

005058777

На правах рукописи

Kaz

КАЗАНЦЕВ Максим Сергеевич

**Исследование механизма карбонилирования метанола и
диметилового эфира на твердых гетерополикислотных
катализаторах методом ЯМР спектроскопии**

02.00.04 – Физическая химия

16 МАЙ 2013

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научные руководители:

кандидат химических наук
Лузгин Михаил Владимирович
доктор химических наук, доцент
Степанов Александр Григорьевич

Официальные оппоненты:

Талзи Евгений Павлович, доктор химических наук, профессор, Институт катализа СО РАН, заведующий лабораторией

Волчо Константин Петрович, доктор химических наук, Новосибирский институт органической химии СО РАН, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится " 5 " июня 2013 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН.

Автореферат разослан

" 23 " апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.



О.Н. Мартьянов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Карбонилирование спиртов и простых эфиров – один из наиболее широко используемых промышленных процессов основного органического синтеза. Важнейшим применением данного метода является производство уксусной кислоты и ее производных из метанола и диметилового эфира (ДМЭ).

В настоящее время более 60% уксусной кислоты производится с помощью процесса карбонилирования метанола на гомогенных Rh- и Ir-катализаторах, разработанных фирмой Monsanto в 70-х гг. прошлого столетия. Основным недостатком этого метода является необходимость использования в качестве промотирующего агента метилиодида, который вызывает сложности при выделении и очистке целевого продукта, а также обладает коррозионными свойствами, что способствует постепенному разрушению реактора. Поэтому большой интерес представляет использование гетерогенных безгалогенных каталитических систем карбонилирования метанола и диметилового эфира.

Гетерогенные катализаторы обладают рядом преимуществ. Среди них легкость отделения продуктов реакции от катализатора, легкость регенерации и повторного использования, термическая стабильность, возможность регулирования структуры, площади поверхности, размера пор, что открывает широкие возможности для применения таких систем в промышленности. В последние годы в качестве альтернативы для гомогенных катализаторов карбонилирования был предложен ряд гетерогенных систем. В том числе и в Институте катализа СО РАН сравнительно недавно были разработаны гетерогенные безгалогенные катализаторы карбонилирования диметилового эфира на основе металлосодержащих цезиевых солей фосфорновольфрамовой гетерополиоксидной кислоты (М/ГПК), $M/Cs_2HPW_{12}O_{40}$ ($M=Rh, Pt, Ag$). Было показано, что активность родий-содержащих ГПК в реакции карбонилирования диметилового эфира на порядок выше, чем у существующих ранее безгалогенных систем. Кроме того, в этом процессе в качестве исходного

реагента используется не метанол, а диметиловый эфир, который является более перспективным сырьем с экономической точки зрения. Это позволяет получить на выходе более ценный продукт – метилацетат и сократить количество стадий синтеза.

Целенаправленный поиск новых и усовершенствование существующих каталитических систем невозможны без знания детального механизма реакции, через какие промежуточные соединения и на каких активных центрах данная реакция протекает. В отличие от гомогенных катализаторов механизмы гетерогенных реакций карбонилирования метанола и диметилового эфира изучены недостаточно. Существующие предположения о природе образующихся интермедиатов однозначно не подтверждены спектральными данными. Поэтому систематическое исследование механизмов реакций карбонилирования на гетерогенных катализаторах, включающее прямое детектирование промежуточных соединений и наблюдение за их взаимопревращениями на поверхности, с применением спектроскопических методов, является актуальной задачей гетерогенного катализа.

Цель работы

Установление механизмов карбонилирования метанола и диметилового эфира на твердых гетерополикислотных катализаторах, как немодифицированных, так и металлсодержащих, идентификация и характеристика основных интермедиатов, выяснение путей их дальнейших превращений и факторов, влияющих на скорость процесса.

