

УДК 544.43:544.412.1:546.98:547-302

## СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ PdCl<sub>2</sub>/C

© 2023 г. Т. В. Краснякова<sup>a, b, \*</sup>, Д. В. Никитенко<sup>a</sup>, К. Д. Кобец<sup>a</sup>, И. О. Краснякова<sup>c</sup>, А. С. Гогильчин<sup>a</sup>, А. Л. Бугаев<sup>c</sup>, С. А. Митченко<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт физико-органической химии и углехимии, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283111 Россия

<sup>b</sup>Южно-российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Ростовская обл., Россия 346428

<sup>c</sup>Южный федеральный университет, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, ул. Сладкова, 178/24, Ростов-на-Дону, Россия 344090

\*e-mail: ktv\_ @list.ru

Поступила в редакцию 26.10.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

Продуктами каталитического гидрохлорирования дейтерированного ацетилена в системах с нанесенными на активированный уголь хлоридными комплексами палладия является смесь стереоизомеров винилхлорида, получающихся в результате *син*- и *анти*-присоединения молекулы хлороводорода к тройной связи. Реакция сопровождается изомеризацией первичного *транс*-винилхлорида в его *цис*-стереоизомер, однако характерные времена изомеризации существенно превышают длительность гидрохлорирования ацетилена. Последний факт позволил оценить соотношение продуктов, образующихся исключительно в ходе каталитической реакции, разность эффективных энергий активации маршрутов *син*- и *анти*-присоединения (~21 кДж/моль) и продемонстрировать монотонный рост доли продукта *син*-присоединения с увеличением массовой загрузки  $\omega$  активного металла, достигающий насыщения при  $\omega > 2$  мас. %.

**Ключевые слова:** ацетилен, гидрохлорирование, катализатор PdCl<sub>2</sub>/C, стереоселективность

**DOI:** 10.31857/S045388112303005X, **EDN:** FXSNXV

### ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из современных материалов, получившим широкое коммерческое распространение: среди синтетических полимеров он занимает третье место по потреблению после полиэтилена и полипропилена [1–3]. Уникальное сочетание характеристик – износоустойчивость, механическая прочность, легкость, диэлектрические и теплоизоляционные свойства, устойчивость к коррозии, химическому воздействию, перепадам погоды и температуры, отсутствие токсичности – делают этот пластик незаменимым при производстве комплектующих для нужд строительства [1, 4], медицинских целей [5, 6], изготовления детских игрушек, спортивного инвентаря, упаковочных материалов, потреби-

тельских товаров [5, 7]. Применение ПВХ в различных сферах человеческой жизнедеятельности сопровождается еще и существенной экономической выгодой – он дешевле традиционно используемых материалов и не уступает им в качестве.

Мономером для этого востребованного полимерного материала является винилхлорид (ВХМ), около трети промышленного производства которого осуществляется ацетиленовым способом. В промышленном процессе гидрохлорирования ацетилена в качестве катализатора применяют высокотоксичную сулему, нанесенную на активированный уголь [6, 8], которая в реакционных условиях (~180°C) [8] легко сублимирует, оказывая негативное влияние на биосферу. В связи с этим в мае 2017 г. была ратифицирована Минаматская конвенция по ртути [9], направленная на защиту здоровья человека и окружающей среды от антропогенных выбросов ртути и ее соединений. Согласно пятой статье конвенции, уже существующие промышленные мощности получения ВХМ должны сократить использование ртути на 50%, а вводимые в эксплуатацию производства

**Сокращения:** ПВХ – поливинилхлорид; ВХМ – винилхлорид; *KIE* – кинетический изотопный эффект, *PIE* – продуктовый изотопный эффект; х.ч. – химически чистый; ГЖХ – газо-жидкостная хроматография; ЯМР – ядерный магнитный резонанс; *KCCB* – константа спин-спинового взаимодействия; SACs – single-atom catalysts (изолированные металлокомплексы).

начиная с 2022 г. вообще исключить ее применение. Таким образом, ртутьсодержащие катализаторы в самое ближайшее время требуется вывести из промышленного производства ВХМ. В 2012 г. в Китае были проведены полномасштабные испытания Au(0.1 мас. %)/C (кожухотрубчатый реактор из 790 труб, ~1.6 т катализатора, более 4500 ч непрерывного режима работы), продемонстрировавшего довольно высокие показатели процесса (конверсия ацетилена > 90%, селективность выше 99%) [10], однако такой катализатор до сих пор внедрен не был. Таким образом, на данный момент адекватной замены индустриальному катализатору HgCl<sub>2</sub>/C, способной обеспечить необходимую эффективность процесса гидрохлорирования ацетилена, не предложено. Это стимулирует поиск новых экологически чистых систем, отвечающих принципам зеленой химии и устойчивого развития общества.

Разработка новых каталитических систем невозможна без понимания природы активных центров катализатора и механизмов протекающих при их участии реакций. В современной литературе исследования механизма гетерогенно-каталитического гидрохлорирования ацетилена представлены, в основном, теоретическими методами DFT-моделирования (см., например, [11–17]). Удобным экспериментальным инструментом для изучения этого процесса является использование изотопно меченых реагентов, позволяющее определять стереоселективность реакции и выявлять ее лимитирующую стадию [18]. Так, в модельных системах с механоактивированными солями K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и K<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> (M = Pt, Pd) [19–24] применение изотопных меток H(D)Cl дало возможность обнаружить два отличающихся по величине изотопных эффекта: кинетический (*KIE*) и продуктовый – определенный из соотношения не содержащего дейтерий и монодейтерированного изотопомеров винилхлорида (*PIE*) [23]. Это обстоятельство указывает на разрыв связи H–Cl по крайней мере в двух стадиях каталитического гидрохлорирования ацетилена: лимитирующем хлорметаллировании π-координированного ацетилена и быстром протодеметаллировании образовавшегося σ-хлорвинильного производного соответствующего металла. Кроме того, с использованием дейтерохлорида была определена стереоселективность реакций: в указанных системах получался исключительно продукт *анти*-присоединения атомов хлора и дейтерия к тройной связи ацетилена.

