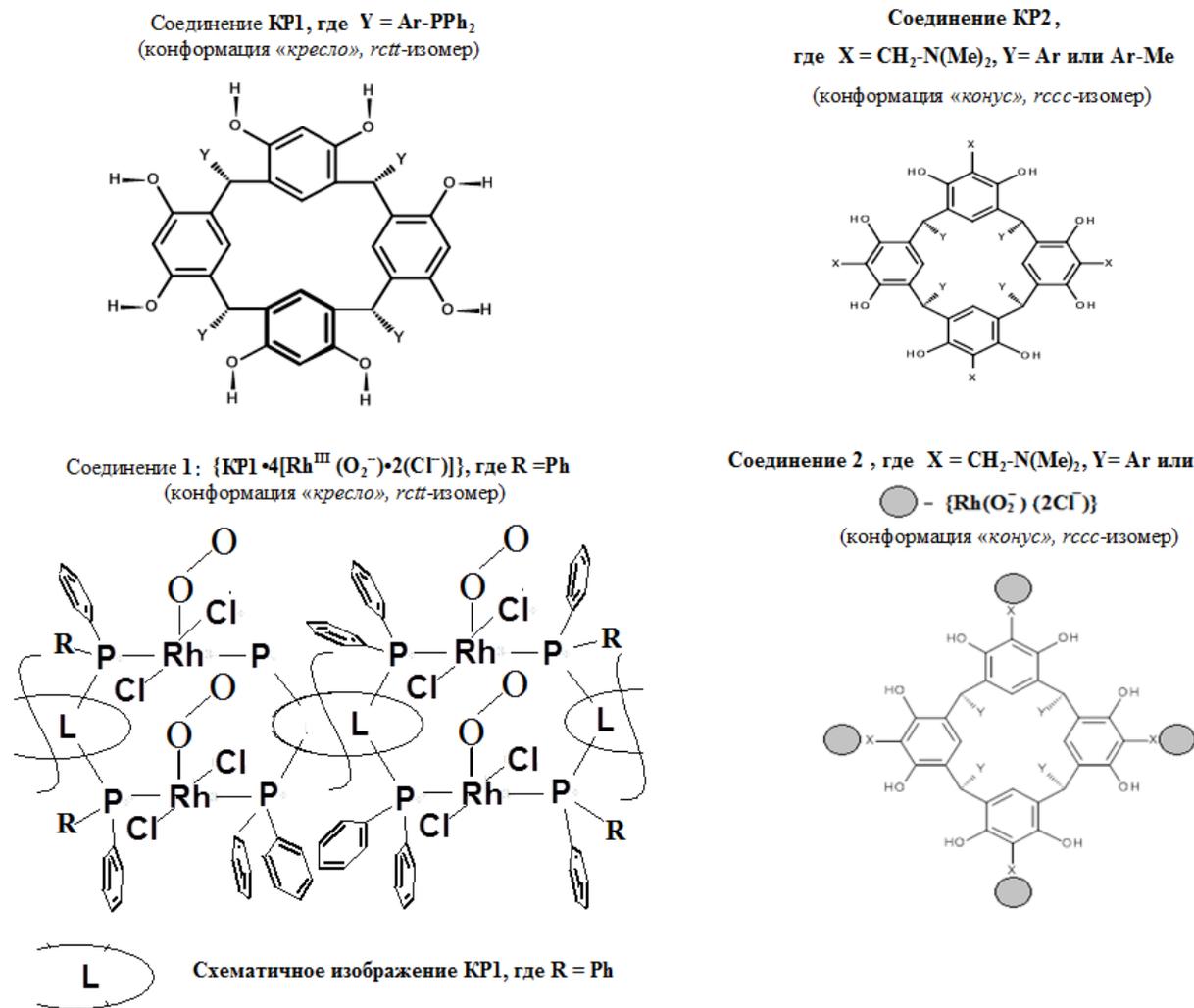


Рисунок 1. Структурные формулы соединений КР1-КР2, 1-2.

Исследование гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии соединения 2 проводили согласно ранее опубликованным методикам.<sup>[17,18]</sup>

Процесс проводили в герметичной термостатируемой ячейке, сообщающейся с манометром и снабженной устройством для отбора проб газа, в 20 мл смешанного растворителя Ф/ДО. Корпус манометра термостатировали при  $25.0 \pm 0.1^\circ C$ . Опыты проводили при соотношениях Ф:ДО (об.%) = 10:90; 20:80; 30:70 при  $C_2 = 1.0 \cdot 10^{-4}$ ;  $2.5 \cdot 10^{-4}$ ;  $5.0 \cdot 10^{-4}$  М. Выбор низкой области концентраций соединения 2 обусловлен тем, что обычно минимальная концентрация катализатора является одним из условий его применимости. Концентрацию муравьиной кислоты сохраняли избыточной (0.5 М). Ячейку до и после введения в нее веществ продували аргоном в течение 5–10 мин.

Скорость реакции измеряли по падению уровня воды в манометре, который соответствует объему выделившихся газов  $H_2$  и  $CO_2$ . Выделение продуктов реакции контролировали волюмометрически и хроматографически (газожидкостный хроматограф типа Varian модель 3700,  $N_2$ , Car-

boxen 1000, TCD). Спектральные наблюдения за превращениями соединения 2 в ходе реакции проводили с помощью электронной спектроскопии на спектрофотометре СФ-16 (200–350 нм) и «Spexol» (350–700 нм); спектроскопии электронного парамагнитного резонанса ЭПР на спектрометре SE/X-2544 Radiopan.

