УДК 544.169+544.162+541.68

Гидрирование бифенила и изомерных терфенилов на Pt-содержащем катализаторе

А. Н. Каленчук,^{а,6*} А. Е. Коклин,⁶ В. И. Богдан,^{6,а} Л. М. Кустов^{а,6}

^а Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119992 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3. E-mail: akalenchuk@yandex.ru ^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47. Факс: (499) 137 2935

Исследованы реакции каталитического гидрирования бензола, бифенила и *орто-, мета*и *пара*-изомеров терфенила на катализаторе 3 мас.% Pt/C при 180 °C и 70 атм. Охарактеризованы направления гидрирования каждого из изученных субстратов. Проанализированы корреляции между структурой субстратов и их активностью в поглощении водорода. Показано, что скорость гидрирования снижается при переходе от бензола к терфенилу, а также по мере насыщения субстратов водородом. Скорость гидрирования изомеров терфенила убывает в ряду *n*-терфенил > *m*-терфенил.

Ключевые слова: катализ, гидрирование, бифенил, терфенил, катализатор Pt/C.

В последние 10-15 лет в связи с ужесточением экологических стандартов и повышением требований к энергоэффективности наблюдается постоянный рост интереса к энергетике на водородных топливных элементах. В настоящее время разработке технологии топливных элементов уделяется больше внимания, чем разработке современных методов хранения водорода. Один из новых методов хранения водорода — использование ненасыщенных органических соединений, таких как ароматические и полиароматические углеводороды (ПАУ), с емкостью по водороду >7.0 мас.% (или >65 кг H₂ в 1000 л субстрата). В основе данного метода лежат обратимые процессы каталитического гидрирования-дегидрирования^{1,2}. Для обеспечения цикличности реакций необходимо добиться максимальной конверсии и селективности по конечным продуктам как в прямой, так и в обратной реакциях.

Ранее на примере декалина и пергидротерфенила нами было показано, что разный характер дегидрирования их стерических изомеров приводит к изменению скорости выделения водорода^{3,4}. При этом образование большего числа промежуточных продуктов усложняет выявление закономерностей протекания реакций с участием подобных соединений. Вместе с тем гидрирование является прототипом дегидрирования, поэтому изучение процессов, происходящих в ходе насыщения водородом ароматических аналогов соответствующих полициклических нафтенов, может служить ключом к пониманию и планированию обеих обратимых реакций. Кинетика и условия газофазного гидрирования бензола и соединений на его основе на разных катализаторах достаточно подробно изучены^{5,6}. Жидкофазноое гидрирование ПАУ исследовано менее подробно, хотя ПАУ обладают повышенными канцерогенными и токсическими свойствами и их деароматизация — важная задача⁷. Кроме того, кинетические модели жидкофазного гидрирования ПАУ в основном разрабатывали при использовании нанесенных Ni-катализаторов^{8–10}, в то время как при обратной реакции дегидрирования насыщенных аналогов ПАУ никелевые катализаторы менее эффективны, чем платиновые^{11,12}.

Бифенил и терфенил содержат изолированные бензольные кольца и удобны для выяснения вопроса о том, как увеличение степени конденсации бензольных колец влияет на поведение ПАУ в реакции гидрирования. В настоящей работе изучено жидкофазное гидрирование бифенила и терфенилов на катализаторе Pt/C и полученные данные сопоставлены с результатами исследования гидрирования бензола. Цель работы — установить закономерности, связывающие структуру бифенила и терфенилов с их активностью в поглощении водорода.

Экспериментальная часть

В качестве субстратов использовали бензол («Acros Organics», 99.85%), бициклический бифенил («Acros Organics», 99%) и полициклический терфенил, состоящий из смеси *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеров терфенила марки «Santowax-R» (11.03 мас.% o-C₁₈H₁₄, 59.22 мас.% m-C₁₈H₁₄ и 29.75 мас.% p-C₁₈H₁₄). Основные физико-химические характеристики субстратов приведены в таблице 1.

Гидрирование проводили на платиновом катализаторе, нанесенном на активный уголь, 3 мас.% Pt/C («Aldrich»). Катализатор загружали в автоклав высокого давления PARR-5500 (США) с внутренним объемом 600 мл и в течение 2 ч активировали в токе водорода (30 мл • мин⁻¹) при температуре 305 °C. Затем реактор охлаждали до ~20 °C, загружали

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых субстратов.