В отличие от систем с массивными механоактивированными катализаторами, для нанесенных на активированный уголь K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> при гидрохлорировании ацетилена в атмосфере HCl/DCl обнаружены продукты как *анти*-, так и *син*-присоединения атомов H(D) и Cl к тройной

связи ацетилена [25]. Подобно механоактивированным хлоридным комплексам платины и палладия для нанесенного Pd также зафиксированы два различных по величине изотопных эффекта – кинетический *KIE* и продуктовый *PIE*, свидетельствующие об участии молекулы хлороводорода в двух стадиях каталитической реакции. В нанесенных палладиевых системах соотношение выходов стереоизомеров *транс*-HDC=CDCl и *цис*-HDC=CDCl было рассчитано [25] в предположении, что величина *PIE* для обоих маршрутов одинакова. Однако изотопные эффекты HCl/DCl способны исказить указанное соотношение, и для получения достоверной информации о стереоселективности реакции необходимо исключить их возможный вклад. Достичь этого можно при использовании в реакции дейтерированного ацетилена C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>. Такой подход мы применили для уточнения стереоселективности каталитического гидрохлорирования ацетилена в системе с нанесенным на активированный уголь катализатором PdCl<sub>2</sub>, что и составило цель настоящей работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Подготовка нанесенных катализаторов и получение исходных субстратов*

В качестве носителя использовали кокосовый активированный уголь. Уголь измельчали в агатовой ступке и выделяли фракцию 0.25–0.1 мм. Полученную фракцию кипятили в концентрированной HCl в течение 5 ч, после чего промывали дистиллированной водой до достижения нейтральной реакции промывных вод, затем сушили 5 ч при температуре 120°C.

Для приготовления нанесенного на активированный уголь катализатора соответствующую навеску PdCl<sub>2</sub> растворяли в 3 мл 3 M HCl. Этим раствором капельно пропитывали 3 г активированного угля при постоянном перемешивании, после чего выдерживали при комнатной температуре 2 ч. Подготовленный таким образом катализатор сушили 15 ч при температуре 120°C.

Хлористый водород получали из прокаленной соли KCl (“х. ч.”) и концентрированной серной кислоты (“х. ч.”), ацетилен – по стандартной методике [26] из карбида кальция и H<sub>2</sub>O, дейтероацетилен – с использованием D<sub>2</sub>O (“Merck”). Вследствие изотопного обмена между D<sub>2</sub>O и парами атмосферной влаги образовывалась смесь изотопомеров ацетилена (C<sub>2</sub>H<sub>2-i</sub>D<sub>i</sub>, i = 0, 1, 2).

### *Изучение кинетики гидрохлорирования ацетилена и изомеризации винилхлорида*

Реакцию осуществляли в замкнутом стеклянном реакторе объемом 9 мл. Навеску катализатора

массой 15 мг помещали в реактор, продували газообразным хлороводородом, после чего герметизировали и через резиновую уплотняющую прокладку шприцем вводили 0.7 мл ацетилена  $C_2H_2$  (или смеси изотопомеров ацетилена  $C_2H_{2-i}D_i$ ) и метан в качестве внутреннего стандарта. Реактор термостатировали в интервале температур 25–170°C.

Расходование ацетилена и накопление винилхлорида контролировали методом ГЖХ с использованием хроматографа ЛХМ-8-МД (Россия) с пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой, заполненной адсорбентом Силахром С-120. Сбор и обработку данных осуществляли при помощи системы МультиХром фирмы “Амперсенд”. Идентификацию ацетилена и винилхлорида проводили по временам удерживания аутентичных веществ. Относительную концентрацию  $\varphi(C_2H_2)$  ацетилена определяли как отношение площадей хроматографических пиков  $C_2H_2$  и внутреннего стандарта (метана).

После полного расходования ацетилена (хроматографический контроль) содержимое газовой фазы реактора переносили током сухого аргона (60 мл) в дейтерохлороформ (1 мл). Содержание изотопомеров винилхлорида определяли ЯМР-спектрометрически. Спектры  $^1H$ -ЯМР регистрировали на приборе AVANCE-II-400 (“Bruker BioSpin GmbH”, Германия) с рабочей частотой 400 МГц. Обработку спектров выполняли при помощи пакета программ TOPSPIN.

Для мониторинга реакции изомеризации *транс*-HDC=CDCl в *цис*-HDC=CDCl получали винилхлорид гидрохлорированием смеси изотопомеров ацетилена при 25°C. После полного расходования  $C_2H_{2-i}D_i$  при 25°C реактор с продуктами помещали в термостат при температуре 100 или 140°C. Через определенные промежутки времени термостатирования содержимое газовой фазы замкнутого реактора током аргона переносили в ЯМР-ампулу с дейтерохлороформом и анализировали ЯМР-спектрометрически.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### Кинетика реакции

Нанесенные на активированный уголь палладийсодержащие катализаторы  $PdCl_2/C$  проявляют каталитическую активность в реакции гидрохлорирования ацетилена газообразным хлороводородом уже при комнатной температуре. Кинетика расходования ацетилена из газовой фазы замкнутого реактора при избытке HCl отвечает кинетическому уравнению первого порядка (рис. 1). Реакция протекает в каталитическом режиме: на одном комплексе палладия реализуется не менее 45 каталитических циклов без заметного снижения активности. Выход винилхлорида в расчете на прореагировавший ацетилен близок к

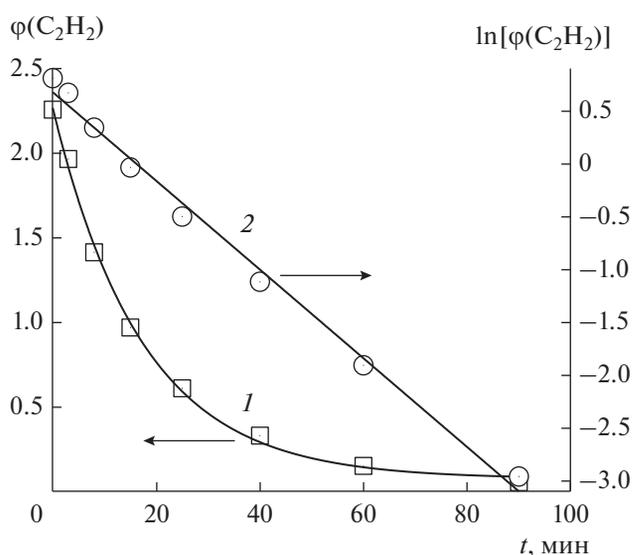


Рис. 1. Типичная кинетика расходования ацетилена (кривая 1 и ее линейная анаморфоза 2) в присутствии  $PdCl_2(1.0 \text{ мас. \%})/C$  при 25°C.

