

ВЛИЯНИЕ ОСНОВАНИЙ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТ-АЗОТ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА МЕТАНОЛОМ

© Т. В. Астракова^{1,2}, А. Н. Чернов¹, В. И. Соболев¹, К. Ю. Колтунов^{1,2*}

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

* E-mail: koltunov@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 14 сентября 2018 г.

После доработки 23 октября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

*Изучены особенности протекания низкотемпературной (60°C) реакции окислительной этерификации бензилового спирта метанолом на кобальт-азот-углеродном гетерогенном катализаторе, полученном карбонизацией металлоорганической каркасной структуры ZIF-67. Установлен оптимальный температурный режим пиролиза для приготовления высокоактивных образцов катализатора. Исследовано влияние оснований, таких как K_2CO_3 , Na_2CO_3 , триэтиламин, *n*-диметиламинопиридин, а также других добавок на скорость и селективность каталитической реакции. Показано, что этерификация протекает через промежуточное образование бензальдегида, который в присутствии основания быстро превращается в метилбензоат.*

Ключевые слова: аэробное окисление, гетерогенный катализ, кобальт-азот-углеродные композиты, окислительная этерификация.

DOI: 10.1134/S0044461819020191

Недавно было обнаружено, что наноразмерные кластеры железа и кобальта, встроенные в графитоподобные азот-углеродные структуры, проявляют исключительно высокую каталитическую активность и устойчивость к дезактивации в ряде реакций жидкофазного селективного окисления молекулярным кислородом [1, 2]. В частности, окислительная этерификация бензилового спирта метанолом на кобальт-азот-углеродных композитах (Co-N@C) приводит к получению метилбензоата с количественным выходом уже через несколько часов реакции при температуре 60°C и атмосферном давлении [2], что свидетельствует о сопоставимой каталитической активности Co-N@C и «эталонных» в таких реакциях золотосодержащих систем [3]. Неудивительно, что

композиты Co-N@C вызвали значительный практический интерес и стали активно применяться в новых «зеленых» технологиях и процессах тонкой органической химии [4–15].

Наиболее активные катализаторы Co-N@C получают нанесением на углеродный носитель (сажа или углеродные нанотрубки) комплекса Co(II) с 1,10-фенантролином с последующим пиролизом полученного материала при температуре от 700 до 900°C в инертной атмосфере. Другой достаточно технологичный способ синтеза Co-N@C — карбонизация кобальт-азотсодержащих металлоорганических каркасных структур (MOF), таких как ZIF-67 [4]. При этом разброс «оптимальной» температуры карбонизации ZIF-67 варьируется у разных авторов в еще большей

степени — от 600 до 900°C. Независимо от способа приготовления катализаторы Co-N@C содержат в своем составе кобальт в степени окисления 0, +2 и +3 и характеризуются наличием сходных кристаллических структур, относимых к металлическим и оксидным частицам кобальта [1, 2, 4–15].

Считают, что активными каталитическими центрами Co-N@C являются наночастицы смешанного оксида кобальта — Co_3O_4 , которые встроены в графитоподобный каркас с азотсодержащими гетероциклическими фрагментами [2]. Согласно другой точке зрения, активные центры представляют собой атомно- и субнаноразмерные частицы кобальта, образующие хелатные комплексы с пиридиноподобными вакансиями N-допированного графена [8].

Катализаторы Co-N@C активны при атмосферном давлении кислорода в интервале температур 25–120°C. В качестве растворителя используют метанол (иногда как реагент), ацетонитрил, воду, хлороформ, линейные алканы, толуол и ДМФА. В качестве сокатализатора применяют неорганическое основание — K_2CO_3 или K_3PO_4 в количестве 0.2–1.0 мольного эквивалента относительно окисляемого субстрата. Роль оснований в литературе не обсуждается, а количественные закономерности, связанные с их применением, до сих пор не были исследованы.

С учетом высокого прикладного потенциала композитов Co-N@C в качестве новых эффективных катализаторов аэробного окисления нами были изучены некоторые практические аспекты их синтеза и применения. В данной работе представлены результаты исследования оптимального температурного режима карбонизации MOF ZIF-67 при получении активных образцов катализатора. Кроме того, изучен промотирующий эффект ряда минеральных и органических оснований в модельной реакции окислительной этерификации бензилового спирта метанолом.