Определение идентичности состава соединений 2 и 2a (выделен после реакции) на углерод, водород, азот проводили микроаналитическим методом на анализаторах EA 1112 («Thermo Finnigan Italia S.p.A.» или «Carlo Erba») либо хромато-масс-спектрометре газовом 5977B GC/MSD (Agilent Technologies); содержание хлора определяли согласно,<sup>[23]</sup> содержание родия – рентгенофлуоресцентным методом на рентгеновском спектрометре СУР-02 РЕНОМ Ф.

Температуру плавления 2a определяли, исходя из зависимостей ТГ/ДТГ/ДТА (дериватограф Q-1500D системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey, масса навески 50–60 мг, скорость подъема температуры  $10^\circ C/мин$ ). Регистрацию ИК-спектров производили на Фурье-спектрометре инфракрасном EQUI-NOX 55 («Bruker Corporation», США) в области  $4000\text{--}150\text{ см}^{-1}$ ,

а также на Фурье-спектрометрах «UFS 113-V» (600-200 см<sup>-1</sup>) и Vector 22 «Bruker» (4000–450 см<sup>-1</sup>). Использовали кристаллические образцы в виде эмульсии в осушенном вазелиновом масле. Спектры ЭПР снимали на спектрометре SE/X-2544 Radioran (кристаллические образцы). Электронные спектры поглощения (ЭСП) снимали на двухлучевом UV-2600i (Shimadzu Corporation, Япония), раствор сравнения – используемый для раствора растворитель (ДМСО, MeOH); длина оптического пути 10 мм; концентрация растворенного вещества 1·10<sup>-3</sup>–1·10<sup>-4</sup> М. Спектры <sup>1</sup>H ЯМР регистрировали на импульсном фурье-спектрометре Bruker DPX-300, Bruker, Германия (внутренний стандарт – тетраметилсилан ТМС).

Физико-химические характеристики соединения **2a**, близки к характеристикам соединения **2**.<sup>[22]</sup> Соединение **2a**: цвет бордовый; т.пл./т.разл. 218/243 °С; электропроводность 1.5 μS (для MeOH 5-8 μS). Найдено: С 42.98, Н 3.98, Cl 14.98, N 3.00, Rh 22.00 %. C<sub>68</sub>H<sub>76</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Rh<sub>4</sub>. Вычислено: С 42.95; Н 4.00; Cl 14.95; N 2.95; Rh 21.68 %. ИК (осушенное вазелиновое масло) ν см<sup>-1</sup>: 3428 (O–H)<sub>рез.</sub>, 1601, 1551, 1493 [Ar]; 1471, 1410 [(CH<sub>3</sub>)<sub>ас</sub> + δ<sub>ас</sub>(CH<sub>2</sub>), δ(CH)]; 1384, 1338 [δ<sub>с</sub>(CH<sub>3</sub>) + ω(CH<sub>2</sub>)]; 1288, 1248 [τ(CH<sub>2</sub>) + δ(CH) + (C–O)]; 1126, 1190 [C–N]; 1186, 1163, 1140 [(Ar), (CH)<sub>CH</sub>, (C<sub>Ar</sub>O), (C–C), δ(CH)<sub>Ar</sub>]; 825 [δ(CH)<sub>Ar</sub><sup>непл.</sup>, (Ar), (C–C), (COC)]; 1075, 1031, 1016 [(CCC)<sub>Ar</sub>, (C–C), (C<sub>Ar</sub>–O), (CH)<sub>CH</sub>, δ(CH)<sub>Ar</sub><sup>пл.</sup>]; 1027 (O–O); 553 [δ(CCC)<sub>Ar</sub>, δ(CCO)<sub>Ar</sub> + rot(Ar)] + (Rh–O)<sub>рез.</sub>; 425 (Rh–N); 333 (Rh–Cl). ЭСП (DMSO или MeOH) λ нм: 230, 245, 280, 310, 360, 380, 400, 460, 500. ЭПР: для [Rh<sup>III</sup>(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)] — g<sub>1</sub> = 2.103, g<sub>2</sub> = 2.034, g<sub>3</sub> = 1.970, <g> = 2.036; для резорцил-радикала g = 2.0038. <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-*d*<sub>6</sub>, эталон ТМС) δ м.д.: сигналы конформационно зависимых протонов: 5.89–5.92 (с, 4H, CH); 6.23–6.27 (с, 4H, *m*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 5.9 (с, 4H, CH); 6.6–6.7 (д, 8H, *m*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6.67–6.72 (д, 8H, *o*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

## Результаты и обсуждение

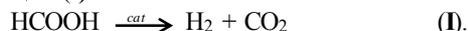
### Исследование реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии соединения **2**

Совместная растворимость всех участников реакции является обязательной при проведении гомогенных реакций. Условиям совместной растворимости **2** и НСООН отвечает Ф. Кроме того, функционализированные каликс[4]резорцины в зависимости от условий реакции могут проявлять и поверхностно-активные свойства,<sup>[21]</sup> изучение которых для соединения **2** проводилось в условиях, совпадающих с будущими «рабочими» условиями в реакции — в той же области концентраций и растворителях в присутствии и отсутствии НСООН.

Изучение концентрационной зависимости электропроводности (Рисунок 2) показало, что в смесях Ф/ДО и Ф/ДО/НСООН соединение **2** находится практически в недиссоциированном состоянии.

Из зависимости σ=f(c) (Рисунок 3) следует, что соединение **2** в исследуемых условиях каталитической реакции гомогенного разложения НСООН не агрегируется.