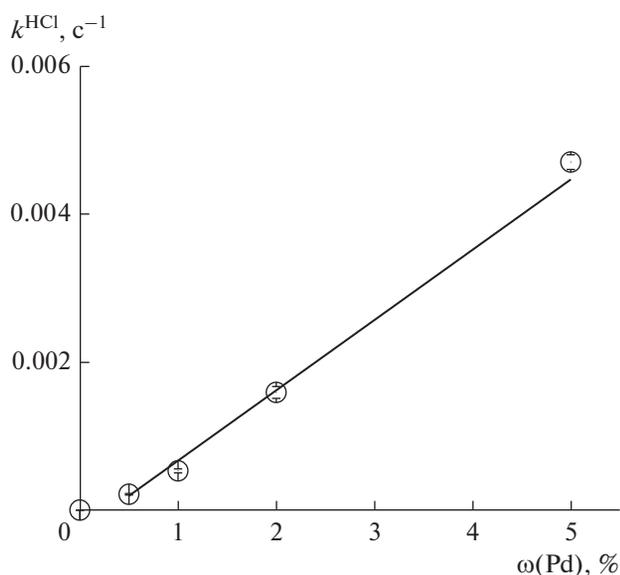
количественному. Скорость расходования ацетилена на активированном угле без активного металла пренебрежимо мала по сравнению с величиной, определенной для нанесенного катализатора при той же температуре, поэтому вкладом катализа углеродным носителем можно пренебречь.

Наблюдаемая константа скорости расходования ацетилена в атмосфере HCl зависит от массовой загрузки активного компонента  $\omega(Pd)$  — с увеличением  $\omega(Pd)$  активность катализатора линейно возрастает (рис. 2).

### Идентификация стереоизомеров продукта

При каталитическом гидрохлорировании изотопной смеси  $C_2H_{2-i}D_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ) образуются шесть изотопомеров винилхлорида (рис. 3), причем имеют место продукты как *транс*-, так и *син*-присоединения HCl к тройной связи алкина.

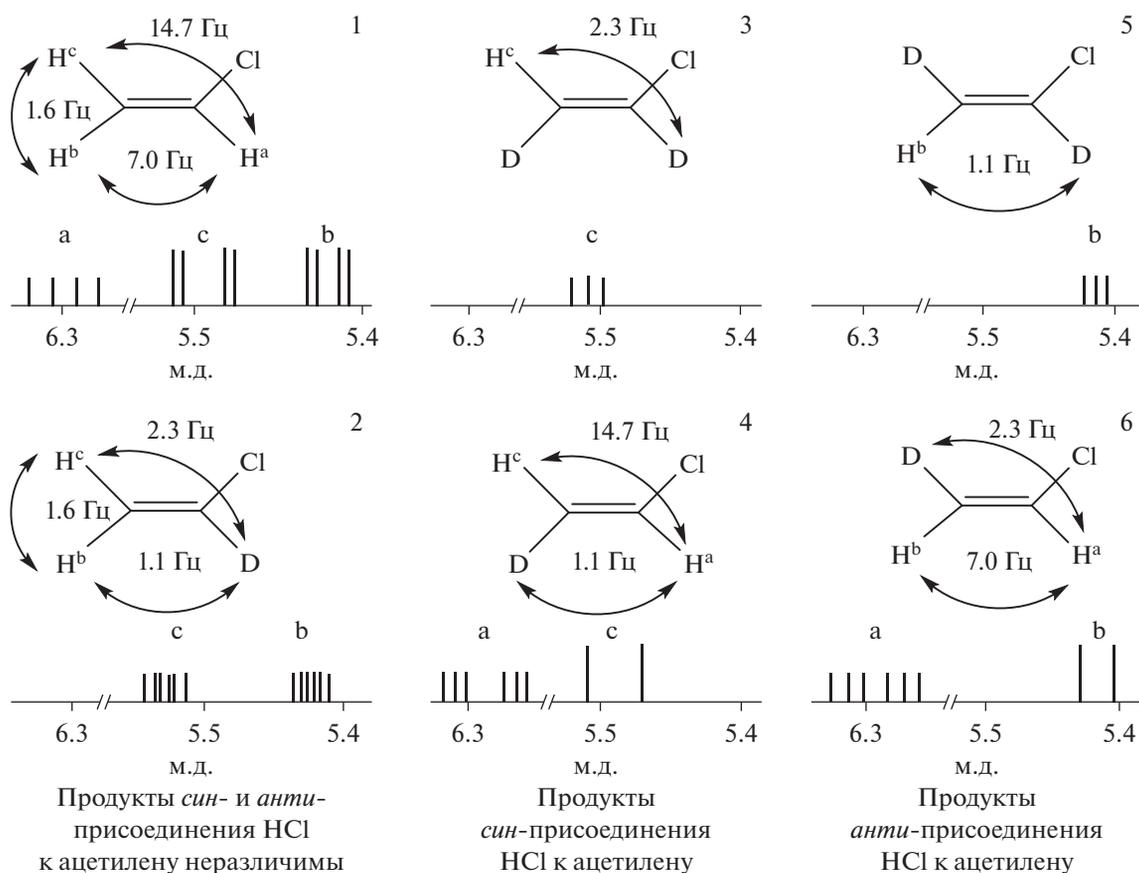
Гомоядерные константы спин-спинового взаимодействия (КССВ), определенные для выделившегося в реакции HCl с  $C_2H_2$  недеитерированного винилхлорида, приведены на рис. 3 под номером 1. Учитывая различие гироманнитных соотношений для ядер водорода и дейтерия ( $\gamma_H/\gamma_D = 6.5$ ), можно предполагать следующий набор КССВ для содержащих дейтерий изотопомеров винилхлорида:  $^3J_{HH}(\text{транс}) = 14.7 \text{ Гц}$ ,  $^3J_{HD}(\text{транс}) = 2.3 \text{ Гц}$ ,  $^3J_{HH}(\text{цис}) = 7 \text{ Гц}$ ,  $^3J_{HD}(\text{цис}) = 1.1 \text{ Гц}$ ,  $^2J_{HH} = 1.6 \text{ Гц}$ . Ожидаемая геминальная КССВ  $^2J_{HD} = 0.24 \text{ Гц}$  слишком мала, чтобы проявляться в спектре. Отметим, что каждое последую-



**Рис. 2.** Зависимость наблюдаемой константы  $k^{\text{HCl}}$  скорости расходования ацетилена от массовой загрузки активного компонента  $\omega(\text{Pd})$  при 25°C.

