

## ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ И ГИДРИРОВАНИЕ СИНАПИЛОВОГО СПИРТА, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КАРБОНИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА И РОДИЯ

© 2024 г. Ю.Т. Виграненко<sup>a</sup>, А.В. де Векки<sup>b,\*</sup>, Т.Е. Крылова<sup>c</sup>, Е.В. Колужникова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет  
им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup>Санкт-Петербургский государственный педиатрический  
медицинский университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>c</sup> Санкт-Петербургский государственный университет  
аэрокосмического приборостроения, Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup>*e-mail*: gertsog5000@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023

После доработки 15.05.2023

Принята к публикации 22.05.2023

Изучена двухмаршрутная реакция гомогенно-каталитического гидроформилирования и гидрирования синапилового спирта (одной из основных структурных единиц лигнина) в 4-гидрокси-2-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)бутаналь, 3-гидрокси-2-(4-гидрокси-3,5-диметоксипропаналь)пропаналь и 4-(3-гидроксипропил)-2,6-диметоксифенол с приемлемыми выходами, представляющих интерес для биологических исследований. Получены первичные кинетические характеристики, и на основании механизма реакций выведено кинетическое уравнение процесса.

*Ключевые слова*: синапиловый спирт, гидроформилирование, гидрирование, комплексы Co и Rh, кинетика.

DOI: 10.31857/S0044453724010138, EDN: SFGNNK

Лигнин — второй после целлюлозы наиболее распространенный углеродсодержащий ресурс на Земле — является перспективным источником природных аренов, обладающих целым комплексом полезных свойств [1]: как биологической активностью, так и сырьем для биорефайнинга. Биосинтез лигнина протекает через радикальную полимеризацию трех основных мономеров: *n*-кумарилового, кониферилового и синапилового спиртов [2]. Наиболее интересной с биологической точки зрения молекулой является монолигнол — синапиловый спирт, который при включении в макромолекулу представляет собой сиригилловую единицу [3]. Приблизительно 30–33% приходится на него в травянистых и листовых породах [4, 5]. Синапиловый спирт сам по себе обладает антиоксидантной, противогрибковой и противомикробной активностью [6]. Однако его отрицательной особенностью является довольно заметная лабильность в окислительных средах,

что приводит к потере им выявленной биологической активности [7].

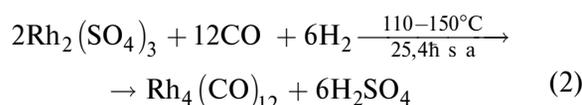
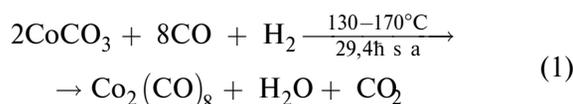
С целью как минимум сохранения указанных свойств спирта представлялось разумным модифицировать его молекулу, так как насыщение двойной связи в пропенном фрагменте молекулы должно приводить к купированию ее способности к спонтанному окислению и в то же время несущественно влиять на его биологическую активность. С другой стороны, введение в молекулу синапилового спирта дополнительных функциональных групп позволяет прогнозировать изменение ее биохимических свойств, что представляет само по себе научный интерес. В связи с высокой реакционной способностью двойной связи мы считали разумным подвергнуть ее гидроформилированию. В этом случае можно было рассчитывать на достижение сразу двух параллельных результатов: насыщения молекулы за счет гидрирования и введения в нее формильной группы, способной в дальнейшем легко превратиться в спиртовую.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли 99.9% синапиловый спирт, толуол марки «х.ч.», сульфат родия(III)  $Rh_2(SO_4)_3$  и карбонат кобальта(II)  $CoCO_3$  также квалификации «х.ч.». Оксид углерода содержал (об. %): 99.84 основного вещества, 0.06  $N_2$ , 0.06  $CO_2$ , 0.04  $O_2$ . Водород, который получали электролизом воды, содержал (об. %): 99.9  $H_2$ , 0.03  $O_2$  и 0.07  $N_2$ . Синтез-газ  $CO + H_2$  (приготавливали смешением в емкости высокого давления и компримированием чистых  $CO$  и  $H_2$  из баллонов) содержал (об. %): 49.6  $CO$ , 49.8  $H_2$ , 0.3  $N_2$ , 0.1  $O_2$ , 0.2  $CO_2$ .