Исследования кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии соединения **1** показали,<sup>[17-18]</sup> что разложение НСООН описывается уравнением реакции (I):



Серия кинетических экспериментов по каталитическому разложению НСООН в присутствии соединения **2** волюмометрически и хроматографически показала,

что стехиометрия уравнения реакции (I) сохраняется неизменной. На Рисунок 4 приведены зависимости объема выделяющихся газов (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) во времени в присутствии соединения **2** при различных температурах для условий: C<sub>2</sub> = 2.5·10<sup>-4</sup> М и Ф:ДО = 20:80 (об.%). Характер приведенной зависимости сохраняется и для других исследованных концентраций соединения **2** и соотношений растворителей.

Зависимость объема выделяющихся газов от времени имеет вид, типичный для каталитических реакций, протекающих по уравнению псевдопервого порядка,<sup>[24]</sup> поскольку проводилась в избытке НСООН (С<sub>НСООН</sub> = 0.5 М). Заметного разложения НСООН не наблюдалось при использовании смеси веществ (КР2/4), исходных для соединения **2**, и при использовании отдельно взятых соединений КР2 и **4**. Следует отметить, что при температуре 60 °С объем выделившихся газов больше, чем при 70 °С, и практически соответствует объему газов при 80 °С и 90 °С. Это связано с постепенным увеличением кинетической энергии участников процесса. С достижением оптимальных ее значений доступность каталитических центров становится максимальной. При дальнейшем увеличении кинетической энергии участников процесса доступность каталитических центров не изменяется.

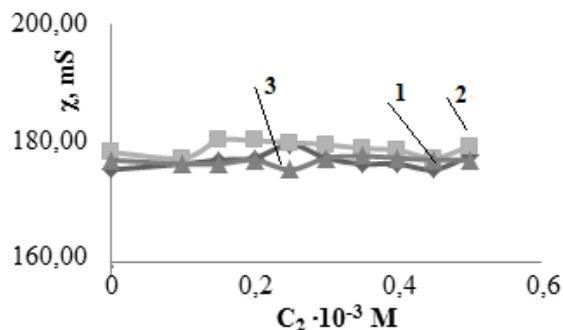


Рисунок 2. Зависимость электропроводности (χ, mS) растворов соединения **2** от C<sub>2</sub> = 1·10<sup>-4</sup>–5·10<sup>-4</sup> М в смеси Ф:ДО (об.%): 1 – 10:90; 2 – 20:80; 3 – 30:70.

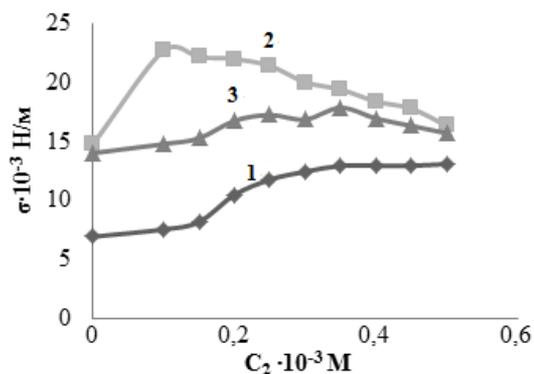
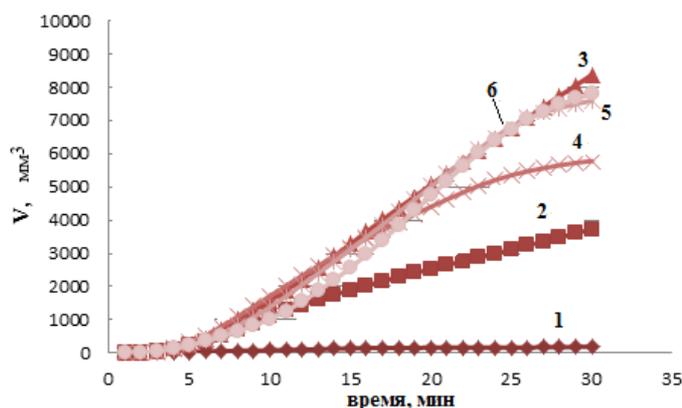


Рисунок 3. Зависимость поверхностного натяжения (σ · 10<sup>-3</sup>, Н/м) растворов соединения **2** от C<sub>2</sub> = 1·10<sup>-4</sup>–5·10<sup>-4</sup> М в смеси Ф:ДО (об.%): 1 – 10:90; 2 – 20:80; 3 – 30:70



**Рисунок 4.** Зависимость объема выделяющихся газов ( $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ,  $\text{мм}^3$ ) во времени в присутствии соединения **2** в реакции гомогенного дегидрирования  $\text{HCOOH}$  при условиях:  $C_2 = 2.5 \cdot 10^{-4}$  М; Ф:ДО = 20:80 (об.%); 1 – 40 °С, 2 – 50 °С; 3 – 60 °С; 4 – 70 °С; 5 – 80 °С; 6 – 90 °С.

За ходом каталитической реакции осуществлялся спектральный контроль, который показал следующие особенности. Сравнение электронных спектров поглощения (ЭСП) в УФ- и видимой области исходного раствора соединения **2** в смеси (Ф/ДО/ $\text{HCOOH}$ ) и растворов реакционных смесей с ним через 10–30 мин после начала реакции показывает уменьшение интенсивности полос поглощения ( $d-d$ ) переходов при 380; 360, 310 нм для соединения **2**. Полосы поглощения переноса заряда металл-лиганд при 400, 460, 500 нм практически исчезают в первые пять минут реакции. Исследования методом ЭПР также не фиксирует парамагнитных продуктов в реакционной среде через 5–10 мин после начала реакции. После окончания реакции кислоту из раствора удаляли, и в токе аргона выделялся бордовый продукт **2a**, физико-химические и спектральные характеристики которого показывают близкое сходство с исходным соединением **2** (см. *Эксперимент*).