щее включение дейтерия в продукт вызывает изотопный сдвиг, смещая сигналы протонов в сильное поле.

Указанные значения КССВ позволили промоделировать  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр продуктов реакции хлороводорода со смесью изотопомеров ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_{2-i}\text{D}_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ) (рис. 3) и провести анализ экспериментального  $^1\text{H}$ -ЯМР спектра (рис. 4), который является результатом наложения сигналов протонов шести изотопомеров винилхлорида. Группа слабopольных сигналов в спектре отвечает протону  $\text{H}^a$ , расположенному у атома углерода, связанного с атомом хлора, и представляет собой совокупность сигналов недейтерированного винилхлорида  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$  (рис. 3, изотопомер **1**) и монодейтерированных изотопомеров  $\text{HDC}=\text{CHCl}$  (изотопомеры **4** и **6**), отвечающих продуктам *син*- и *анти*-присоединения  $\text{HCl}$  к  $\text{C}_2\text{HD}$ . Центральная группа является суперпозицией сигналов протона  $\text{H}^c$  в четырех изотопомерах: недейтерированном винилхлориде (изотопомер **1**), продуктах *син*-присоединения  $\text{HCl}$  к  $\text{C}_2\text{D}_2$  (изотопомер **3**) и  $\text{C}_2\text{HD}$  (изотопомер **4**), монодей-



**Рис. 3.** Штрих-диаграмма  $^1\text{H}$ -ЯМР спектра изотопомеров винилхлорида, образующихся в реакции  $\text{C}_2\text{H}_{2-i}\text{D}_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ) с  $\text{HCl}$ . Цифрами обозначены стереоизомеры винилхлорида (см. текст), латинскими буквами – ожидаемое положение в спектре каждого из них сигналов протонов, обозначенных на структурной формуле соответствующими буквами.

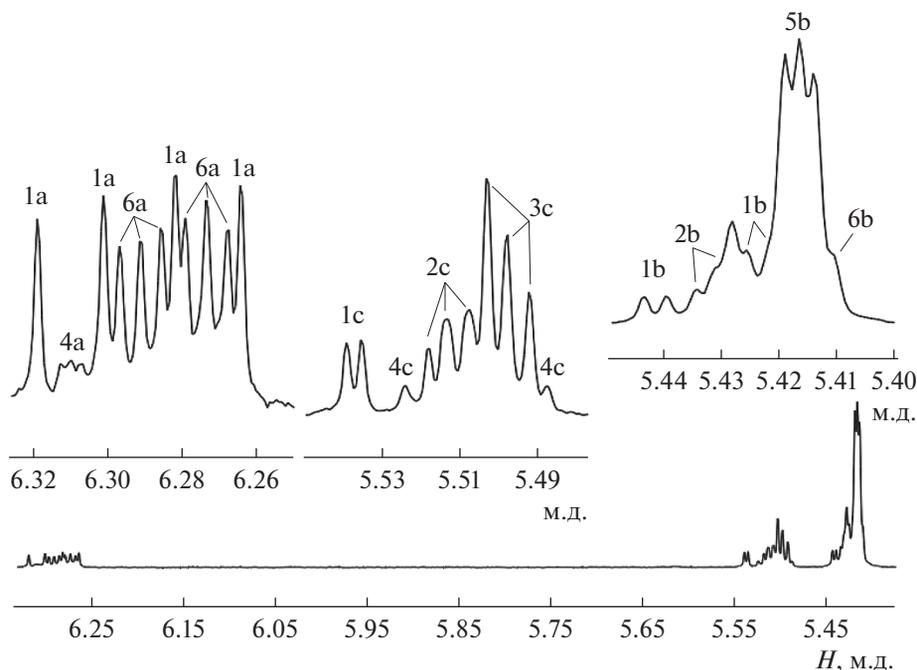


Рис. 4.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр продуктов реакции  $\text{HCl}$  с  $\text{C}_2\text{H}_{2-i}\text{D}_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ).

терированном винилхлориде  $\text{H}_2\text{C}=\text{CDCl}$  (изотопомер **2**), атом дейтерия которого находится в геминальном положении по отношению к атому хлора. Отметим, что в последнем случае продукты присоединения  $\text{HCl}$  к  $\text{C}_2\text{HD}$  по *син*- и *анти*-маршрутам неразличимы. Сильнопольная группа отвечает протонам  $\text{H}^a$ , принадлежащим четырем изотопомерам винилхлорида:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$  (изотопомер **1**),  $\text{H}_2\text{C}=\text{CDCl}$  (изотопомер **2**), продуктам *анти*-присоединения  $\text{HCl}$  к  $\text{C}_2\text{D}_2$  (изотопомер **5**) и  $\text{C}_2\text{HD}$  (изотопомер **6**).

Сравнение интегральных интенсивностей центрального пика триплета **5b** и самого сильнопольного пика триплета **3c** дало возможность оценить долю *цис*- $\text{HDC}=\text{CDCl}$  (**3**) в реакционной смеси (табл. 1).

#### Изомеризация *транс*-винилхлорида

При комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) в реакции  $\text{C}_2\text{D}_2$  с  $\text{HCl}$  выделяется преимущественно *транс*- $\text{HDC}=\text{CDCl}$ , продукт *син*-присоединения образуется лишь в следовых количествах, его доля составляет 3.8% (табл. 1). Однако параллельно с гидрохлорированием ацетилена происходит изомеризация первичного продукта — *транс*- $\text{HDC}=\text{CDCl}$  превращается в *цис*- $\text{HDC}=\text{CDCl}$ . Полученная в реакции гидрохлорирования ацетилена ( $\text{C}_2\text{D}_2$ ) при  $25^\circ\text{C}$  смесь стереоизомеров винилхлорида при продолжительном выдерживании в присутствии  $\text{PdCl}_2/\text{C}$  при той же температуре по-

степенно обогащается *цис*-изомером (табл. 2). В этих условиях характерные времена протекания реакции изомеризации (несколько суток, табл. 2) существенно превышают длительность гидрохлорирования ацетилена — 0.3–3 ч в зависимости от загрузки активного компонента катализатора.