Исследование реакций гидроформилирования и гидрирования связи  $C=C$  синапилового спирта проводили в реакторе идеального смешения объемом 0.5 л, снабженным электропечью, рубашкой водяного охлаждения и отсекаемой емкостью высокого давления для водорода, оксида углерода и синтез-газа, а также загрузочной емкостью высокого давления для ненасыщенных субстратов [8]. Высокая скорость перемешивания (2800 об/мин) обеспечивала протекание исследуемых реакций в кинетической области.

Карбонильные комплексы кобальта и родия синтезировали из предшественников катализаторов  $CoCO_3$  и  $Rh_2(SO_4)_3$  в качающемся автоклаве по методикам, описанным в работе [9], при этом протекали реакции:

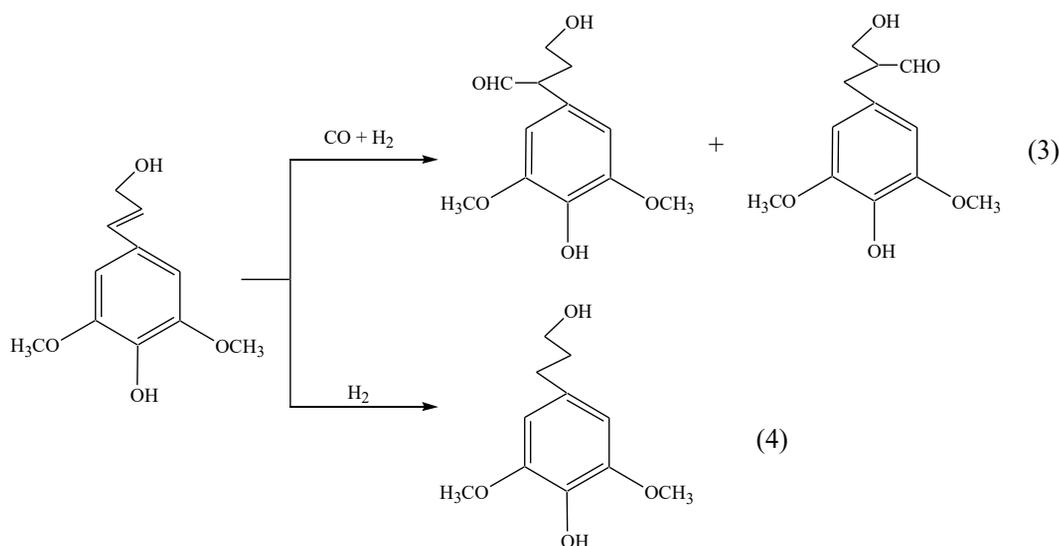


В реактор, продутый оксидом углерода, заливали раствор карбонильных комплексов ко-

бальта или родия в толуоле, подавали синтез-газ до давления 12 МПа, включали перемешивание и нагрев. В загрузочную емкость заливали синапиловый спирт. При использовании в качестве катализаторов модифицированных карбонильных комплексов кобальта и родия промоторы — пиридин и триалкил- или фенилфосфины — вводили в реактор вместе с растворами катализаторов. По достижении рабочей температуры передавливали синапиловый спирт из загрузочной емкости синтез-газом в реактор, доводя давление в нем до 29.4 МПа. В ходе опытов производили отбор проб жидкой фазы и, после дросселирования растворенных газов, пробу взвешивали и направляли на химический и газохроматографический анализы. Концентрация кобальта и родия в пробах жидкой фазы определялась спектрофотометрически [10]. Газохроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе ЛХМ-72 в режиме программирования температуры в следующих условиях: неподвижная фаза полиметилфенилсилоксан ПФМС-4, нанесенная на твердый носитель — хроматон N-AW-DMCS в количестве 15% от его массы; длина колонки — 4 м, внутренний диаметр 4 мм. Начальная температура колонки —  $100^\circ C$ , скорость подъема температуры — 3 К/мин. Газ-носитель — аргон. Скорость подачи воздуха — 85 мл/мин, скорость подачи водорода — 60 мл/мин, скорость пламенно-ионизационный. Температура детектора —  $200^\circ C$ , температура испарителя —  $240^\circ C$ .