В работах<sup>[17-18]</sup> установлено, что соединение **1** в смесях Ф/ДО находится практически в недиссоциированном состоянии. Аналогичные результаты получены и для соединения **2** (Рисунок 2). Кроме того, во второй половине 20-го века были исследованы реакции гомогенного разложения  $\text{HCOOH}$  в смесях Ф/ДО в присутствии комплексов  $\text{Rh}^I$  и  $\text{Rh}^{III}$  с фосфин- или фосфитсодержащими немакроциклическими лигандами.<sup>[27-28]</sup> В этих работах при исследовании электропроводности отмечено, что изучаемые комплексы также находятся практически в недиссоциированном состоянии.

Таким образом, взаимодействие  $\text{HCOOH}$  с комплексом **2** будет проходить по законам и механизму, близким к тем, что описаны ранее<sup>[17-18,25-26]</sup> для соединения **1** или соединений  $\text{Rh}^I$ ,  $\text{Rh}^{III}$  с фосфин- и фосфитсодержащими немакроциклическими лигандами.<sup>[27-28]</sup> Кинетический закон, описывающий распад переходного комплекса соединения **2** с формиат-ионом, в условиях псевдопервого порядка по катализатору описывается уравнением (II):

$$W = k_{\text{набл}}[\text{Rh}] \quad (\text{II}),$$

где  $k_{\text{набл}} = k[\text{HCOOH}]$ .

Экспериментальные значения скорости реакции рассчитывались по уравнению (III):

$$W = V / (2\tau - 60 \cdot V_T), \text{ моль/сек} \quad (\text{III}),$$

где  $V$  – общий объем  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ , который выделился за время  $\tau$  при данной температуре и давлении;  $V_T$  – объем, занимаемый 1 молем газа при температуре опыта и атмосферном давлении в момент проведения эксперимента.

Кинетические параметры реакции получены путем подстановки экспериментальных значений скорости в уравнение (III) и далее представлены в виде величины активности каталитического центра **TOF** (turnover frequency, дословно «частотой оборота») согласно уравнению (IV):

$$\text{TOF} = n(\text{HCOOH}) / n(\text{cat}) \cdot \tau, \quad (\text{IV}),$$

где  $n(\text{HCOOH})$  – количество прореагировавшей  $\text{HCOOH}$ , моль;  $\tau$  – единица времени, ч;  $n(\text{cat})$  – количество молей активных центров катализатора, моль.

Расчеты  $n(\text{cat})$  проведены по уравнению (V):

$$n(\text{cat}) = 4 \cdot m / M \quad (\text{V}),$$

где 4 – количество атомов Rh в структурной единице соединения **2** —  $\{\text{KP}2 \cdot 4[\text{Rh}^{III}(\text{O}_2^-)_2(\text{Cl}^-)]\}$ ;  $m$  – масса навески соединения **2** в эксперименте, г;  $M$  – молекулярная масса структурной единицы соединения **2**, г/моль.

Из температурных зависимостей  $k_{\text{набл}}$  и **TOF** в Аррениусовских координатах получены значения энергии активации  $E_a$  и  $E_{\text{TOF}}$ . В Таблице 1 представлены кинетические и активационные параметры реакции каталитического дегидрирования  $\text{HCOOH}$  в присутствии соединения **2** в **TOF** и  $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})}$  для области температур 40–90 °С. Анализ данных показал, что при  $C_2 = 5.0 \cdot 10^{-4}$  М увеличение содержания Ф в среде не влияет на  $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})}$ , однако  $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})}$  для всех случаев наблюдается при 80 – 90 °С. В случае низкой и средней концентрации ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  М и  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М)  $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})}$  увеличивается с ростом содержания Ф в среде.

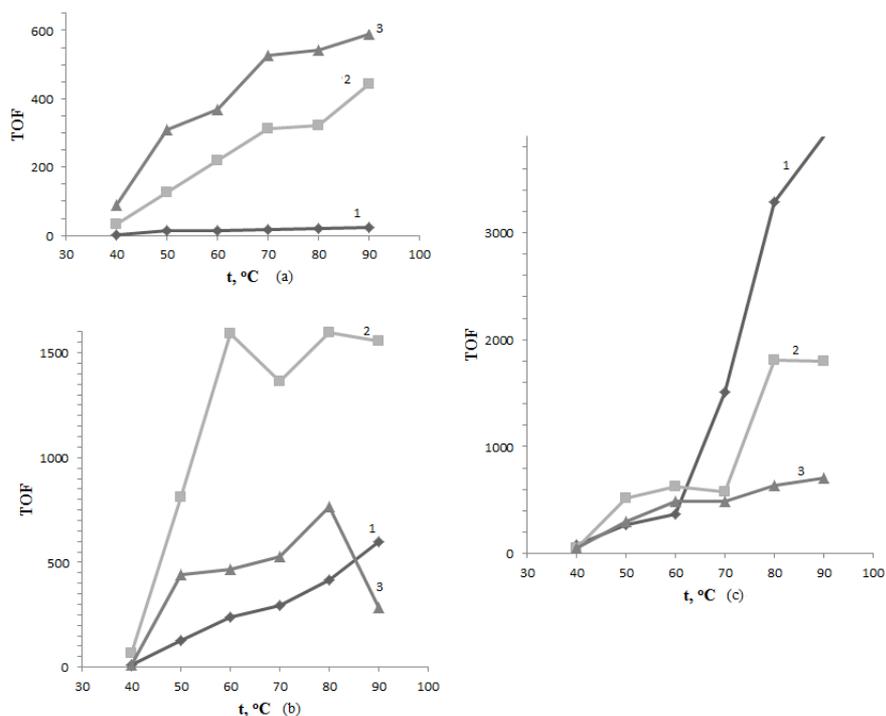
Однако при  $C_2 = 2.5 \cdot 10^{-4}$  М и содержании Ф в среде 20 об.%  $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})}$  незначительно отличается от максимальной при содержании Ф в среде 30 об.%. При этом при содержании Ф в среде 20 об.%  $E_{\text{TOF}(\text{MAXcp})}$  проявляется при более низкой температуре, чем при содержании Ф в среде 30 об.%.