Методы исследования

В качестве основного метода исследования использовалась спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле с вращением образца под магическим углом (ВМУ ЯМР). Основным преимуществом данного метода по сравнению с другими спектроскопическими методами исследования механизмов гетерогенных каталитических реакций является возможность

четкой дискриминированной идентификации каждого участника химического превращения на поверхности катализатора – реагента, интермедиата, продукта реакции, по характерным химическим сдвигам. Этот метод дает возможность проводить не только качественный, но и количественный анализ состава реакционной смеси, т.к. интенсивность сигнала может быть соотнесена с количеством исследуемого вещества. Использование *in situ* ВМУ ЯМР спектроскопии позволяет следить за исходными реагентами и образующимися продуктами непосредственно в ходе протекания реакции, во время контакта реакционной смеси с катализатором, что дает возможность анализировать промежуточные поверхностные частицы, которые не десорбируются с катализатора и, поэтому, не могут наблюдаться методами, анализирующими состав продуктов на выходе из реактора, такими, как масс-спектрометрия или хроматография.

Научная новизна

В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты.

Установлено, что $M/Cs_2HPW_{12}O_{40}$ ($M=Rh, Pt, Ag$) действуют как бифункциональные катализаторы, на которых активация диметилового эфира протекает на бренстедовских кислотных центрах с образованием поверхностных метокси-групп, а активация оксида углерода, происходит на металлических центрах с образованием карбонильных комплексов металлов. Оксид углерода переносится, таким образом, из газовой фазы к центру активации эфира, что способствует дальнейшему взаимодействию интермедиатов.

Продемонстрировано, что на данных катализаторах при взаимодействии метанола и диметилового эфира с бренстедовскими кислотными центрами образуются катионы триметилкоксония, которые обнаружены на поверхности гетерополикислот впервые.

Впервые проведен прямой мониторинг ключевой стадии карбонилирования - взаимодействия поверхностных метокси-групп с

карбонильными комплексами (на Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀) или оксидом углерода (на H₃PW₁₂O₄₀) с образованием поверхностных ацетатных групп, связанных с анионом Кеггина.

Впервые ВМУ ЯМР спектроскопия была использована для определения кинетических параметров отдельной элементарной стадии с участием поверхностных интермедиатов.

Показано, что скорость карбонилирования на M/Cs₂HPW₁₂O₄₀ (M=Rh, Pt, Ag) коррелирует с концентрацией образующихся интермедиатов реакции, метокси-групп и карбониллов металлов, концентрация которых максимальна в случае родиевого катализатора.

Установлено, что промотирующее влияние метилйодида на карбонилирование диметилового эфира на Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ обуславливается изменением механизма реакции. Впервые получены достоверные подтверждения механизма карбонилирования ДМЭ на родий-содержащих кислотных катализаторах в присутствии CH₃I, надежно идентифицированы интермедиаты реакции и установлены основные пути их превращений.

Практическая значимость

В результате проведенной работы установлены механизмы карбонилирования метанола и диметилового эфира на твердых гетерополикислотных катализаторах, как непротированных, так и модифицированных металлами. Полученные данные могут быть использованы в качестве основы для проведения теоретических расчетов реакционных маршрутов карбонилирования на твердых кислотных катализаторах, а также для усовершенствования существующих и целенаправленного поиска новых гетерогенных каталитических систем карбонилирования спиртов и простых эфиров.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены на IX Международной конференции «Механизмы каталитических реакций» (г. Санкт-Петербург, Россия, 22-25 октября 2012) и XLVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, Россия, 10-14 апреля 2010). Тезисы докладов опубликованы в материалах соответствующих конференций.

Публикации

По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 5 работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок, 17 схем и 3 таблицы. Библиография включает 175 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность проблемы и сформулированы цели работы. Приводится структура и краткое изложение содержания глав диссертации.

Первая глава диссертации, состоящая из четырех разделов, представляет собой литературный обзор. В двух первых разделах рассмотрены имеющиеся в литературе данные о механизмах карбонилирования в растворе и на поверхности твердых катализаторов. В третьем разделе более подробно рассматриваются гетерополикислоты, их структура, физико-химические свойства и применение в катализе. Четвертый раздел посвящен применению ВМУ ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердом теле для исследования механизмов гетерогенных каталитических реакций.

Вторая глава диссертации представляет собой экспериментальную часть. В качестве основного метода исследования использовалась ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердом теле. ^{13}C ВМУ ЯМР спектроскопия использовалась для идентификации поверхностных интермедиатов, а с помощью ^1H ВМУ ЯМР *in situ* проводились кинетические исследования. Приводятся методики приготовления образцов и записи ЯМР спектров.