Экспериментальная часть

ZIF-67 в виде мелкокристаллического порошка сине-фиолетового цвета был получен реакцией 2-метилимидазола (97%, Alfa Aesar) с гексагидратом нитрата кобальта(II) (extra pure, SLR, Fisher Chemical) согласно методике [4]. С целью получения серии катализаторов с разными температурами карбонизации навески, указанные в статье [4], были увеличены в 10 раз. В раствор 2-метилимидазола (55.0 г, 0.67 моль) в 200 мл дистиллированной воды внесли раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.5 г, 0.016 моль) в 30 мл дистиллированной воды. Полученную смесь пере-

мешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, после чего выдерживали еще 12 ч для созревания кристаллов. Прозрачный раствор над осадком удаляли декантацией. Сине-фиолетовый осадок ZIF-67 дважды попеременно промывали водой и метанолом, высушивали на воздухе, затем в вакууме (10 мм рт. ст.) при температуре 100°C в течение 5 ч. Образец Co-N@C-850 в виде однородного черного порошка, обладающего парамагнитными свойствами, был получен карбонизацией ZIF-67 при температуре $850 \pm 10^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$) в токе аргона в течение 2 ч. Катализатор охлаждали до комнатной температуры в токе аргона и хранили на воздухе. Карбонизация ZIF-67 при температуре 900°C практически не меняла, а при температурах 750, 800 и 950°C — заметно снижала (на 10–30%) каталитическую активность соответствующих образцов. Масса полученных образцов катализатора во всех случаях составляла 33–37% от массы ZIF-67, подвергнутого карбонизации.

Рентгенофазовый анализ был выполнен на приборе Siemens D500 с $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучением и фокусирующей геометрией θ – 2θ . Прибор оснащен графитовым монохроматором на отраженном пучке, что позволяет снизить вклад флуоресценции от кобальта на медном излучении. Для детектирования сигнала использовался сцинтилляционный детектор. Съемка проведена в сканирующем режиме в интервале углов $2\theta = 10$ – 70° , шаг 0.05, время накопления в точке 3 с. Анализ проведен при помощи входящего в аппаратурно-вычислительный комплекс пакета программ EVA (Bruker). Для интерпретации рентгенограмм использовалась база данных International Center for Diffraction Data (ICDD PDF-2).

Содержание кобальта определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре ARL Perform'X, расчеты проводили с использованием программного продукта UniQuant компании Thermo Scientific.

Параметры пористой структуры определяли по изотермам адсорбции N_2 при 77 К на установке ASAP-2400 фирмы Micromeritics (США) после дегазации образцов при 150°C до остаточного давления 30 мТорр (4 Па). Расчеты суммарной доступной поверхности методом БЭТ $A_{\text{БЭТ}}$, суммарного объема пор V_{Σ} с эффективными размерами до 100–200 нм (по величине адсорбции при относительном давлении азота ~ 0.99), объема микропор V_{μ} и поверхности мезопор A_m , остающихся после заполнения микропор, проводили по стандартной программе прибора.

Согласно типичной методике каталитические реакции проводили в заполненной кислородом 10 мл

колбе Шленка, соединенной с резиновой камерой, наполненной кислородом (1 атм). Колбу предварительно загружали Co-N@C-850 (0.040 г, 0.21 ммоль Co), метанолом (4 мл), бензиловым спиртом (0.25 г, 2.30 ммоль) и тестируемым основанием (0.27 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при 60°C (температура термостатированной масляной бани). Продукты реакции количественно определяли и идентифицировали методом ГЖХ (ПВД) на хроматографе ЛХМ-8МД, оборудованном металлической колонкой 0.03 × 1.2 м с сорбентом HayeSep Q (Chrompack, США).

Обсуждение результатов

По данным рентгеновской дифрактометрии катализатор Co-N@C-850 содержит кристаллические формы кобальта в степени окисления 0, +2 и +3 (рис. 1). На рентгенограмме образца присутствует широкий пик при $2\theta = 25.5\text{--}26^\circ$, который относится к рассеянию от аморфного углерода, образованного в результате карбонизации металлоорганической каркасной структуры. Помимо этого в составе образца обнаружен металлический кобальт кубической модификации, а также оксиды кобальта CoO и Co₃O₄. Измеренные характеристики полностью соответствуют данным работы [4].