Из совокупного анализа влияния концентрации соединения **2**, температуры реакции и соотношения растворителей (об.%) на **TOF** (Рисунок 5) следует, что она возрастает с ростом концентрации соединения **2** и температуры процесса при содержании Ф в среде 10 об.% (Рисунок 5a); при содержании Ф в среде 30 об.% наблюдается обратная зависимость и более высокая **TOF** наблюдается при меньшей концентрации (Рисунок 5c), но при более высокой температуре.

В случае содержания Ф в среде 20 об.% при среднем значении концентрации соединения **2** ( $2.5 \cdot 10^{-4}$  М) наблюдается резкое возрастание **TOF** в области температур от 40 °С до 60 °С, но далее с увеличением температуры процесса рост **TOF** замедляется (Рисунок 5b), что эффективно и безопасно для процессов с выделением газовых продуктов.

**Таблица 1.** Кинетические и активационные параметры реакции каталитического дегидрирования НСООН в присутствии соединения **2** при различных условиях, где  $\tau^*$  - достижение max значения **TOF**.

	t=40°C	t=50°C	t=60°C	t=70°C	t=80°C	t=90°C
<b>Ф:ДО = 10:90 об.%; C=1.0·10<sup>-4</sup>М; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=5.1 ккал/моль; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=21.4кДж/моль</b>						
ТОF, ч <sup>-1</sup>	3	13.6	15.7	18.8	22	23.6
$\tau^*$ , мин	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
<b>Ф:ДО = 20:80 об.%; C=1.0·10<sup>-4</sup> М; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=10.2ккал/моль; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=42.8кДж/моль</b>						
ТОF, ч <sup>-1</sup>	12	129	239	294	415	601
$\tau^*$ , мин	120	20	19	19	20	20
<b>Ф:ДО = 30:70 об.%; C=1.0·10<sup>-4</sup> М; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=11.1 ккал/моль; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=46.5кДж/моль</b>						
ТОF	77	268	368	1508	3185	3903
$\tau^*$	9	4	19	25	20	9
<b>Ф:ДО = 10: 90 об.%; C= 2.5·10<sup>-4</sup> М; E<sub>ТОF(ср)</sub> = 7.1 ккал/моль; E<sub>ТОF(ср)</sub>=29.7 кДж/моль</b>						
ТОF, ч <sup>-1</sup>	33	126	218	312	322	444
$\tau^*$ , мин	20	4	6	5	10	16
<b>Ф:ДО = 20:80; C=2.5·10<sup>-4</sup> М; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=7.7 ккал/моль; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=32.1 кДж/моль</b>						
ТОF, ч <sup>-1</sup>	69	810	1593	1363	1596	1554
$\tau^*$ , мин	5	12	20	15	20	20
<b>Ф:ДО = 30:70 об.%; C=2.5·10<sup>-4</sup> М; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=9.3 ккал/моль; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=38.8 кДж/моль</b>						
ТОF, ч <sup>-1</sup>	52	516	632	574	1809	1803
$\tau^*$ , мин	16	20	20	20	20	20
<b>Ф:ДО = 10:90 об.%; C=5.0·10<sup>-4</sup> М; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=5.0 ккал/моль; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=21.1 кДж/моль</b>						
ТОF, ч <sup>-1</sup>	88	308	368	526	543	590
$\tau^*$ , мин	2	9	13	8	15	20
<b>Ф:ДО = 20:80 об.%; C=5.0·10<sup>-4</sup>; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=7.8 ккал/моль; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=32.5 кДж/моль</b>						
ТОF, ч <sup>-1</sup>	13	444	466	529	768	284
$\tau^*$ , мин	10	13	10	10	12	17
<b>Ф:ДО = 30:70 об.%; C=5.0·10<sup>-4</sup> М; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=6.9 ккал/моль; E<sub>ТОF(МАХср)</sub>=28.8 кДж/моль</b>						
ТОF, ч <sup>-1</sup>	48	302	490	493	639	706
$\tau^*$ , мин	9	10	9	12	13	14

**Рисунок 5.** Зависимость **TOF** от температуры для соединения **2** (**TOF**- выбранный показатель каталитической активности соединения **2**), где 1 -  $C_2 = 1.0 \cdot 10^{-4}$  М, 2 -  $C_2 = 2.5 \cdot 10^{-4}$  М, 3 -  $C_2 = 5.0 \cdot 10^{-4}$  М при разных соотношениях **Ф:ДО** (об. %): (а) - 10:90; (б) - 20:80; (с) - 30:70.