Субстрат	Формула	Т.пл.	Т.кип.	Энтальпия
		°C		образования (тв.) (298.15 К) /кДж•моль ⁻¹ (см. лит. ¹³)
Бензол	C ₆ H ₆	5—6	80	49.5±0.5
Бифенил	$C_{12}H_{10}$	69-72	255	100.5 ± 1.5
о-Терфенил	o-C ₁₈ H ₁₄	58-59	337	182.5±3.6
м-Терфенил	$m - C_{18}H_{14}$	86-87	379	161.3±3.8
<i>п</i> -Терфенил	$p-C_{18}H_{14}$	212-213	389	158.8 ± 3.4

в него исследуемый субстрат в токе инертного газа (N₂) и вновь продували инертным газом. Гидрирование бензола, бифенила и терфенила проводили при температуре 180 °C и давлении 70 атм с механическим перемешиванием со скоростью 600 об. мин⁻¹.

Пробы для анализа содержания продуктов гидрирования отбирали через определенные промежутки времени. Состав продуктов реакции определяли с использованием хроматографа КристаЛюкс-4000М (Россия) с капиллярными колонками ZB-5 («Zebron», CША) и TR-FFAP («Thermo Scientific», США) и пламенно-ионизационным детектором, а также хромато-масс-спектрометра FOCUS DSQ II («Thermo Fisher Scientific», США) с капиллярной колонкой TR-5MS («Thermo», США). Конверсию (*X*) и селективность (*S*) продуктов реакций гидрирования и дегидрирования рассчитывали по следующим формулам:

 $X = (c_0 - c)/c_0 \cdot 100\%;$

$$S = \sum c(i) / \sum c(k) \cdot 100\%,$$

где c_0 и c — соответственно начальная и конечная концентрации исходного субстрата, $\Sigma c(i)$ и $\Sigma c(k)$ — суммы концентраций отдельных продуктов и всех продуктов реакции соответственно.

Обсуждение полученных результатов

Гидрирование бифенила может быть представлено в виде общей схемы 1.

Схема 1



Продуктом полного гидрирования бифенила является бициклогексил ($C_{12}H_{22}$). В качестве промежуточного продукта образуется циклогексилбензол ($C_{12}H_{16}$).

Результаты, полученные при гидрировании исходного бифенила и бензола при 180 °С и 70 атм, приведены на рисунке 1. Конверсия бензола в циклогексан, равная 99.95%, была достигнута через 20 мин после начала гидрирования, тогда как 70%-ная конверсия зарегистрирована через 8 мин. Насыщение водородом первого бензольного кольца бифенила на 70% происходит через 12 мин после начала гидрирования. Конверсия гидрирования бифенила 99.5% в бициклогексил с селективностью 99.9% в используемых условиях достигается через 40 мин после начала реакции. Реакция проходит с образованием промежуточного циклогексилбензола, других жидких продуктов обнаружено не было.

Структура фрагмента молекулы бензола, составляющего основу бифенила, представляет собой правильный шестиугольный цикл, в котором все внешние углы Н-С-С и внутренние углы С-С-С равны 120°, а длины связей С-С – 1.397 Å (0.139 нм). Равномерное распределение электронной плотности (шесть л-электронов) придает структуре дополнительную устойчивость — энергия стабилизации молекулы бензола выше, чем среднее арифметическое энергий образования простой и двойной связей (151 кДж · моль⁻¹)¹⁴. В соответствии с мультиплетной теорией катализа гидрирование молекулы бензола протекает по секстетному механизму, согласно которому во взаимодействие с одним атомом поверхности катализатора вовлечены одновременно все связи¹⁵.

Соединенные простой связью C(1)-C(1) два бензольных кольца в бифениле являются относительно независимыми¹⁶. Энергия стабилизации молекулы бифенила составляет 330 кДж·моль⁻¹, что больше, чем суммарная энергия стабилизации двух молекул бензола¹⁴. Длины каркасных связей С-С почти такие же, как и длина связи С-С в бензоле, при этом из-за взаимного влияния обоих колец валентный угол при замещенном атоме углерода уменьшается до 117.9°, а длина связи C(1)-C(1) – до 1.48 Å.¹⁷ Молекула бифенила в соединении в твердом состоянии сохраняет высокую симметрию, в то время как в газовой фазе два кольца повернуты на 45° по отношению друг к другу^{11,18}.

При жидкофазном гидрировании внутримолекулярное взаимодействие между двумя бензольными



Рис. 1. Зависимость концентраций продуктов гидрирования бифенила и бензола от продолжительности реакции (*t*).