Последующие главы представляют собой полученные результаты и их обсуждение.

Глава 3. Механизм карбонилирования метанола и диметилового эфира на фосфорновольфрамовой гетерополикислоте, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Начиная с первых работ по газофазному карбонилированию метанола на твердых кислотных катализаторах предполагается, что данная реакция протекает через образование поверхностных метокси-групп, как формы существования метильного катиона на поверхности катализатора. Согласно механизму классической реакции карбонилирования Коха в растворах сильных кислот взаимодействие метильных катионов с CO дает ацильный катион $\text{CH}_3-\text{C}^+=\text{O}$, который гидролизуется, давая уксусную кислоту. Альтернативная точка зрения заключается в том, что на поверхности кислотных катализаторов происходит прямое внедрение CO по C–O связи метокси-группы, с образованием поверхностной ацетатной группы, $\text{CH}_3\text{COO}-$. Данные предположения требовали экспериментальной проверки с целью надежной идентификации ключевых интермедиатов и мониторинга основных маршрутов их дальнейших превращений.

В данной главе с использованием метода ВМУ ЯМР спектроскопии на ядрах ^{13}C показано, что активация метанола и диметилового эфира на твердой фосфорновольфрамовой гетерополикислоте протекает на бренстедовских кислотных центрах с образованием поверхностных метокси-групп, кроме того, наблюдается образование небольших количеств катиона триметилкоксония.

Вакуумирование образца, содержащего метанол, при 343 К позволило получить поверхностные метоксидные группы в отсутствии других соединений (Рис. 1а).

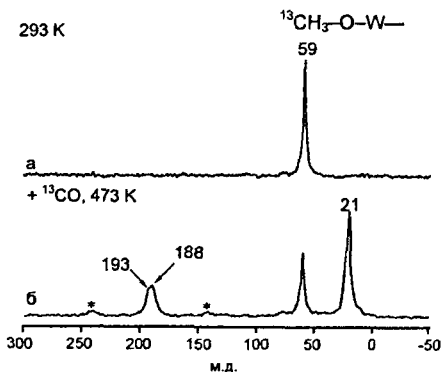


Рис. 1. ^{13}C ВМУ ЯМР спектры, записанные с использованием методики кросс-поляризации (КП/ВМУ), продуктов, образующихся на $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: (а) метокси-группа, $^{13}\text{CH}_3\text{—O—W—}$, полученная вакуумированием образца, содержащего метанол- ^{13}C , при 343 К; (б) продукты взаимодействия метокси-группы с ^{13}CO при 473 К в течение 2 ч. Звездочками (*) обозначены боковые полосы от вращения образца.

При адсорбции на образец, содержащий метокси-группы на поверхности ГПК, оксида углерода и прогреве полученного образца при 473 К наблюдается образование поверхностных ацетатных фрагментов и уксусной кислоты (Рис. 1б) согласно Схеме 1.

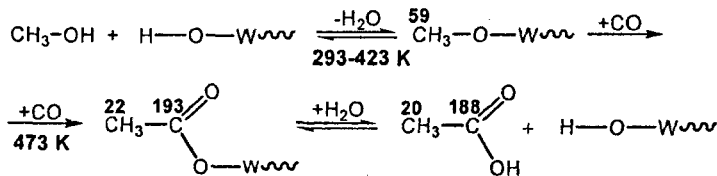


Схема 1. Механизм карбонилирования метанола и ДМЭ на $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Карбонилирование диметилового эфира на данном катализаторе протекает аналогично – через образование поверхностных метокси-групп и

поверхностных ацетатов, которые частично подвергаются гидролизу с образованием уксусной кислоты.

Методом ^1H ВМУ ЯМР *in situ* проведены кинетические исследования процесса карбонилирования диметилового эфира на $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Исходя из кинетических кривых роста сигналов метильных групп поверхностного ацетата и уксусной кислоты (Рис. 2) определяли начальную скорость и энергию активации, которая составила для данного процесса 95 кДж/моль.