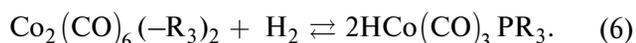
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительные опыты показали, что гидроформилирование синапилового спирта в присутствии  $Co_2(CO)_8$  с заметной скоростью начинает протекать при температуре  $120^\circ C$  и скорость реакции развивается при дальнейшем повышении температуры.

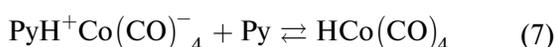


В результате реакции идентифицированы 4-гидрокси-2-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)бутаналь, 3-гидрокси-2-(4-гидрокси-3,5-диметоксибензил)пропаналь и 4-(3-гидроксипропил)-2,6-диметоксифенол.

Истинными катализаторами реакций (3), (4) являются гидрокарбонилы кобальта и родия, образующиеся при активации  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$ ,  $\text{RuH}^+\text{Co}(\text{CO})_4^-$  и  $\text{Rh}_4(\text{CO})_2$  по реакциям (5)–(8) водородом или синтез-газом.



R — арил или алкил.



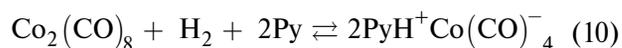
Из побочных превращений с заметной скоростью протекает реакция изомеризации синапилового спирта в 3-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)-пропанал (9).

Кроме того, образуются неидентифицированные высококипящие побочные продукты (ВКП).

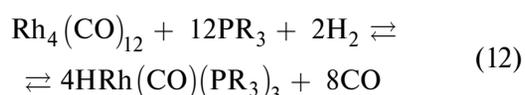
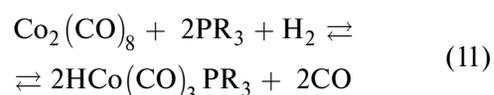
Выход продуктов гидроформилирования синапилового спирта в интервале температур 120–175°C не превышает 64%. Весомый вклад в уменьшение выхода продуктов реакции (3) вносит параллельно протекающее гидрирование связи C=C в исходном спирте (реакция 4): выход 4-(3-гидроксипропил)-2,6-диметоксифенола составлял 17%. Меньший вклад вносит изомеризация синапилового спирта (9): выход продуктов реакции составляет 8% — и образование ВКП, выход которых может достигать 10%.

Модифицирование  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  пиридином, приводящее к формированию кобальткарбонилпиридинового комплекса по реакции (10), позволило повысить выход продуктов гидроформилирования по реакции (3) до 70% и уменьшить выход продуктов изомеризации синапилового спирта по реакции (9) до 3%, выход продуктов гидри-

рования практически не изменился: 15% против 17% в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .



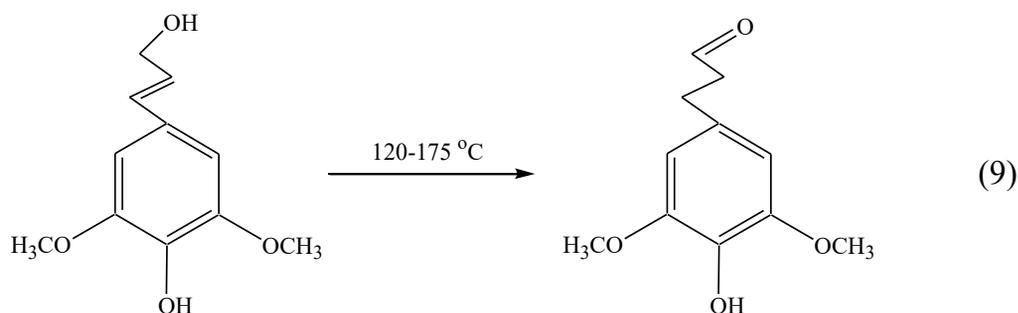
Дальнейшие усилия были сосредоточены на подборе катализаторов, обеспечивающих наибольший выход гидросинапилового спирта, т.е. 4-(3-гидроксипропил)-2,6-диметоксифенола, который на данном этапе может найти более широкие области применения по сравнению с продуктами гидроформилирования, образующимися по реакции (3). Такими катализаторами могут быть карбонильные комплексы кобальта и родия, модифицированные триалкил- и триарилфосфинами, образующимися по реакциям:



Предварительные опыты показали, что в присутствии кобальткарбонилфосфинового комплекса также интенсивно протекают реакции (3), (4) и образуются ВКП. Этот катализатор является технологически более устойчивым и обладает некоторыми техническими преимуществами перед испытанным ранее  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , модифицированным пиридином.

С целью определения максимального выхода гидросинапилового спирта было исследовано влияние температуры, концентрации ненасыщенного субстрата и катализатора — кобальткарбонилфосфинового комплекса — на скорость и селективность параллельно протекающих реакций гидроформилирования и гидрирования связи C=C (таблица 1).

Температура ниже 130°C оказывала существенное влияние на протекание реакций гидроформилирования синапилового спирта и гидрирования связи C=C. При более высоких температурах возрастает вклад реакции гидрирования связи C=C и побочной реакции изомеризации синапилово-



**Таблица 1.** Влияние температуры и времени контакта на конверсию и селективность параллельных реакций (3) и (4)

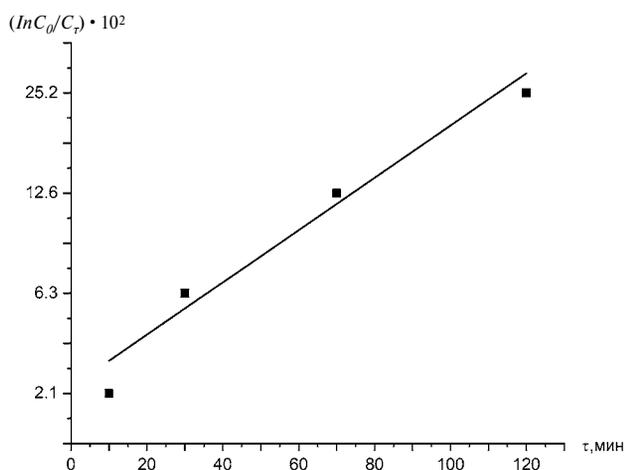
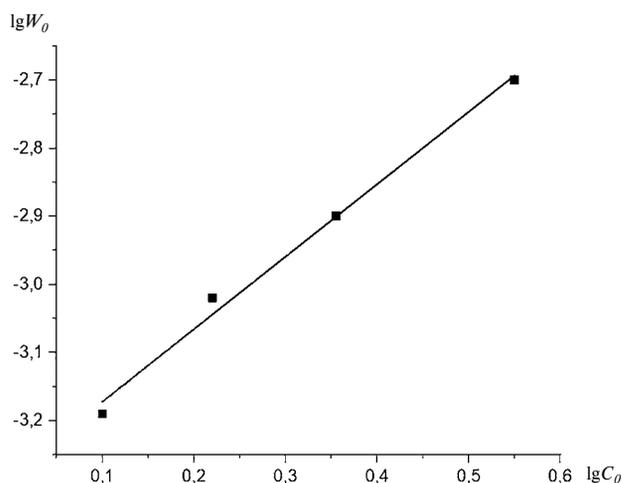
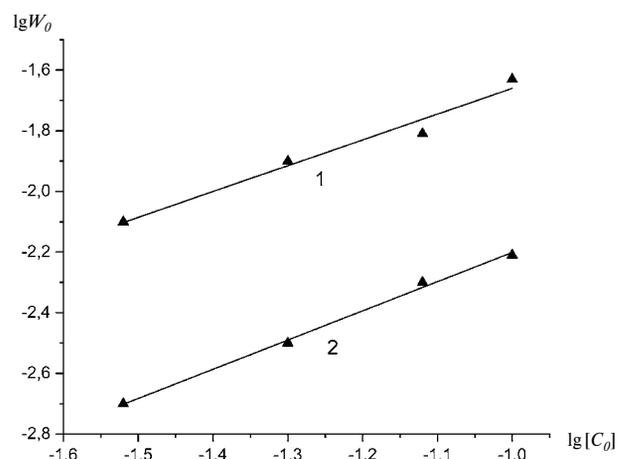
$t$ , °C	$\tau$ , мин	Конверсия синапилового спирта, %	Селективность, %				
			1	2	3	4	ВКП
130	262	42	64	25	6	4	1
150	178	54	58	24	11	4	2
170	127	71	51	23	18	5	3
190	115	84	47	17	25	7	4