Аналогичная картина наблюдается и при более высоких температурах. В наших условиях ацети-

Таблица 1. Доля продукта *син*-присоединения  $\text{HCl}$  к  $\text{C}_2\text{D}_2$  в зависимости от температуры для разных массовых загрузок  $\omega(\text{Pd})$  активного компонента катализатора

$T, ^\circ\text{C}$	Доля продукта <i>син</i> -присоединения $\text{HCl}$ к $\text{C}_2\text{D}_2$ , %			
	$\omega(\text{Pd})$ , %			
	0.5	1	2	5
25	$3.8 \pm 0.4$	$7.0 \pm 0.7$	$6.7 \pm 0.7$	$4.8 \pm 0.5$
100	$14.0 \pm 1.4$	$19.0 \pm 2.0$	$24.0 \pm 2.4$	$24.0 \pm 2.4$
140	$33.0 \pm 3.3$	—	—	$40.0 \pm 4.0$
170	$35.0 \pm 4.0$	$39.0 \pm 4.0$	—	$46.0 \pm 5.0$

Прочерки в ячейках таблиц означают отсутствие соответствующих экспериментальных данных.

**Таблица 2.** Доля продукта *син*-присоединения HCl к C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> при температуре 25°C в зависимости от времени изомеризации для разных массовых загрузок ω(Pd) активного компонента катализатора

t, ч	Доля продукта <i>син</i> -присоединения HCl к C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> , %	
	ω(Pd), %	
	0.5	5
2.5	–	4.2 ± 1.3
5	3.8 ± 2.9	–
50	–	43.9 ± 1.4
75	10.7 ± 3.6	–

Прочерки в ячейках таблиц означают отсутствие соответствующих экспериментальных данных.

лен практически полностью расходовался за 2–3 мин при 100°C и менее чем за минуту при 140°C, тогда как изомеризация происходила много медленнее (рис. 5). Так, в смеси продуктов, полученных гидрохлорированием ацетилена при 25°C, после их экспозиции над катализатором при 100°C в течение 15 мин (времени, существенно превышающего продолжительность реакции гидрохлорирования ацетилена при этой температуре) доля *цис*-HDC=CDCl увеличилась до 11%, а по истечении 25 мин – до 15% (рис. 5а). Из линейной зависимости стереоселективности по *цис*-винилхлориду от времени изомеризации можно оценить количество этого стереоизомера, накопившееся за 3 мин контакта исходной смеси с катализатором, которое составило около 1%. В реакции гидрохлорирования ацетилена при 100°C за это время образуется 14% продукта *син*-присоединения (табл. 1).

При термостатировании продуктов реакции гидрохлорирования ацетилена, полученных с использованием PdCl<sub>2</sub>/C с максимальной в нашей работе массовой загрузкой палладия (5 мас. %) при более высокой температуре (140°C), в результате изомеризации примерно за 40 мин образуется почти эквимолярная смесь *транс*- и *цис*-HDC=CDCl (рис. 5б).

Таким образом, в исследованном интервале температур изомеризация первичного продукта *анти*-присоединения протекает значительно медленнее гидрохлорирования ацетилена, поэтому вкладом процесса изомеризации *транс*-HDC=CDCl в *цис*-HDC=CDCl за время реакции можно пренебречь. Это обстоятельство позволило нам определить стереоселективность реакции гидрохлори-

рования ацетилена, не искаженную последующей изомеризацией первичных стереоизомеров.

### Стереоселективность гидрохлорирования ацетилена

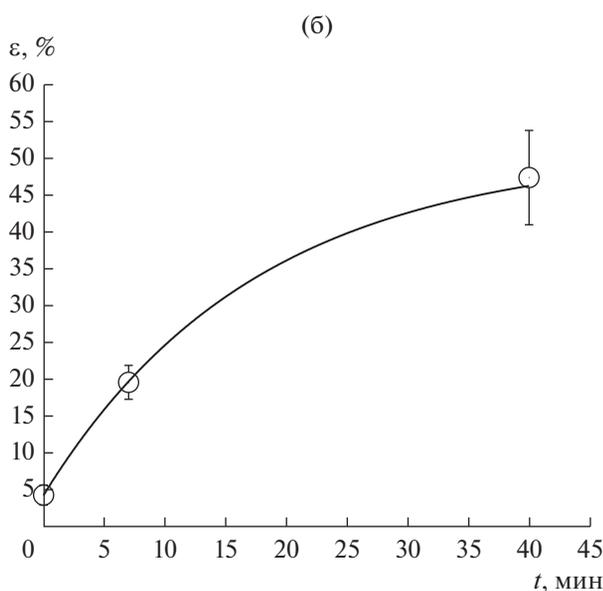
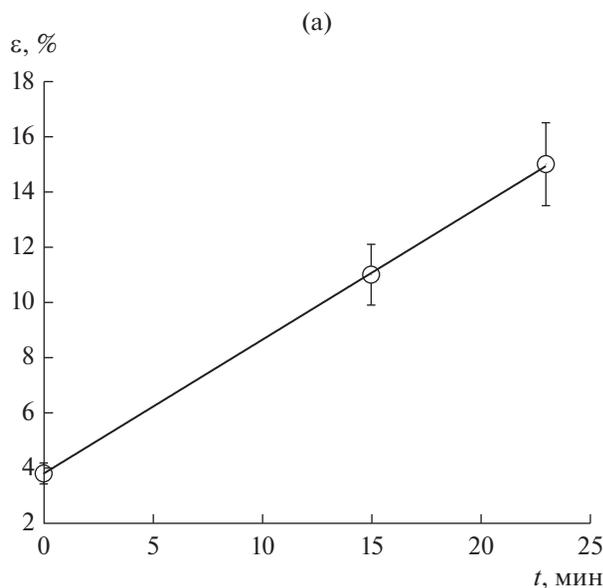
Для исключения искажений результатов при оценке стереоселективности реакции анализ смеси изотопомеров продукта каталитического гидрохлорирования ацетилена проводили по истечении 5–6 периодов полупревращения ацетилена. Стереоселективность по продукту *син*-присоединения зависит от массовой загрузки активного компонента катализатора (рис. 6), монотонно возрастая с увеличением последней. Начиная с ω(Pd) ≈ 2% доля *цис*-HDC=CDCl, образующегося при гидрохлорировании ацетилена, практически не меняется.