В общем случае, для процессов, протекающих в присутствии катализатора, с практической точки зрения более выгодным является небольшие концентрации катализатора при низких температурах. Поэтому рекомендованы следующие оптимальные условия:  $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C_2 = 2.5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ ; состав среды  $\Phi:\text{ДО} = 20:80$  (об. %).

*Анализ влияния некоторых из растворителей на кинетические и активационные параметры реакции в оптимальных условиях*

Установлено, что с увеличением содержания  $\Phi$  (об. %) в смесях  $\Phi:\text{ДО}$  возрастает  $E_{\text{ТОF}}$ . Однако более высокие значения  $\text{ТОF}$  наблюдается также в смеси  $\Phi/\text{ДО}$  при содержании  $\Phi = 20$  об. % (Таблица 1). Из анализа влияния на кинетические и активационные параметры реакции (Таблица 2) ряда растворителей ( $\text{ДО}$ , тетрагидрофуран ТГФ, диметилформамид ДМФА) следует, что подобной зависимости для  $\text{ТОF}$  не наблюдается.

**Таблица 2.** Влияние состава растворителя на кинетические и активационные параметры реакции  $\text{НСООН} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  при  $C_2 = 2.5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ .

Растворитель	t, °C	Соединение 2		
		ТОF, час <sup>-1</sup>	$\tau^*$ , мин	$E_{\text{ТОF(ср)}}$ , кДж/моль
$\Phi:\text{ДО} = 10:90$ об. %	50	126.0	4.0	29.20
	60	218.0	6.0	
$\Phi:\text{ДО} = 20:80$ об. %	50	810.0	12.0	30.41
	60	1593.0	20.0	
$\Phi:\text{ДО} = 30:70$ об. %	50	516.0	20.0	37.74
	60	632.0	20.0	
абсолютный $\text{ДО}$	50	273.0	20.0	30.79
	55	386.0	18.0	
	60	590.0	19.0	
абсолютный ТГФ	25	174.0	11.0	27.46
	30	212.0	15.0	
	40	366.0	19.0	
абсолютный ДМФА	50	125.0	20.0	53.65
	55	233.0	20.0	
	60	305.0	19.0	

Наибольшее значение  $\text{ТОF}$  наблюдается в  $\text{ДО}$ , но  $E_{\text{ТОF(ср)}}$  также принимает высокое значение, например, при сравнении со средой, где содержится минимальное количество  $\Phi$  ( $\Phi:\text{ДО} = 10:90$  об. %). Очевидно, реакция ускоряется при добавлении  $\Phi$  в связи с его высокой сольватирующей способностью по отношению к  $\text{НСООН}$  и действие растворителей в данном случае носит специфический характер.

*Изучение основных стадий реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии соединения 2*

Для поиска преддимирующей стадии реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии соединения 2 в первом приближении использованы данные,<sup>[17-18]</sup> поскольку стехиометрии уравнения реакции сохраняется.

Так, при изучении основных стадий реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии соединения 1 исследовали влияние добавок хлорид-ионов (*в виде NaCl*) на скорость разложения  $\text{НСООН}$ , показавшее, что сначала вытесняются молекулы растворителя. Затем на преддимирующей стадии происходит присоединение формиат-иона и уход хлорид-иона.<sup>[17-18,25-26]</sup> При этом, с помощью квантово-химического моделирования<sup>[25-26]</sup> дополнительно показано, что каталитическая активность 1 обусловлена наличием супероксида, быстро замещающегося на молекулу растворителя в реакционной смеси, а последние быстро замещаются на формиат-ион с возможностью перераспределения электронной плотности между координационным центром и калликсрезорциновой матрицей.

Структурно координационные центры соединений 1 и 2 похожи. Оба содержат пероксодихлорокомплексы  $\text{Rh}^{\text{III}}$ . Поэтому очевидно процессы, происходящие в присутствии соединений 1 и 2 в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты, будут иметь схожий и близкий характер.

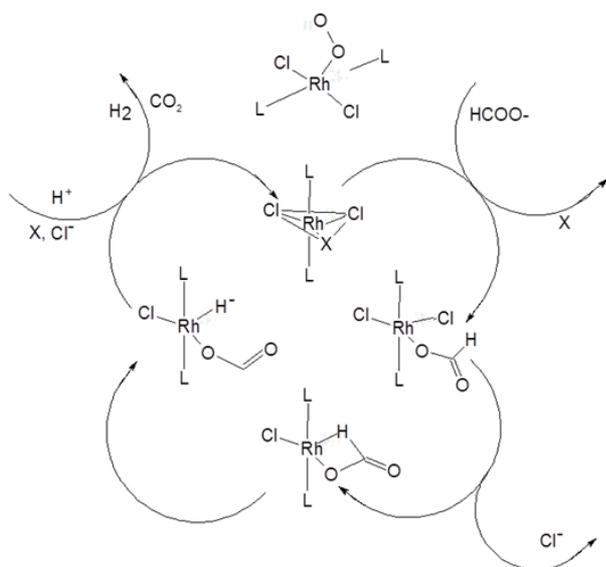
При исследовании влияния добавок хлорид-ионов (*в виде NaCl*) на скорость разложения  $\text{НСООН}$  в присутствии соединения 2 изменение скорости реакции отмечали по изменению скорости падения уровня жидкости в манометре. При этом варьирование соотношения концентраций  $[\text{Cl}^-]:[2]$  осуществляли в пределах (1:2.5) – (15:1) (Таблица 3).