*Примечание.* Давление 20 МПа,  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$  (об. %). Загрузка: 130 мл толуола, 120 мл синапилового спирта, 3 г  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 8,75 г  $\text{P}(\text{Bu})_3$ ; 1 – 4-гидрокси-2-(4-гидрокси)-3,5-диметоксифенил)бутаналь; 2 – 3-гидрокси-2-(4-гидрокси)-3,5-диметоксибензил)пропаналь; 3 – 4-(3-гидроксипропил)-2,6-диметоксифенол; 4 – 3-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)пропаналь,  $\tau$  – время реакции.

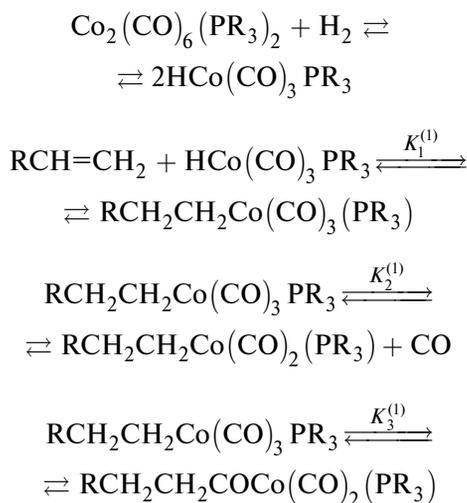
го спирта. Также увеличивается селективность по ВКП с 1% при 130°C до 4% при 190°C. Максимальный выход гидросинапилового спирта 21% и продукта изомеризации исходного ненасыщенного субстрата 4% достигается при 190°C.

Реакция гидроформилирования синапилового спирта имеет первый порядок по субстрату, о чем свидетельствует линейность полулогарифмической анаморфозы в координатах  $\ln(C_0/C_\tau)$  – время реакции  $\tau$  (рис. 1). Порядок реакции гидрирования связи  $\text{C}=\text{C}$  в синапиловом спирте по ненасыщенному субстрату, определенный методом Вант-Гоффа [11] в интервале его концентраций до 3,56 моль/л, равен 1 (рис. 2). Линейная зависимость констант скоростей реакций (3) и (4) от концентрации кобальта (рис. 3) в логарифмических координатах показывает, что они имеют первые порядки по катализатору.

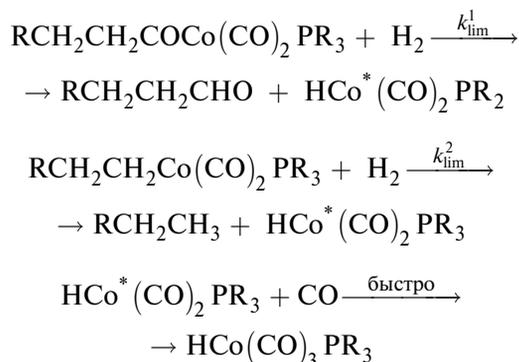
С целью получения математической модели процесса и его оптимизации целесообразно было вывести кинетическое уравнение параллельно

**Рис. 1.** Полулогарифмическая анаморфоза реакции гидроформилирования синапилового спирта при 130°C.**Рис. 2.** Логарифмическая зависимость скорости реакции гидрирования синапилового спирта от концентрации по ненасыщенному субстрату.**Рис. 3.** Логарифмические зависимости скорости реакций гидроформилирования (1) и гидрирования (2) синапилового спирта от концентрации катализатора в расчете на кобальт.