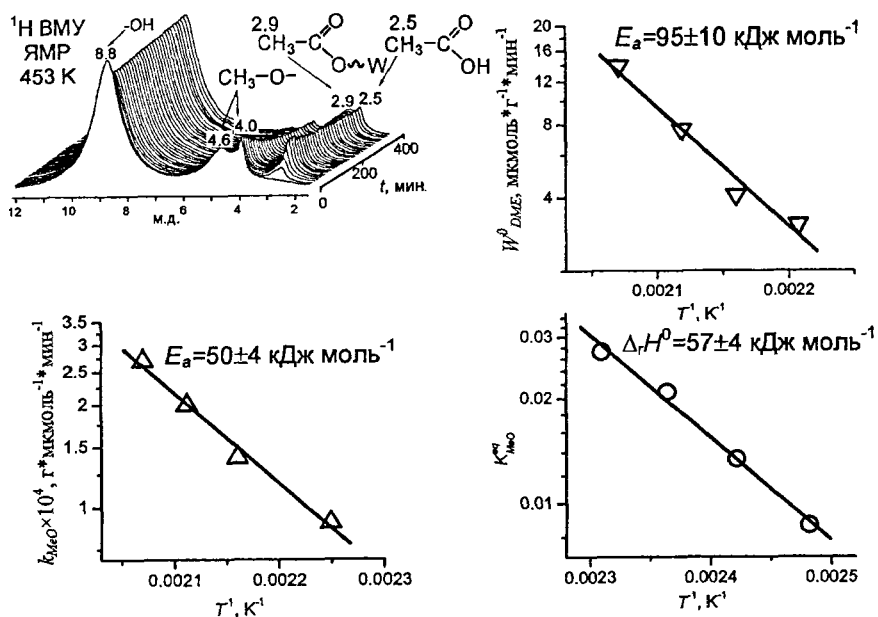
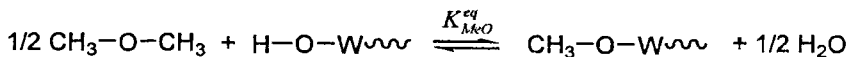


Рис. 2. Изменение во времени ^1H ВМУ ЯМР спектра в ходе реакции ДМЭ с СО на $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ при 453 К; Температурные зависимости: (∇) начальной скорости карбонилирования ДМЭ; (Δ) константы скорости реакции метокси-групп с СО; (\circ) константы равновесия, $K_{\text{MeO}}^{\text{eq}}$, образования метокси-групп из ДМЭ на $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Возможность селективного получения поверхностных метокси-групп на $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ позволила проследить за кинетикой ключевой (элементарной) стадии процесса – взаимодействия поверхностных метокси-групп с оксидом углерода. Полученные экспериментальные кривые моделировались согласно

кинетическому уравнению реакции второго порядка. Температурная зависимость полученных констант скорости реакции дает значение энергии активации для данной стадии 50 кДж/моль, что существенно ниже величины, полученной для процесса в целом.

С применением ^{13}C ВМУ ЯМР *in situ* было продемонстрировано, что образование поверхностных метокси-групп из ДМЭ – равновесный процесс:



Константа равновесия записывается следующим образом:

$$K_{\text{MeO}}^{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{-O-W}]\times[\text{H}_2\text{O}]^{1/2}}{[\text{CH}_3\text{OCH}_3]^{1/2}\times[\text{HO-W-}]}$$

Равновесные концентрации поверхностных метокси-групп и диметилового эфира определялись из интенсивности сигнала ЯМР, а концентрации воды и –ОН групп рассчитывались исходя из стехиометрии реакции и начальной концентрации кислотных центров. Температурная зависимость (Рис. 2) полученной константы равновесия, $K_{\text{MeO}}^{\text{eq}}$, дает значение энтальпии образования поверхностных метокси-групп, 57 кДж/моль. Важно отметить, что время установления равновесия существенно ниже времени полупревращения для реакции метокси-групп с CO. Таким образом, карбонилирование ДМЭ на $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

описывается квазиравновесной кинетической моделью. В рамках этой модели значение кажущейся энергии активации, 95 ± 10 кДж/моль, складывается (с учетом экспериментальных погрешностей) из энтальпии образования метокси-групп из ДМЭ,