С повышением температуры доля продукта *цис*-HDC=CDCl в смеси изотопомеров продукта растет (табл. 1). Температурная зависимость соотношения продуктов *син*- и *анти*-присоединения (рис. 7) позволила определить разницу в эффективных энергиях активации  $\Delta E = E_s - E_a$  этих маршрутов, которая для катализаторов с массовой загрузкой 0.5 и 5% совпадает в пределах экспериментальных ошибок – 20.7 ± 2.3 и 21.9 ± 1.0 кДж/моль соответственно.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

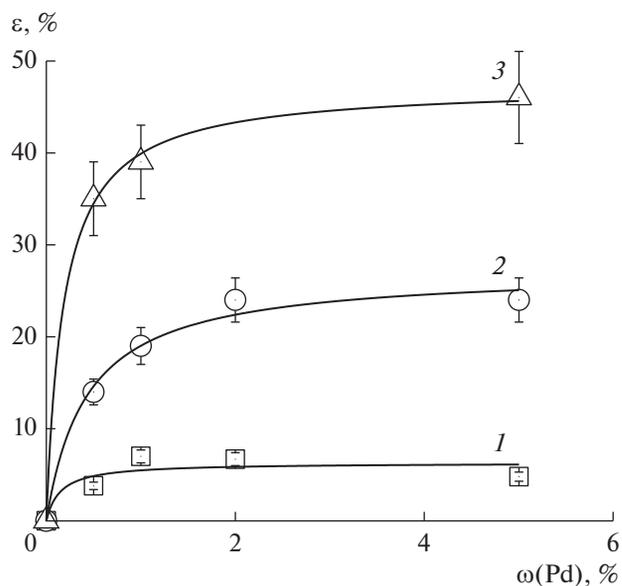
Существенное различие в характерных временах гидрохлорирования ацетилена и изомеризации первичного *транс*-HDC=CDCl позволило разделить вклады собственно реакции гидрохлорирования (кинетический контроль) и последующей изомеризации первичных стереоизомеров (термодинамический контроль), а также установить, что *син*-стереоизомер образуется преимущественно путем присоединения HCl к тройной C≡C-связи ацетилена, а не вследствие конкурирующего с гидрохлорированием ацетилена процесса изомеризации. Значительное увеличение доли продукта *син*-присоединения с ростом температуры означает, что энергия активации этого пути выше, чем маршрута *анти*-присоединения. Действительно, оцененная из аррениусовской зависимости соотношения селективностей образования *син*- и *анти*-продуктов разница в эффективных энергиях активации этих маршрутов составляет примерно 21 кДж/моль. Отметим, что ранее [25] мы не учитывали возможность изомеризации винилхлорида, поэтому результаты оценки стереоселективности реакции гидрохлорирования ацетилена в указанной работе могли быть искажены вторичными процессами изомеризации.

Параллельное протекание реакции по двум маршрутам с появлением продуктов *анти*- и *син*-



**Рис. 5.** Изменение доли  $\epsilon$  продукта *син*-присоединения с течением времени в результате изомеризации первичного *транс*-HDC=CDCl при: а – 100°C в присутствии PdCl<sub>2</sub>(0.5 мас. %)/C; б – 140°C в присутствии PdCl<sub>2</sub>(5 мас. %)/C.

присоединения HCl к C≡C-связи ацетилена предполагает наличие на поверхности катализатора как минимум двух различных каталитически активных состояний: *транс*- и *цис*-винилхлорид формируются на разных активных центрах. В рассмотренных ранее [22, 27, 28] системах с массивными механоактивированными солями K<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> (M = Pt, Pd) продукт *анти*-присоединения (единственный стереоизомер) образовывался при участии двух соседних в кристаллической решетке комплексов металла. Можно полагать,



**Рис. 6.** Зависимость доли  $\epsilon$  продукта *син*-присоединения, полученного в ходе гидрохлорирования ацетилена C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> при разных температурах, от массовой загрузки  $\omega$ (Pd) активного компонента: 1 – 25, 2 – 100 и 3 – 170°C.

что в присутствии PdCl<sub>2</sub>, нанесенного на активированный уголь, *транс*-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl получается согласно стадийному механизму, подобному рассмотренному для механоактивированных систем, и каталитически активными состояниями здесь также являются пары топологически связанных хлоридных комплексов Pd на поверхности наночастиц PdCl<sub>2</sub>. В качестве активных центров образования *цис*-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl могут выступать изолированные металлокомплексы палладия (single-atom catalysts, SACs) [29, 30]. Здесь возможны два реакционных пути, отличающиеся источником Cl в конечном продукте. Если атом хлора берется из координационной сферы металлокомплекса, то реакция может протекать через четырехчленное переходное состояние 1 (схема 1) [25]. Мы не рассматриваем возможность гипотетического переходного состояния 2 (схема 1) [30, 31], поскольку экспериментальные данные о координации молекулы хлороводорода к металлокомплексу отсутствуют. При включении в винилхлорид атома хлора из внешней сферы его источником является молекула хлороводорода [32–34], поскольку иные "внешние" хлорид-ионы в количестве, достаточном для протекания каталитического процесса, в системе отсутствуют, и процесс может осуществляться через шестичленное переходное состояние 3 (схема 1).