кольцами приводит к возникновению крутящих колебаний и нарушению копланарности структуры, что оказывает влияние на скорость гидрирования. Сравнение наклонов кривых, описывающих изменения концентраций во времени (см. рис. 1), показывает, что скорость превращения бифенила в циклогексилбензол при гидрировании ниже, чем при превращении бензола в циклогексан. При дальнейшем гидрировании циклогексилбензола углы наклонов кривых, отражающих изменение концентраций образования бициклогексила и циклогексана, практически выравниваются.

По аналогии с бифенилом молекулу терфенила можно представить как бензол, в котором два атома водорода заменены на две фенильные группы. Терфенил имеет три изомера (*opmo-*, *мета-* и *napa-*), структурные формулы которых представлены далее (**A**, **B** и **C** соответственно).



Общая схема гидрирования изомеров терфенила приведена на схеме 2.

Число промежуточных продуктов реакции по сравнению с гидрированием бифенила увеличивается. В ходе реакции могут получаться дифенил-циклогексан (**D**) и циклогексил-бифенил (**E**), бициклогексил-бензол (**F**) и дициклогексан-фенилен (**G**). Конечным продуктом гидрирования *орто-*, *мета-* и *пара*изомеров терфенила являются соответственно пергидро-*о*-терфенил, *-м*-терфенил и *-п*-терфенил, каждый из которых образует по два стерических изомера.

Результаты изучения гидрирования смеси *о*-, *м*и *n*-терфенилов приведены на рисунке 2. При гидрировании получена смесь насыщенных изомеров следующего состава: 12.53 мас.% *o*-C₁₈H₃₂, 61.41 мас.% *m*-C₁₈H₃₂ и 27.06 мас.% *p*-C₁₈H₃₂. По степени насыщения бензольных колец все продукты были разделены на три группы. В соответствии с представленной схемой в первую группу (I, C₁₈H₂₀) объединены соединения **D** и **E** с одним циклогексановым кольцом; во вторую (II, C₁₈H₂₆) — соединения **F** и **G** с двумя циклогексановыми кольцами. Два *цис*и *транс*-изомера пергидротерфенила отнесены к третьей группе (III, C₁₈H₃₂).

Отличительной чертой молекулы терфенила является наличие стерических напряжений между фенильными заместителями, по-разному влияющих на характер крутящих колебаний в *орто-*, *мета*и *пара*-изомерах. Наиболее искаженную структуру



Схема 2

имеет *о*-терфенил, причем минимальные искажения характерны для соединений, находящихся в газообразном состоянии¹³. Длины связей в молекуле *о*-терфенила идентичны аналогичным длинам связей в бифениле, тогда как углы между центральным и одним из терминальных колец *о*-терфенила в твердом состоянии заметно отличаются от таковых для бифенила и составляют 42° и 62° соответственно; у молекул соединений в газообразном состоянии оба угла равны 53°. Валентные углы при соответствующих замещенных атомах углерода для соединений в твердом состоянии равны 123.6° и 123.0°, а в газообразном — 122.9°.19,20

На рисунке 2, *а* показана зависимость концентрации *о*-терфенила и продуктов гидрирования от продолжительности реакции. Видно, что эти продукты появляются лишь спустя 4 ч после начала реакции. Такой сдвиг во времени объясняется тем, что стадия инициирования реакции задерживается из-за стерических затруднений в молекуле *о*-терфенила. По мере насыщения водородом действие внутримолекулярных сил между фенильными группами ослабевает, в результате чего гидрирование второго и третьего бензольных колец последовательно ускоряется. Основными промежуточными продуктами при гидрировании *о*-терфенила являются циклогек-



Рис. 2. Зависимость концентрации *о*- (*a*), *n*- (*b*) и *м*-терфенила (*c*) и продуктов гидрирования от продолжительности реакций.

сил-бифенил (E) и дициклогексан-фенилен (G). Образуется немного бициклогексил-бензола (F) и в следовых количествах дифенил-циклогексан (D). В ходе эксперимента 99.5%-ная конверсия *о*-терфенила достигается через 8 ч после начала реакции. Селективность по пергидро-*о*-терфенилу составила 99%.

В *n*-терфениле три бензольных кольца расположены на одной оси, благодаря чему среди остальных изомеров *napa*-изомер наиболее близок по структуре к бифенилу. Углы крутящих колебаний между центральным и терминальным кольцом в молекуле *n*-терфенила в газовой фазе составляют 42° и 43° соответственно, что близко к значению для бифенила и также не приводит к изменению длин связей и валентных углов. В твердом состоянии влияние двух терминальных фенильных групп в *n*-терфениле обусловливает колебания плоскости центрального кольца на $\pm 20^{\circ}$ относительно плоскости молекулярной оси, что отличает рассматриваемую молекулу от бифенила^{13,21}. При этом молекулы *пара-* и *орто-*изомеров терфенила имеют довольно существенные структурные различия.