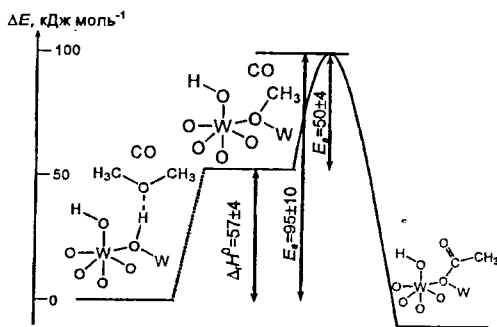


Рис. 3. Энергетический профиль реакции карбонилирования CH_3OCH_3 на $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

57±4 кДж/моль, и активационного барьера стадии взаимодействия между метокси-группами и оксидом углерода, 50±4 кДж/моль (Рис. 3).

Глава 4. Карбонилирование диметилового эфира на Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀

Активация ДМЭ на этом катализаторе, как и на H₃PW₁₂O₄₀, протекает на бренстедовских кислотных центрах с образованием метокси-групп.

Активация оксида углерода протекает на родиевых центрах с образованием ди- (Рис. 4а), а затем моно-карбонильных (Рис. 4б) комплексов родия, причем свободный оксид углерода отсутствует в спектрах даже при высоких температурах.

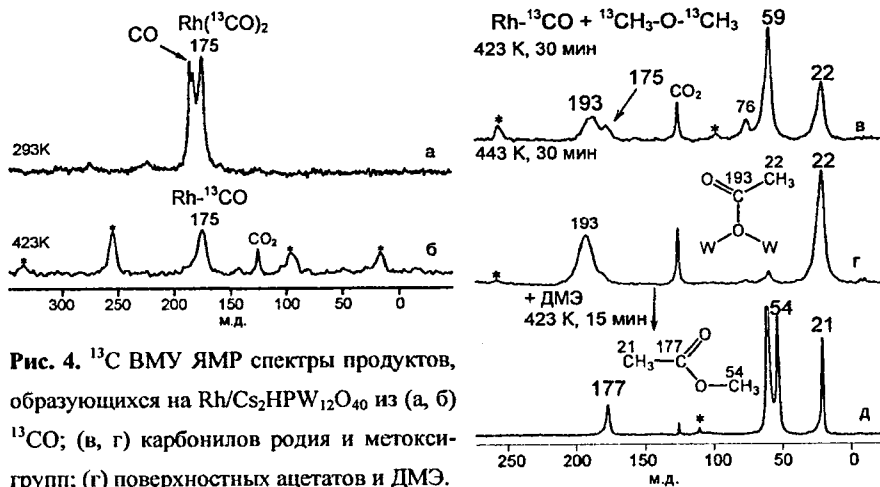


Рис. 4. ¹³C ВМУ ЯМР спектры продуктов, образующихся на Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ из (а, б) ¹³CO; (в, г) карбонилы родия и метокси-групп; (г) поверхностных ацетатов и ДМЭ.

При добавлении диметилового эфира в систему, содержащую карбонилы родия наблюдается одновременное расходование как метокси-групп, так и карбонильных комплексов родия с образованием поверхностных ацетатных фрагментов (Рис. 4в, г). Химические сдвиги сигналов образующегося ацетата однозначно указывают на то, что он связан не с Rh, а с анионом Кеггина гетерополикислоты. Таким образом, ключевая стадия карбонилирования ДМЭ на Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ заключается во внедрении оксида углерода из

карбонильного комплекса родия по $\text{CH}_3\text{-O}$ связи метокси-группы с образованием ацетатной группы (Схема 2).

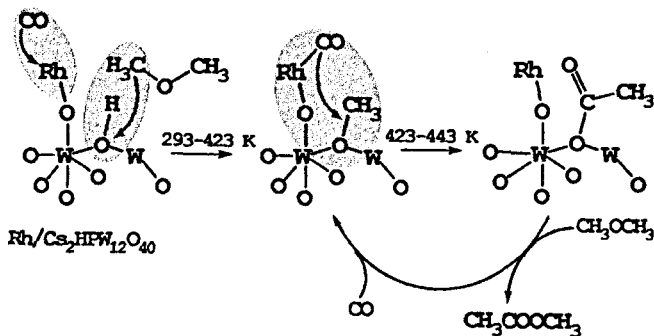


Схема 2. Механизм безгалогенного карбонилирования ДМЭ на $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$.