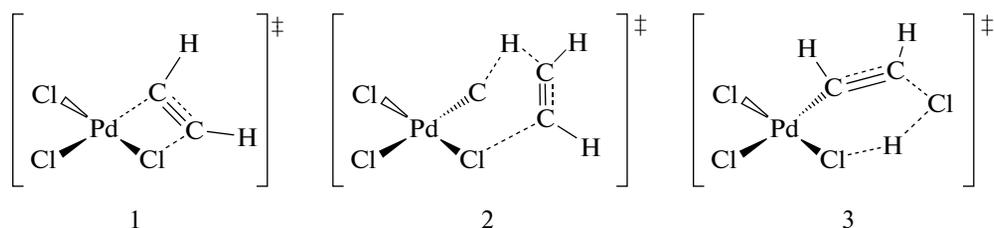


Схема 1. Возможные структуры переходного состояния образования *цис*- $C_2H_3Cl$ .

Предположение о распределении активного компонента катализатора в различные формы — наночастицы и субнаноразмерные кластеры или изолированные металлокомплексы — согласуется с представлениями о состоянии нанесенных на активированный уголь хлоридных комплексов  $Pd^{II}$  [29, 35–40].

При содержании в составе катализатора более 2% активного компонента селективность по *син*-продукту практически перестает меняться. Это может свидетельствовать о насыщении поверхности катализатора активными центрами, отвечающими за маршрут формирования *цис*- $HDC=CDCl$ . В качестве таких каталитически активных состояний могут выступать изолированные металлокомплексы дихлорида палладия, стабилизированные на поверхности носителя атомами азота, всегда присутствующими в активированном угле, и количество мест хемосорбции SACs азотом, начиная с  $\omega(Pd) = 2\%$ , оказывается исчерпанным. Отметим, что наличие азота в составе нанесенных палладиевых катализаторов способствует распределению комплексов металла именно в изолиро-

ванные состояния (SACs), а не кластеры или наночастицы [29].

Тем не менее, активность  $PdCl_2/C$  по суммарному образованию обоих изотопомеров винилхлорида возрастает с увеличением доли активного компонента в составе катализатора даже при достижении  $\omega(Pd) = 2\%$ . Поскольку при дальнейшем повышении содержания активного металла формирования SACs на поверхности не происходит, можно полагать, что растет поверхностная концентрация наночастиц  $PdCl_2$ , обеспечивающих образование продукта *анти*-присоединения.

Вместе с увеличением процентного содержания палладия возрастает и поверхностная концентрация активных центров изомеризации винилхлорида, что обеспечивает повышение выхода *цис*- $C_2H_3Cl$  вследствие трансформации первичного *транс*- $C_2H_3Cl$ . Такая гипотеза согласуется с результатами эксперимента по изомеризации винилхлорида при  $25^\circ C$  для катализаторов с разными массовыми загрузками активного компонента: за двое суток контакта смеси стереоизомеров продуктов реакции гидрохлорирования ацетилена в системе  $PdCl_2(5 \text{ мас. \%})/C$  доля *цис*- $C_2H_3Cl$  увеличивается примерно на порядок, тогда как при более длительном их выдерживании (трое суток) над  $PdCl_2(0.5 \text{ мас. \%})/C$  — не более, чем вдвое (табл. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При катализе гидрохлорирования ацетилена в системе с нанесенными на активированный уголь хлоридными комплексами палладия с повышением массовой загрузки Pd в диапазоне от 0.5 до 5% активность катализатора линейно растет. Использование изотопно-меченого ацетилена в каталитическом гидрохлорировании на нанесенном на активированный уголь  $PdCl_2$  показало, что:

- образование продукта реакции осуществляется по двум маршрутам — путем *син*- и *анти*-присоединения молекулы  $HCl$  к тройной связи;

- стереоселективность по *цис*-винилхлориду монотонно увеличивается как с ростом содержания активного металла в составе катализатора, так и по мере повышения температуры;

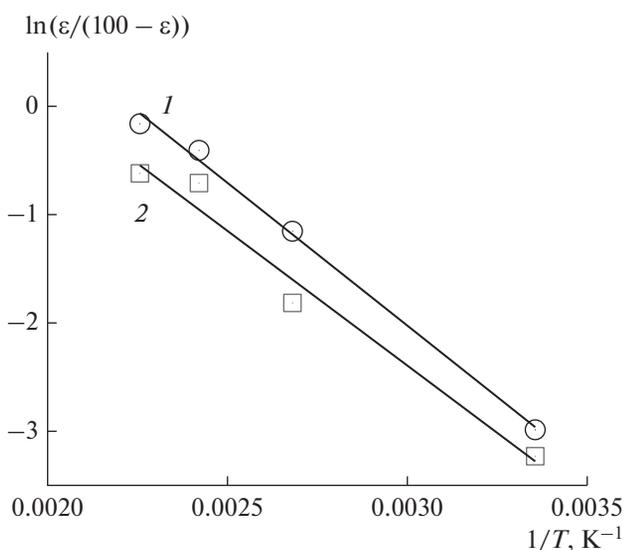


Рис. 7. Температурная зависимость соотношения продуктов *син*- и *анти*-присоединения  $\epsilon/(100 - \epsilon)$ , полученных гидрохлорированием ацетилена  $C_2D_2$  на  $PdCl_2(5 \text{ мас. \%})/C$  (1) и  $PdCl_2(0.5 \text{ мас. \%})/C$  (2).

– эффективная энергия активации маршрута *син*-присоединения примерно на 21 кДж/моль превышает барьер *анти*-присоединения;

– реакция сопровождается изомеризацией первичного *транс*-винилхлорида в его *цис*-стереоизомер, однако характерные времена процесса изомеризации существенно больше, чем для протекания каталитической реакции.