Из рисунка 2, *b* видно, что характеры кинетических кривых гидрирования *n*-терфенила и *o*-терфенила различны. При гидрировании *n*-терфенила в качестве промежуточных продуктов образуются только циклогексил-бифенил (**E**) и дициклогексанфенилен (**G**). Сравнение наклонов кривых показывает, что скорости гидрирования каждого из колец примерно равны. Продолжительность гидрирования *n*-терфенила заметно меньше, чем в случае *o*-терфенила: 99.5%-ная конверсия *n*-терфенила в равных условиях достигается через 5 ч после начала реакции. Селективность реакции пергидро-*n*терфенила составила 99.6%.

По характеру расположения бензольных колец в молекуле терфенила мета-изомер занимает промежуточное положение между орто- и пара-изомерами. Углы, создаваемые крутящими колебаниями между центральным и терминальными кольцами в газовой фазе в молекуле *м*-терфенила, меньше, чем в *п*-терфениле, и равны 35° и 38° соответственно. Из сопоставления следует, что *м*-терфенил обладает наиболее плоской структурой из трех изомеров¹³. В качестве промежуточных продуктов при гидрировании м-терфенила образуются циклогексил-бифенил (E), дициклогексан-фенилен (G) и в небольшом количестве бициклогексил-бензол (F). Сравнение углов наклонов кривых, описывающих скорость образования продуктов реакции на рисунках 2, а-с показывает, что скорость гидрирования первого кольца у м-терфенила существенно выше, чем у о-терфенила, и ниже, чем у п-терфенила. Когда гидрированию подвергаются второе и третье кольца м-терфенила, скорости реакции снижаются, хотя они и близки к скоростям гидрирования второго и третьего колец *п*-терфенила. Конверсия *м*-терфенила, равная 99.5%, в используемых условиях достигается через 6 ч после начала реакции. Селективность по пергидро-*м*-терфенилу составила 99.9%.

Из сравнения данных рисунков 2, a-c можно сделать вывод, что гидрирование каждого из трех изомеров проходит преимущественно по терминальным бензольным кольцам с образованием сначала циклогексил-бифенила (**E**), а затем дициклогексан-фенилена (**G**). По мере искажения геометрии структуры повышается доступность центральных бензольных колец и наблюдается образование бициклогексилбензола (**F**) и дифенил-циклогексана (**D**). В результате на кривых гидрирования *м*-терфенила и, особенно, *о*-терфенила мы наблюдаем более широкие, чем у *n*-терфенила, пики, соответствующие группам соединений I и II. На основании полученных экспериментальных данных можно составить ряд активности исследованных субстратов в реакции гидрирования, оцениваемый по времени достижения 70%-ной конверсии: бензол < бифенил << *n*-терфенил < *м*-терфенил < *о*-терфенил. В процессе адсорбции гидрируемая молекула энергично взаимодействует с катализатором и при этом изменяется состояние как адсорбируемой молекулы, так и активной поверхности катализатора. На основании DFT-расчетов показано, что энергия адсорбции (ΔE°_{ads} , эВ) бензола на поверхностном атоме Pt(111) в хорошем приближении может быть описана параболическим уравнением²²

 $E^{\circ}_{\rm ads} = -0.90 + 2.23\Delta x^2 + 1.94\Delta y^2 + 0.13\Delta x\Delta y,$

где Δx и Δy — параметры искажений геометрических размеров адсорбируемой молекулы и поверхности металла, которые возникают при взаимодействии. Энергия адсорбции бензола на атоме Pt(III) в оптимальной конформации составляет -0.90 эВ и понижается при искажении геометрии. Для полициклических молекул E°_{ads} является аддитивной величиной, отражающей изменения структуры каждого из входящих в ПАУ бензольных колец и геометрии поверхности. С увеличением числа бензольных колец гидрируемых субстратов возрастает энергия адсорбции, однако в соответствии с приведенной формулой определения E[°]_{ads} возрастание не является линейным, что коррелирует с составленным рядом активности.