Далее поверхностные ацетаты взаимодействуют с диметиловым эфиром с образованием продукта реакции – метилацетата (Рис. 4д). Таким образом, $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ является бифункциональным катализатором карбонилирования ДМЭ, где активация реагентов протекает на различных центрах - катионах родия и брэнстедовских кислотных центрах с образованием карбонильных комплексов и метокси-групп. Роль родия в такой каталитической системе состоит в захвате молекул оксида углерода из газовой фазы и переносе их к центрам активации диметилового эфира. Структура гетерополианиона, в свою очередь, делает возможным расположение этих двух активных центров в непосредственной близости друг к другу, например, на двух соседних атомах кислорода аниона Кеггина, облегчая, таким образом, взаимодействие между интермедиатами.

Глава 5. Механизм карбонилирования диметилового эфира на $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ в присутствии CH_3I

Альтернативой гомогенным металлокомплексным родиевым катализаторам являются гетерогенные родий-содержащие системы на основе кислотных катализаторов. В отличие от гомогенного процесса, существующие

экспериментальные данные не позволяют сделать однозначных выводов относительно детального механизма действия гетерогенной системы.

В данной главе с применением ^{13}C ВМУ ЯМР спектроскопии реакция карбонилирования ДМЭ на $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ исследовалась в присутствии метилйодидного промотора. В системе с метилйодидной затравкой почти полное превращение эфира в поверхностный ацетат происходит уже при температуре 393 К, в то время как в безгалогенной системе в идентичных условиях наблюдается лишь незначительная конверсия (Рис. 5).

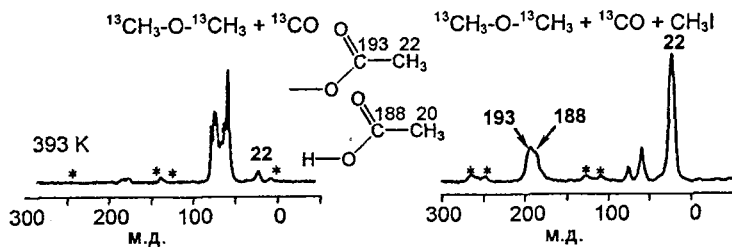


Рис. 5. ^{13}C КП/ВМУ ЯМР спектры продуктов, образующихся из ДМЭ и СО на $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ в отсутствии и присутствии CH_3I при 393 К в течение 30 мин.

Такое увеличение скорости реакции, по всей видимости, является следствием изменения механизма реакции.

Активация CH_3I протекает с образованием родий-метилных интермедиатов (Рис. 6а), которые, взаимодействуя с оксидом углерода, превращаются в родий-ацетильные частицы, а затем в поверхностные ацетаты (Рис. 6б, в).

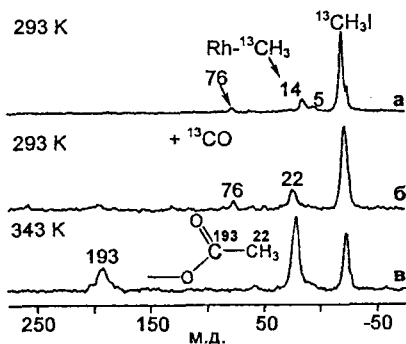


Рис. 6. ^{13}C КП/ВМУ ЯМР спектры продуктов, образующихся из $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ и ^{13}CO на $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$: (а) $^{13}\text{CH}_3\text{I}$, 293 К; (б) после адсорбции ^{13}CO на образец (а), 293 К; (в) 343 К (30 мин).