Установление природы активных центров нанесенного катализатора PdCl<sub>2</sub>/C является предметом наших дальнейших исследований.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета (“Приоритет 2030”).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Meng X., Ding Q., Wang Q., Duan L. // Energy Environ. Focus. 2014. V. 3. № 1. P. 37.
- Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 683.
- Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 63.
- Zhong J., Xu Y., Liu Z. // Green Chem. 2018. V. 20. № 11. P. 2412.
- Ciacci L., Passarini F., Vassura I. // Resour. Conserv. Recycl. 2017. V. 123. P. 108.
- Davies C.J., Miedzjak P.J., Brett G.L., Hutchings G.J. // Chin. J. Catal. 2016. V. 37. № 10. P. 1600.
- Voronin V.V., Ledovskaya M.S., Bogachenkov A.S., Rodygin K.S., Ananikov V.P. // Molecules. 2018. V. 23. № 10. P. 2442.
- Тёмкин О.Н., Шестаков Т.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: химия, механизмы реакций и технология. Москва: Химия, 1991. 429 с.
- Minamata Convention on Mercury. url: <http://www.mercuryconvention.org/>
- Johnston P., Carthey N., Hutchings G.J. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 46. P. 14548.
- Wang X., Fan D., Lan G., Cheng Z., Sun X., Qiu Y., Han W., Tang H., Liu H., Zhu Y., Hu X., Li Y. // Inorg. Chem. Front. 2022. V. 9. № 3. P. 458.
- Kaiser S.K., Fako E., Manzocchi G., Krumeich F., Hauert R., Clark A.H., Safonova O.V., López N., Pérez-Ramírez J. // Nat. Catal. 2020 V. 3. P. 376.
- Song L., Liu L., Zhu M., Dai B. // Chin. J. Chem. Eng. 2022. V. 45. P. 32.
- Kaiser S.K., Lin R., Mitchell S., Fako E., Krumeich F., Hauert R., Safonova O.V., Kondratenko V.A., Kondratenko E.V., Collins S.M., Midgley P.A., López N., Pérez-Ramírez J. // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 2. P. 359.
- Shang Y., Duan X., Wang S., Yue Q., Gao B., Xu X. // Chin. Chem. Lett. 2022. V. 33. № 2. P. 663.
- Li F., Zhang H., Zhang M., Li L., Yao L., Peng W., Zhang J. // ACS Sust. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 1. P. 194.
- Jia Y., Nian Y., Zhang J., Han Y. // Mol. Catal. 2021. V. 513. 111826.
- Melander L., Saunders W.H. Reaction Rates of Isotopic Molecules. New York: J. Wiley, 1980. 391 p.
- Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2008. Т. 44. № 5. С. 306.
- Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 5. С. 764.
- Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2010. Т. 46. № 1. С. 32.
- Krasnyakova T.V., Zhikharev I.V., Mitchenko R.S., Burkhovetski V.I., Korduban A.M., Kryshchuk T.V., Mitchenko S.A. // J. Catal. 2012. V. 288. P. 33.
- Митченко С.А., Краснякова Т.В. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 6. С. 741.
- Mitchenko S.A., Khomutov E.V., Shubin A.A., Shul'ga Y.M. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 212. P. 345.
- Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Хомутова Е.В., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 551.
- Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. Москва: Госхимиздат, 1963. 362 с.
- Митченко Р.С., Шубин А.А., Краснякова Т.В. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2006. Т. 42. № 5. С. 306.
- Mitchenko S.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko R.S., Korduban A.N. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 275. № 1–2. P. 101.
- He H., Zhao J., Li X. J., Wang B., Yue Y., Sheng G., Wang Q., Yu L., Hu Z.T., Li X. // RSC Adv. 2019. V. 9. № 37. P. 21557.
- Wang B., Yue Y., Jin C., Lu J., Wang S., Yu L., Guo L., Li R., Hu Z.T., Pan Z., Zhao J., Li X. // Appl. Catal. B: Env. 2020. V. 272. 118944.
- Wang L., Shen B., Zhao J., Bi X. // Can. J. Chem. Eng. 2017. V. 95. № 6. P. 1069.
- Zhang J., He Z., Lib W., Han Y. // RSC Adv. 2012. № 2. P. 4814.
- Митченко С.А. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2007. Т. 43. № 4. С. 199.

34. Conte M., Carley A.F., Heiren C., Willock D.J., Johnston P., Herzing A.A., Kiely C.J., Hutchings G.J. // *J. Catal.* 2007. V. 250. P. 231.
35. Simonov P.A., Filimonova S.V., Kryukova G.N., Moroz E.M., Likholobov V.A., Kuretzky T., Boehm H.P. // *Carbon*. 1999. V. 37. № 4. P. 591.
36. Simonov P.A., Moroz E.M., Chuvilin A.L., Kolo-miichuk V.N., Boronin A.I., Likholobov V.A. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. V. 91. P. 977.
37. Moroz E.M., Simonov P.A., Bogdanov S.V., Chuvilin A.L. // *Mater. Sci. Forum.* 2000. V. 321–324. P. 1074.
38. Ryndin Y.A., Alekseev O.S., Simonov P.A., Likholobov V.A. // *J. Mol. Catal.* 1989. V. 55. № 1. P. 109.
39. Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А. // *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41. № 2. С. 281.
40. Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P., Moroz E.M., Boronin A.I., Chuvilin A.L., Likholobov V.A. // *Carbon*. 1997. V. 35. № 1. P. 73.

## Stereoselectivity of Acetylene Hydrochlorination over Supported PdCl<sub>2</sub>/C Catalysts

T. V. Krasnyakova<sup>1, 2, \*</sup>, D. V. Nikitenko<sup>1</sup>, K. D. Kobets<sup>1</sup>, I. O. Krasniakova<sup>3</sup>,  
A. S. Gogilchin<sup>1</sup>, A. L. Bugaev<sup>3</sup>, and S. A. Mitchenko<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, 70 R Luxembourg Str., Donetsk, 283111 Russia

<sup>2</sup>Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 132 Prosveshcheniya Str., Novocherkassk, 346428, Russia

<sup>3</sup>The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, 178/24 Sladkova Str., Rostov-on-Don, 344090, Russia

\*e-mail: ktv\_@list.ru

The products of catalytic hydrochlorination of acetylene-D<sub>2</sub> over palladium chloride complexes supported on activated carbon are a mixture of vinyl chloride stereoisomers resulting from *syn*- and *anti*-addition of the hydrogen chloride molecule to the triple bond. The reaction is accompanied by isomerization of primary *trans*-vinyl chloride into its *cis*-stereoisomer, but the characteristic isomerization times exceed significantly the duration of acetylene hydrochlorination. This fact allowed us to estimate the portion of products formed exclusively during the catalytic reaction, the difference in the effective activation energies of the *syn*- and *anti*-addition routes (~21 kJ/mol), and to demonstrate a monotonic increase in the part of the *syn*-addition product with increasing mass loading  $\omega$  of the active metal, reaching saturation at  $\omega > 2$  wt %.

**Keywords:** acetylene, hydrochlorination, PdCl<sub>2</sub>/C catalyst, stereoselectivity