Удельная поверхность образца (по методу БЭТ) составила 174 м²·г⁻¹, удельная поверхность мезопор — 108 м²·г⁻¹. Содержание кобальта в образце

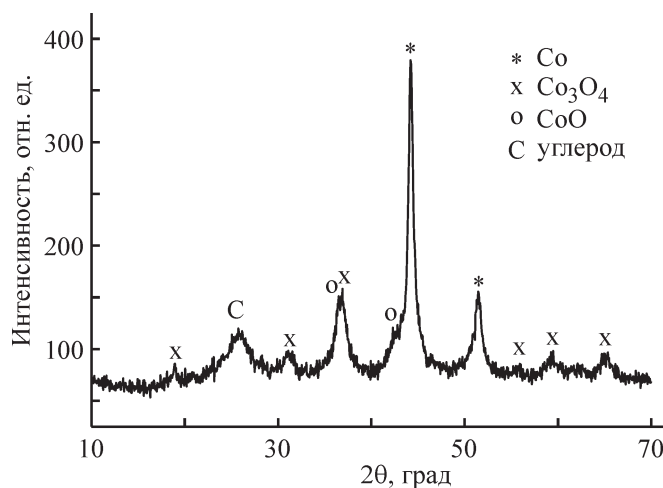


Рис. 1. Рентгенограмма и фазовый состав образца Co-N@C-850.

Co-N@C-850 составило 31%, что также согласуется с литературными данными и определяет высокие магнитные свойства катализатора [4].

На рис. 2 отражено влияние ряда оснований на конверсию бензилового спирта и селективность реакции по бензальдегиду и метилбензоату. Из диаграмм, представленных на рис. 2, следует, что наиболее сильными промоторами реакции являются K₂CO₃ и в меньшей степени Na₂CO₃. Пониженное каталитическое действие Na₂CO₃ можно объяснить его неполной растворимостью в реакционной смеси [16], тогда как K₂CO₃ полностью растворим в условиях

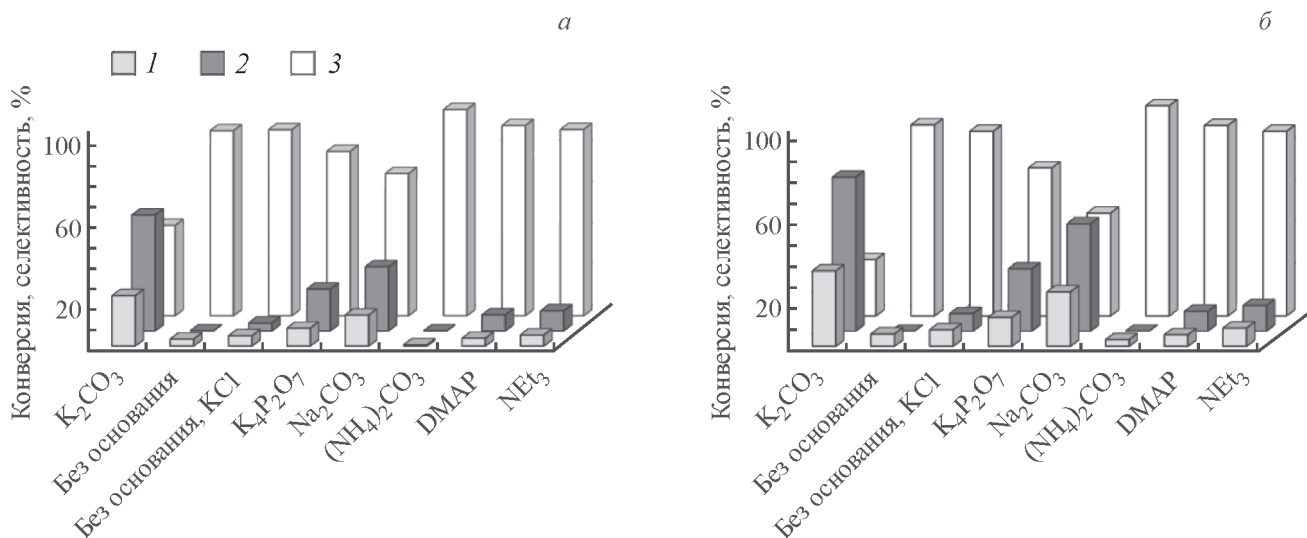
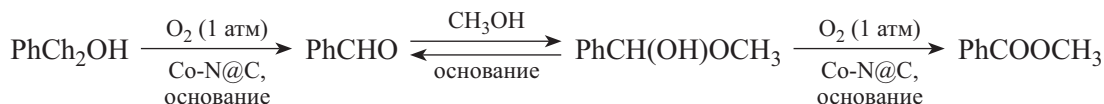


Рис. 2. Влияние оснований на окислительную этерификацию бензилового спирта метанолом на катализаторе Co-N@C-850 через 2 (а) и через 4 ч (б).