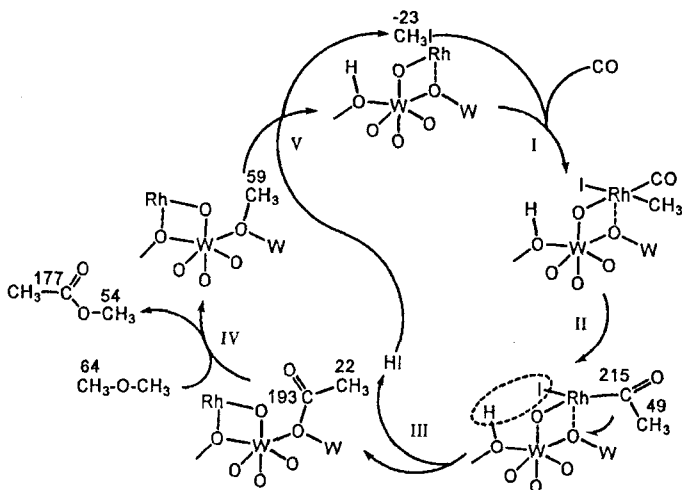


Схема 3. Механизм карбонилирования ДМЭ на Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ в присутствии CH₃I.

Исследование процессов взаимопревращения ¹³CH₃O¹³CH₃ и CH₃I позволило установить, что ДМЭ вовлекается в каталитический цикл через взаимодействие поверхностных метокси-групп (или ДМЭ) с HI (Схема 3).

Ключевая роль метyliодида состоит в способности к окислительному присоединению к Rh(I) (Схема 3), что позволяет расположить промежуточные частицы, метильную и карбонильную группы, на одном родиевом центре. Это существенно облегчает их взаимодействие. Основное отличие данного механизма от классического карбонилирования в растворе – это наличие на поверхности гетерополикислоты бренстедовских кислотных центров, на которых происходит активация диметилового эфира с образованием метокси-групп для дальнейшей реакции с HI.

Глава 6. Исследование особенностей механизмов карбонилирования диметилового эфира на Ag и Pt-содержащих ГПК, сравнение с Rh/ГПК

Активация диметилового эфира на данных катализаторах протекает аналогично – с образованием поверхностных метокси-групп.

Активация оксида углерода на Ag- и Pt-содержащих $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ протекает с образованием карбонильных комплексов металлов (Рис. 7), которые существуют только в атмосфере газообразного оксида углерода и разлагаются при вакуумировании образцов при комнатной температуре.

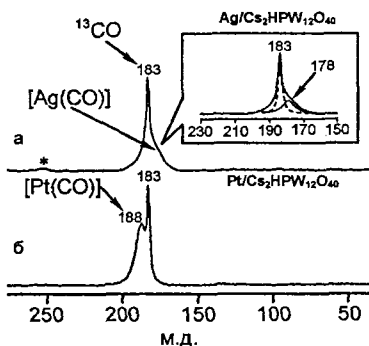


Рис. 7. ^{13}C ВМУ ЯМР спектры продуктов, образующихся из ^{13}CO при 293-473 К на: (а) $\text{Ag}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, (б) $\text{Pt}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$.

При совместной адсорбции ДМЭ и СО на данные образцы, в отличие от $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, наблюдается образование конечного продукта реакции – метилацетата, что объясняется тем, что на Ag и Pt-содержащих катализаторах концентрация непрореагировавшего эфира выше, и он взаимодействует с образующимся ацетатом.

Далее были проведены кинетические исследования процесса карбонилирования ДМЭ на всех трех металлсодержащих ГПК.

Температурные зависимости начальной скорости (Рис. 8) дают близкие значения энергии активации карбонилирования для всех трех катализаторов, 85-89 кДж/моль. Однако скорость реакции существенно выше для $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ по сравнению с Pt- и Ag-содержащими ГПК. Это обуславливается различными концентрациями интермедиатов реакции – поверхностных метокси-

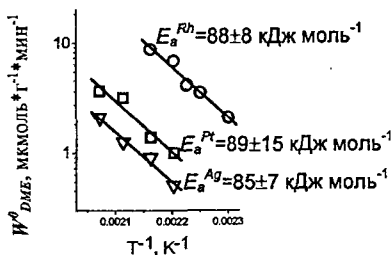


Рис. 8. Графики Аррениуса начальных скоростей карбонилирования ДМЭ, $W_{\text{ДМЭ}}^0$, на: (О) $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, (□) $\text{Pt}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, (▽) $\text{Ag}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$.