протекающих реакций гидроформилирования и гидрирования синапилового спирта в присутствии кобальткарбонилфосфинового комплекса. Для этого представим уравнения этих реакций в виде [12]:



Синтез альдегидов и алканов происходит по уравнениям [13]:



Исходя из условия баланса по кобальту

$$\begin{aligned} [\text{Co}] &= [\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3] + \\ &+ [\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3] + \\ &+ [\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COCO}(\text{CO})_2\text{PR}_3] + \\ &+ [\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)] \end{aligned}$$

и уравнений лимитирующих стадий

$$W_1 = k_1^{(1)} \lim \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}_{\text{H}_2},$$

$$W_1 = k_2^{(1)} \lim \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{P}_{\text{H}_2}$$

можно получить кинетическое уравнение двухмаршрутной реакции гидроформилирования и гидрирования связи С=С синапилового спирта:

$$W = \frac{k_2^{(1)} P_{\text{H}_2} [\text{Co}][\text{RCH}=\text{CH}_2] \left[ k_1^{(1)} K_2^{(1)} P_{\text{CO}} + k_2^{(1)} K_2^{(1)} \right]}{K_1^{(1)} [\text{RCH}=\text{CH}_2] \left\{ K_2^{(1)} + P_{\text{CO}} [1 + K_3^{(1)}] \right\} + P_{\text{CO}}}$$

При наличии достаточно большого объема экспериментальных данных по кинетике константы равновесия квазиравновесных стадий  $K_1^{(1)} - K_3^{(1)}$  и константы скоростей лимитирующих стадий  $k_{\text{lim}1}^{(1)} - k_{\text{lim}3}^{(1)}$  можно рассчитать методом нелинейной оптимизации Нелдера – Мида и Мак-Квартека [14].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hill C.A.S. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes. John Wiley and Sons, 2007. V. 5. P. 260.
2. Norgren M., Edlund H. // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 2014. V. 19. No 5. P. 409.
3. Vanholme R., Demedts B., Morreel K. et al. // Plant Physiology. 2010. V. 153. No 3. P. 895.
4. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Kuz'min D.V. et al. // Chemistry of Natural Compounds. 2011. V. 47. No 5. P. 792.
5. Wen J.L., Xue B.-L., Xu F. et al. // Industrial Crops and Products. 2013. V. 42. P. 332.
6. Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В. и др. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 251. DOI: 10.31857/S0028242120030041.
7. Ma R., Xu Y., Zhang X. // ChemSusChem. 2015. V. 8. No 1. P. 24.
8. Вишнеvский Н.Е., Глуханов Н.П., Ковалев И.С. Машины и аппараты высокого давления с герметичным электроприводом. Л.: «Машиностроение», 1977. 255 с.
9. Szabo P., Marko L., Bor G. // Chem. Techn. 1961. V. 13. No 9. P. 549–550.
10. Фритц Д., Шенк Т. Количественный анализ. М.: «Высшая школа», 1978. С. 64.
11. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Т.И. Химическая кинетика. М.: «Химия», 2000. 565 с.
12. де Векки А.В. Катализ. Теория и практика. СПб.: «Профессионал», 2010. 504 с.
13. Вигрененко Ю.Т., де Векки А.В., Ушаков В.М. Нефтехимические процессы с участием реакций карбонилирования и гомогенного гидрирования / Современные проблемы нефтеоргсинтеза и нефтепереработки // Под общ. ред. А.В. де Векки. СПб.: «Профессионал», 2009. С. 127–154.
14. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: «Мир», 1975. 536 с.