Условия реакции: $T = 60^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 1$ атм, молярное соотношение Co:BnOH:MeOH:основание = 1:11:470:1.3.

1 — конверсия бензилового спирта, 2 — селективность по метилбензоату, 3 — селективность по бензальдегиду.

Предполагаемая схема последовательности стадий в окислительной этерификации бензилового спирта



реакции [17]. Однако растворимость данных карбонатов в метаноле, возможно, не имеет решающего значения, поскольку их каталитическая активность определяется генерированием хорошо растворимых в метаноле оснований — CH_3ONa и CH_3OK соответственно [17].

Следует отметить слабый, но отчетливо видимый каталитический эффект хлорида калия. Не являясь основанием, KCl может тем не менее способствовать восстановлению молекулярного кислорода за счет увеличения ионной проводимости в полученном катализаторе [18] и таким образом промотировать целевую реакцию. Резко контрастирует с этим полное отсутствие каталитического действия у карбоната аммония, который в условиях реакции разлагается с выделением аммиака. Несмотря на основные свойства карбоната аммония (аммиака), при сравнении с контрольным опытом — без добавления основания — становится заметным их дезактивирующее действие на реакцию (рис. 2, б). Заслуживает внимания и неожиданно слабый каталитический эффект таких сильных азотистых оснований, как *n*-диме-

тиламинопиридин (ДМАП) и триэтиламин, что не согласуется с сильным промотирующим действием ДМАП в реакциях селективного окисления бензилового спирта на оксидных ванадиевых катализаторах [19, 20]. При этом ДМАП проявляет более слабый промотирующий эффект, чем NEt_3 , хотя их основность одинакова [21]. Можно полагать, что азотистые основания (NH_3 , ДМАП и NEt_3) координируются с атомами кобальта каталитических центров Co-N@C , что создает конкуренцию для окисляемого субстрата и замедляет его окисление.

По аналогии с реакциями окислительной этерификации спиртов на золотосодержащих катализаторах промотирующее действие оснований на каталитическую активность Co-N@C , возможно, обусловлено необходимостью предварительного депротонирования бензилового спирта на стадии окисления до бензальдегида [3]. На второй стадии реакции основание может катализировать образование полуацетала бензальдегида с метанолом, который, как полагают [2, 4], является ключевым интермедиатом окислительной этерификации (см. схему). Кроме того, основание должно удалять с поверхности катализатора побочный продукт реакции — бензойную кислоту, которая может дезактивировать катализатор [22].

Зависимость каталитической активности образца Co-N@C-850 от концентрации K_2CO_3 в реакционной смеси показана на рис. 3. Очевидно, что K_2CO_3 ускоряет как первую, так и в большей степени вторую стадию реакции. Однако зависимость промотирующего действия K_2CO_3 от роста его концентрации имеет выраженный затухающий характер, поэтому эквимолярное соотношение бензилового спирта и K_2CO_3 , часто применяемое на практике, нецелесообразно, и концентрация основания может быть снижена на порядок.

Выводы

1. Исследовано влияние ряда минеральных и органических азотистых оснований на протекание окислительной этерификации бензилового спирта метанолом при температуре 60°C и 1 атм O_2 на кобальт-азот-углеродном композите, полученном карбонизацией металлоорганической каркасной структуры ZIF-67.
2. Показано, что азотистые основания, включая *n*-диметиламинопиридин, неэффективны в сокатализе