групп и карбонильных комплексов, которые выше в случае $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$.

ВЫВОДЫ

1. Продемонстрировано, что активация метанола и диметилового эфира на всех исследованных катализаторах протекает на бренстедовских кислотных центрах ГПК независимо от наличия модифицирующих металлов. В результате образуются поверхностные метокси-группы и катионы триметилксония.
2. Установлено, что на $M/Cs_2HPW_{12}O_{40}$ ($M=Rh, Pt, Ag$) активация оксида углерода происходит на металлических центрах с образованием карбонильных комплексов металлов. Оксид углерода переносится, таким образом, из газовой фазы к центру активации эфира, что способствует дальнейшему взаимодействию интермедиатов.
3. Показано, что поверхностные метокси-группы взаимодействуют с карбонильными комплексами (на $M/Cs_2HPW_{12}O_{40}$) или оксидом углерода (на $H_3PW_{12}O_{40}$) с образованием поверхностных ацетатных групп, связанных с анионом Кеггина. Поверхностные ацетаты, взаимодействуя с газообразным диметиловым эфиром, дают конечный продукт реакции – метилацетат.
4. Установлено, что карбонилирование ДМЭ на $H_3PW_{12}O_{40}$ описывается квазиравновесной кинетической моделью, в которой стадия образования промежуточной метокси-группы является быстрой и равновесной. Значение кажущейся энергии активации, 95 ± 10 кДж/моль, складывается (с учетом экспериментальных погрешностей) из энтальпии образования метокси-групп из ДМЭ, 57 ± 4 кДж/моль, и активационного барьера стадии взаимодействия между метокси-группами и оксидом углерода, 50 ± 4 кДж/моль.
5. Скорость карбонилирования на $M/Cs_2HPW_{12}O_{40}$ уменьшается в ряду $Rh/Cs_2HPW_{12}O_{40} \gg Pt/Cs_2HPW_{12}O_{40} > Ag/Cs_2HPW_{12}O_{40}$, что коррелирует с относительной концентрацией образующихся интермедиатов реакции, метокси-групп и карбониллов металлов, которая является максимальной в

случае родиевого катализатора.

6. Показано, что метилйодид оказывает промотирующее влияние на карбонилирование диметилового эфира на $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$. Установлено, что это обусловлено изменением механизма реакции. Окислительное присоединение метилйодида к $\text{Rh}(\text{I})$ приводит к образованию родий-метильного комплекса. Это позволяет разместить обе промежуточные частицы – метильный и карбонильный фрагменты, на одном родиевом центре, что способствует их быстрому взаимодействию. Образующийся при этом родий-ацетильный комплекс реагирует с поверхностными OH -группами и превращается в поверхностный ацетат с выделением йодоводорода. HI , взаимодействуя с метокси-группами или ДМЭ, регенерирует метилйодид и вовлекает эфир в реакцию при более низкой температуре по сравнению с безгалогенным процессом.

Основные результаты изложены в следующих работах

1. M.S. Kazantsev, M.V. Luzgin, G.G. Volkova, A.G. Stepanov, Carbonylation of dimethyl ether on $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$: Solid-state NMR study of the mechanism of reaction in the presence of a methyl iodide promoter // *J. Catal.* **2012**, 291, 9-16.
2. M.V. Luzgin, M.S. Kazantsev, G.G. Volkova, Wei Wang, A.G. Stepanov, Carbonylation of dimethyl ether on solid Rh-promoted Cs-salt of Keggin $12\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: A solid-state NMR study of the reaction mechanism // *J. Catal.* **2011**, 277, 72-79
3. M.V. Luzgin, M.S. Kazantsev, Wei Wang, A.G. Stepanov, Reactivity of Methoxy Species toward CO on Keggin $12\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: A Study with Solid State NMR // *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 19639-19644.

КАЗАНЦЕВ МАКСИМ СЕРГЕЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАРБОНИЛИРОВАНИЯ
МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА
НА ТВЕРДЫХ ГЕТЕРОПОЛКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
МЕТОДОМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ.**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 16.04.2013. Заказ №21. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.
Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
<http://www.catalysis.ru/>