**Таблица 3.** Влияние добавок хлорид-ионов на кинетические параметры реакции разложения  $\text{НСООН}$  при  $C_2 = 2.5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ ;  $\Phi:\text{ДО} = 20:80$  об. %

t, °C	50	60	60	60	60	60
№ опыта	1	2	3	4	5	6
$C_{\text{NaCl}} \cdot 10^4, \text{ M}$	–	–	37.5	7.5	2.5	1.0
$W \cdot 10^{10}, \text{ моль/с}$	413.0	735.0	25.0	24.1	24.0	20.4

Экспериментально полученные значения констант скорости при добавлении различных количеств  $\text{NaCl}$  в пределах ошибки измерений равны (Таблица 3), что доказывает взаимодействие одного формиат-иона с одним координационным центром соединения 2 или первый порядок по одному координационному центру катализатора. В частности, для концентраций хлорид-ионов большей или равной  $C_2$  (Таблица 3, № 3–5) наблюдается равное снижение скорости. Незначительный прирост скорости с ростом концентрации хлорид-ионов объясняется изменением ионной силы раствора. Следовательно, хлорид-ионы тормозят процесс: замещают молекулу растворителя и "ингибируют" каталитический центр. Поэтому при использовании соединения 2 также по аналогии с соединением 1 вначале будут вытесняться именно молекулы растворителя. Затем на преддимирующей стадии присоединение формиат-иона будет сопровождаться уходом хлорид-иона из координационной сферы соединения 2 (Рисунок 6).

Конформация калликс[4]резорцина не влияет на каталитическую активность, которая определяется структурой координационного центра, при этом координационные центры находятся на периферии молекул.



**Рисунок 6.** Предполагаемый механизм реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии соединения **2** (L – лиганд, X – молекула растворителя).

#### Сравнительные данные по каталитической активности комплексов родия

В Таблице 4 приведены данные по каталитической активности комплексов родия, в которых лиганды имеют разный уровень организации молекул. По сравнению с этими системами, **ТОФ** соединения **2** отличается на 1-2 порядка, однако ниже, чем у комплекса **1**.

Отметим, что в расчетах и для сравнения промышленных катализаторов обычно берется среднее значение **ТОФ** за общее время проведения реакции — **ТОФ<sub>ср.</sub>**, которое рассчитывается с учетом всех значений частных **ТОФ**, полученных за время проведения реакции (60 мин). При этом **ТОФ<sub>МАХ</sub>** рассчитывается, исходя из времени достижения максимального значения **ТОФ**. Поэтому для сравнения каталитической активности

соединений **1** и **2** приведены два значения — **ТОФ<sub>МАХ</sub>** и **ТОФ<sub>ср.</sub>**.

#### Заключение

Таким образом, проведенный анализ влияния на кинетические и активационные показатели реакции различных параметров в совокупности с изучением основных стадий реакции позволило продемонстрировать, что соединение **2** является катализатором дегидрирования, активность которого на 1-2 порядка выше, по сравнению с изученными ранее комплексами родия с немакроциклическими лигандами.

Однако сравнительная оценка каталитической способности соединений **2** и **1** показывает более высокие значения **ТОФ<sub>МАХ</sub>** и **ТОФ<sub>ср.</sub>** для соединения **1**. Данный факт, очевидно, связан с бифильностью атома фосфора в дифенилфосфиновых группах и их меньшей основностью по сравнению с диметиламиновыми группами, объясняемой значительной диффузностью валентных орбиталей атома фосфора и его менее высокой электроотрицательностью по сравнению с атомом азота.

Полученные результаты исследований указывают на возможность применения данных комплексов родия для получения водорода, применяемого в альтернативных «зеленых» технологиях, поскольку водород, получаемый при гомогенном дегидрировании муравьиной кислоты, признан одним из наиболее безвредных для окружающей среды источников энергии, а одним из наилучших источников водорода признана муравьиная кислота. Кроме того, возможно дальнейшее использование углекислого газа в различных отраслях народного хозяйства (металлургия, сельское хозяйство, производство бумаги, пищевых продуктов, производство кальцинированной соды и др.).

**Благодарности.** Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

**Таблица 4.** Сравнение каталитической активности комплексов Rh<sup>III</sup>, в которых лиганды имеют разный уровень организации молекул ( $\tau^*$  – время достижения максимального значения **ТОФ**).

Соединение; растворитель	C, M	t, °C	<b>ТОФ<sub>МАХ</sub></b> , час <sup>-1</sup> ; $\tau^*$ , мин
RhClCO[P(OPr-изо) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ; <b>Ф:ДО</b> = 10:90	(1.0÷2.5)·10 <sup>-3</sup>	50	148.5; 65
Rh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [P(OPr-изо) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ; <b>Ф:ДО</b> = 10:90	(1.0÷2.5)·10 <sup>-3</sup>	50	412.6; 20
Rh <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> [P(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ; <b>Ф:ДО</b> = 10:90	(1.0÷2.5)·10 <sup>-3</sup>	40	302.2; 15
RhCl <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O; HCOOH/NEt <sub>3</sub>	-	40	~3; 360
Соединение <b>1</b> ; <b>Ф:ДО</b> = 20:80	2.5·10 <sup>-4</sup>	60	3186; 20; <b>ТОФ<sub>ср.</sub></b> = 2186
Соединение <b>2</b> ; <b>Ф:ДО</b> = 20:80	2.5·10 <sup>-4</sup>	60	1593; 20; <b>ТОФ<sub>ср.</sub></b> = 1093