Объективной количественной характеристикой, отражающей разницу в активности изомеров терфенила, при гидрировании может служить энтальпия реакции. Так как стехиометрия реакции одинакова для трех изомеров, различия тепловых эффектов в значительной степени определяются стандартными молярными энтальпиями образования исходных изомеров терфенила и отражают структурные различия между изомерами. Из данных таблицы 1 видно, что стандартные молярные энтальпии образования *n*-и *м*-терфенила близки между собой, но заметно отличаются от соответствующей величины, известной для о-терфенила. Сопоставление термодинамических значений и полученных экспериментальных результатов показывает, что энтальпии образования увеличиваются симбатно возрастанию внутримолекулярного взаимодействия между бензольными кольцами в молекулах трех изомеров.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных охарактеризованы направления гидрирования каждого из исследуемых субстратов до их полного насыщения. Исследованы корреляционные зависимости, показывающие влияние структуры в ряду исследуемых молекул на их активность в поглощении водорода. Установлено, что скорость гидрирования снижается при переходе от бензола к терфенилу, а также по мере насыщения исследуемых субстратов водородом. Скорость гидрирования изомеров терфенила убывает от *n*-терфенила к *м*-терфенилу и далее к *о*-терфенилу. Во всех экспериментах в анализируемых пробах отсутствовали продукты крекинга, что, по-видимому, связано с использованием углеродного носителя, на поверхности которого отсутствуют кислотные центры. Наблюдаемая связь активности исследуемых субстратов в реакции гидрирования с их структурой может помочь в разработке эффективного катализатора для реакции гидрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-50-00126).

Список литературы

- J. S. Sung, Y. Choo Ko, T. H. Kim, A. L. Tarasov, O. P. Tkachenko, L. M. Kustov, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33, 2721.
- 2. US Pat. 7,101,530; http://www.patentscope.wipo.int US2004014034.
- А. Н. Каленчук, Д. Н. Сметнева, В. И. Богдан, Л. М. Кустов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 1 [А. N. Kalenchuk, D. N. Smetneva, V. I. Bogdan, L. M. Kustov, *Russ. Chem. Bull.* (*Int. Ed.*), 2015, **64**, 1].
- А. Н. Каленчук, В. И. Богдан, С. Э. Богородский, Л. М. Кустов, Кинетика и катализ, 2016, 57, 213 [А. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, S. E. Bogorodskii, L. M. Kustov, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2016, 57, 219].
- 5. S. Smeds, D. Murzin, T. Salmi, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1998, **63**, 47.
- 6. B. H. Cooper, B. B. L. Donnis, Appl. Catal. A, 1996, 137, 203.
- 7. A. Stanislaus, B. H. Cooper, Catal. Rev.-Sci. Eng., 1994, 36, 75.
- S. Toppinen, T.-K. Rantakyla, T. Salmi, J. Aittamaa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**, 1824.
- Д. Ю. Мурзин, Н. Д. Соколова, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, *Кинетика и катализ*, 1989, **30**, 1352 [D. Murzin, N. Sokolova, N. Kulkova, M. Temkin, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.*), 1989, **30**, 1352].
- 10. L. P. Lindfors, T. Salmi, Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32, 34.
- P. Castano, D. Van Herk, M. T. Kreutzer, J. A. Moulijn, M. Makkee, *Appl. Catal. B: Env.*, 2009, 88, 213.
- А. Н. Каленчук, В. И. Богдан, Л. М. Кустов, *Катализ* в пром-сти, 2014, № 3, 59 [А. N. Kalenchuk, V. I. Bogdan, L. M. Kustov, *Catal. Ind. (Engl. Transl.)*, 2015, 7, 60].
- M. A. V. R. da Silva, L. M. Santos, L. M. S. S. Lima, J. Chem. Thermodynamics, 2008, 40, 375.
- 14. S. Nishimura, Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, John Willey and Sons, New York, 2001, 737 pp.
- А. А. Баландин, Мультиплетная теория катализа, Ч. І. Структурные факторы в катализе, Изд-во МГУ, Москва, 1963.
- 16. Д. Б. Березин, Б. Д. Березин, Курс современной органической химии, Высшая школа, Москва, 1999, 756 с.
- 17. З. В. Звонкова, *Успехи химии*, 1977, **46**, 907 [Z. V. Zvonkova, *Russ. Chem. Rev.*, 1977, **46**, 479].
- G. P. Charbonneau, Y. Delugeard, *Acta. Crystallogr.*, 1976, B32, 1420.
- M. P. Eastwood, T. Chitrat, J. M. Jumper, K. Palmo, A. C. Pant, D. E. Shaw, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 12898.
- 20. G. M. Brown, H. A. Levy, Acta Crystallogr., 1979, B35, 785.
- 21. J. L. Baudour, Y. Delugeard, H. Caileau, Acta Crystallogr., 1976, B32, 150.
- C. Morin, D. Simon, P. Sautet, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 12084.

Поступила в редакцию 21 декабря 2016; после доработки — 6 апреля 2017