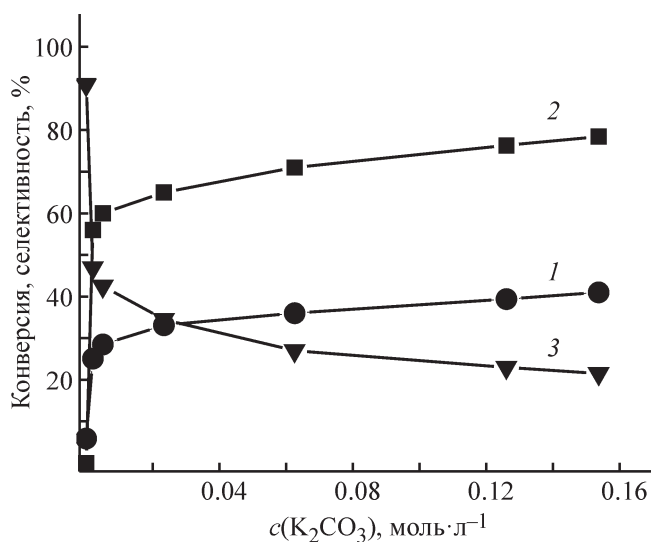


Рис. 3. Зависимость конверсии бензилового спирта (1), селективности по метилбензоату (2) и бензальдегиду (3) от концентрации K_2CO_3 на катализаторе Co-N@C-850 . Время реакции 4 ч, $T = 60^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 1$ атм, мольное соотношение $\text{Co}:\text{BnOH}:\text{MeOH}:\text{K}_2\text{CO}_3 = 1:11:470:(0, 0.05, 0.1, 0.5, 1.3, 2.5, 3)$.

реакции, а среди изученных минеральных оснований наибольшее промотирующее влияние оказывают соединения калия.

3. Изучены количественные закономерности влияния на целевую реакцию K_2CO_3 и показано, что для достижения высокого каталитического эффекта достаточным является его применение в количестве 5 мол% относительно бензилового спирта.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А17-117041710083-5 для ФГБУН ИК СО РАН.

Список литературы

- [1] Jagadeesh R. V., Wienhofer G., Westerhaus F. A., Surkus A.-E., Pohl M.-M., Junge H., Junge K., Beller M. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 10972–10974.
- [2] Jagadeesh R. V., Junge H., Pohl M.-M., Radnik J., Brückner A., Beller M. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 10776–10782.
- [3] Mallat T., Baiker A. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3037–3058.
- [4] Zhou Y.-X., Chen Y.-Z., Cao L., Lu J., Jiang H.-L. // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 8292–8295.
- [5] Banerjee D., Jagadeesh R. V., Junge K., Pohl M.-M., Radnik J., Bruckner A., Beller M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 4359–4363.
- [6] Zhong W., Liu H., Bai C., Liao S., Li Y. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 1850–1863.
- [7] Baramov T., Loos P., Hassfeld J., Alex H., Beller M., Stemmler T., Meier G., Gottfried M., Roggan S. // Adv. Synth. Catal. 2016. V. 358. P. 2903–2911.
- [8] Cheng T.-Y., Yu H., Peng F., Wang H.-G., Zhang B.-S., Su D.-S. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 1007–1015.
- [9] Pisiewicz S., Stemmler T., Surkus A.-E., Junge K., Beller M. // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 62–64.
- [10] Jagadeesh R. V., Junge H., Beller M. // ChemSusChem. 2015. V. 8. P. 92–96.
- [11] Westerhaus F. A., Jagadeesh R. V., Wienhofer G., Pohl M.-M., Radnik J., Surkus A.-E., Rabeah J., Junge K., Junge H., Nielsen M., Bruckner A., Beller M. // Nature Chem. 2013. V. 5. P. 537–543.
- [12] Li X.-Y., Zeng C., Jiang Q.-Q., Ai L. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 7476–7482.
- [13] Stemmler T., Westerhaus F. A., Surkus A.-E., Pohl M.-M., Junge K., Beller M. // Green Chem. 2014. V. 16. P. 4535–4540.
- [14] Iosub A. V., Stahl S. S. // Org. Lett. 2015. V. 17. P. 4404–4407.
- [15] Su H., Zhang K.-X., Zhang B., Wang H.-H., Yu Q.-Y., Li X.-H., Antonietti M., Chen J.-S. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 811–818.
- [16] Ellingboe J. L., Runnels J. H. // J. Chem. Eng. Data. 1966. V. 11. P. 323–324.
- [17] Platonov A. Yu., Evdokimov A. N., Kurzin A. V., Maiyova H. D. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 1175–1176.
- [18] Zhang W., Jiang X., Wang X., Kaneti Y. V., Chen Y., Liu J., Jiang J. S., Yamauchi Y., Hu M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 8435–8440.
- [19] Wigington B. N., Drummond M. L., Cundari T. R., Thorn D. L., Hanson S. K., Scott S. L. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. P. 14981–14988.
- [20] Koltunov K. Yu., Ishchenko E. V., Sobolev V. I. // Catal. Commun. 2018. V. 117. P. 49–52.
- [21] Scriven E. F. V. // Chem. Soc. Rev. 1983. V. 12. P. 129–161.
- [22] Davis S. E., Ide M. S., Davis R. J. // Green Chem. 2013. V. 15. P. 17–45.