#### Список литературы

#### References

- Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V., Burilov V.A., Vatsadze C.Z., Voloshin Y.Z., Volcho K.P., Gorbachuk

- V.V., Gorbunova Yu.G., Gromov S.P., Dudkin S.V., Zaitsev S.Yu., Zakharova L.Ya., Ziganshin M.Ya., Zolotukhina A.V., Kalinina M.A., Karakhanov E.A., Kashapov R.R., Koifman O.I., Konovalov A.I., Korenev V.S., Maksimov A.L., Mamardashvili N.Zh., Mamardashvili G.M., Martynov A.G., Mustafina A.R., Nugmanov R.I., Ovsyannikov A.S., Padiya P.L., Potapov A.S., Selector S.L., Sokolov M.N., Solovieva

- S.E., Stoykov I.I., Stuzhin P.A., Suslov E.V., Ushakov E. .N., Fedin V.P., Fedorenko S.V., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Chvalun S.N., Tsivadze A.Yu., Shtykov S.N., Shurpik D.N., Shcherbina M.A., Yakimova L.S. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, *90*, 895–1107.
2. Bauder C., Sémeril D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4951–4965.
  3. Chavagnan T., Bauder C., Semeril D., Matt D., Toupet L. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 70–76.
  4. Cousin K., Menuel S., Monflier E., Hapiot F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10564–10568.
  5. Takano Sh., Kochi T., Kakiuchi F. *Organometal.* **2016**, *35*, 4112–4125.
  6. Garcia-Simon C., Gramage-Doria R., Raoufmoghaddam S., Parella T., Costas M., Ribas X., Reek J.N.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2680–2687.
  7. Jouffroy M., Gramage-Doria R., Armspach D., Sémeril D., Oberhauser W., Matt D., Toupet L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3937–3940.
  8. Rubio-Perez L., Azpiroz R., Di Giuseppe A., Polo V., Castarlenas R., Perez-Torrente J.J., Oro L.A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15304–15314.
  9. Mochizuki K., Sakai K., Kochi T., Kakiuchi F. *Synthesis* **2013**, *45*, 2088–2092.
  10. Alexander S., Udayakumar V., Gayathri V. *Transition Met. Chem.* **2012**, *37*, 1–6.
  11. Peng H.M., Zhao J., Li X. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1371–1377.
  12. Pramanik K., Das U., Adhikari B., Chopra D., Stoeckli-Evans H. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 429–438.
  13. Karahanov E.A., Maksimov A.L. *Russ. Khim. Zh. (Russian Chemistry Journal)* **2008**, *LII(4)*, 125–135.
  14. Fukuzumi S., Kobayashi T., Suenobu T. *Chem. Sus. Chem.* **2008**, *1*, 827–834.
  15. Gan W., Dyson P. J., Laurenczy G. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *98*, 205–213.
  16. Boddien A., Loges B., Junge H., Beller M. *Chem. Sus. Chem.* **2008**, *1*, 751–758.
  17. Guseva E.V., Sokolova A.V., Saifutdinov A.M., Naumova A.A., Polovnyak V.K. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, *82*, 827–834.
  18. Guseva E.V., Potapova A.V., Sayfutdinov A.M., Grishin E.I. *Bulletin of Kazan Technological University [Гусева Е.В., Потапова А.В., Сайфутдинов А.М., Гришин Е.И. Вестник Казанского технологического университета]* **2011**, *14(6)*, 16–23.
  19. Guseva E.V., Buslaeva T.M., Polovnyak V.K. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2015**, *60*, 823–831.
  20. Guseva E.V., Morozov V.I., Karimova D.T., Gavrilova E.L., Naumova A.A., Polovnyak V.K., Krasil'nikova E.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80*, 47–59.
  21. Kashapov R.R., Pashirova T.N., Zhiltsova E.P., Lukashenko S.S., Ziganshina A.Yu., Zakharova L.Ya. *Russ. J. Phys. Chem. A.* **2012**, *86(2)*, 200–204.
  22. Guseva E.V., Morozov V.I., Gavrilova E.L., Shatalova N.I., Grishin E.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, *81*, 2039–2044.
  23. *Methods of Quantitative Organic Elemental Microanalysis* (Gelman A.I., Ed.). Moscow: Khimiya, **1987**. 296 p. [*Методы количественного органического элементного микроанализа* (Гельман А.И., ред.). М.: Химия, **1987**. 296 с.]
  24. Denisov E.T. *Kinetics of Homogeneous Chemical Reactions* Moscow: Graduate School, **1988**. 391 p. [Денисов Е.Т. *Кинетика гомогенных химических реакций*. М: ВШ, **1988**. 391 с.]
  25. Guseva E.V., Potapova A.V. *Polish Journal of Science* **2019**, *14(1)*, 12–19.
  26. Guseva E.V., Potapova A.V., Sayfutdinov A.M., Grishin E.I. *Bulletin of Kazan Technological University [Гусева Е.В., Потапова А.В., Сайфутдинов А.М., Гришин Е.И. Вестник Казанского технологического университета]* **2011**, *14(6)*, 290–296.
  27. Yurtchenko E.N., Anikeenko P.P. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1975**, *2*, 65–72.
  28. Yurtchenko E.N. *Kinetics and catalysis* [Юрченко Э.Н. *Кинетика и катализ*] **1973**, *14(2)*, 515–518.

Received 14.07.2022

Accepted 08.11.2022