

УДК 544.473:66.097.3

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАЛКИЛАМИНОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО
ГИДРИРОВАНИЯ ТРОЙНОЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**А.В. Бертова, студент 4-го года обучения по направлению подготовки
Химическая технология, кафедра биотехнологии и химии**

Л.Ж. Никошвили, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии и химии

Тверской государственной технической университет

г. Тверь

Гидрирование тройной $-C\equiv C-$ связи ацетиленовых спиртов, в частности, 2-метил-3-бутин-2-ола, на палладиевых катализаторах является основной стадией получения полупродуктов синтеза витаминов А, Е и К. Получение 2-метил-3-бутин-2-ола основано на нуклеофильном присоединении ацетилена к ацетону по Фаворскому. Образовавшийся третичный спирт ацетиленового ряда (C_{10}) селективно гидрируют на палладии до линалоола (душистого вещества). Линалоол является одним из промежуточных продуктов синтеза изофитола, который в свою очередь используется с целью получения синтетических жирорастворимых витаминов путем конденсации с триметилгидрохиноном [1].

Основными металлами, используемыми в гетерогенном гидрировании алкинов, являются металлы платиновой группы, то есть палладий, платина, родий, рутений, иридий, никель. Сравнение каталитической активности и селективности по отношению к олефину различных металлов, нанесенных на подложку Al_2O_3 проводили в работах [2-4] на примере селективного гидрирования ацетилена при 50-150°C и давлении H_2 1-5 атм. Селективность этого процесса определяется двумя факторами: скоростью гидрирования ацетилена до этилена либо до конечного алкана (кинетический фактор) и конкурентной адсорбцией ацетилена и этилена (термодинамический фактор). Было найдено, что селективность катализаторов по этилену уменьшалась в ряду: $Pd \gg Rh > Pt > Ru \gg Ir$.

Гидрирование протекает быстрее, если субстрат содержит терминальную тройную связь, однако катализатор проявляет в этом случае, как правило, меньшую селективность [5, 6]. Гидрирование интернальных алкинов приводит обычно к преимущественному образованию цис-алкенов, что связано с син-адсорбцией субстрата и последовательным присоединением двух адсорбированных атомов водорода по тройной связи [7].

Таким образом, селективное гидрирование алкинолов требует тщательного подбора катализаторов, которые должны проявлять высокую селективность по отношению к олефиновым спиртам. Исторически первым

промышленным катализатором гидрирования алкинолов является катализатор Линдляра (Pd/CaCO_3), модифицированный ацетатом свинца и хинолином. Использование данного катализатора позволяет достичь 95% селективности по олефиновому спирту при 100% конверсии субстрата, однако применение указанных модификаторов приводит к загрязнению целевых продуктов и экологически небезопасно.

Альтернативой неорганическим носителям при создании палладий-содержащих катализаторов являются полимерные матрицы, позволяющие избежать необходимости использования модификаторов за счет повышения селективности по целевым продуктам.

В рамках данной работы для синтеза палладиевых катализаторов гидрирования в качестве носителей активного металла были использованы полиалкиламины, предоставленные учеными АО «Перспективные медицинские технологии» Морозовым А.С. и Бессоновым И.В.

Полиалкиламины были получены в соответствии с методиками, аналогичными процедурам, описанным в работах [8, 9], с внесением незначительных изменений. В общем случае, полиалкиламины были синтезированы с использованием эпихлоргидрина в качестве сшивающего агента. Содержание сшивающего агента варьировалось следующим образом: 30.0% (M33), 7.5% (M54), 1.9% (M62).

Синтез катализаторов с расчетным содержанием палладия 1 мас.% на основе указанных полиалкиламинов производился следующим образом (рисунок 1).

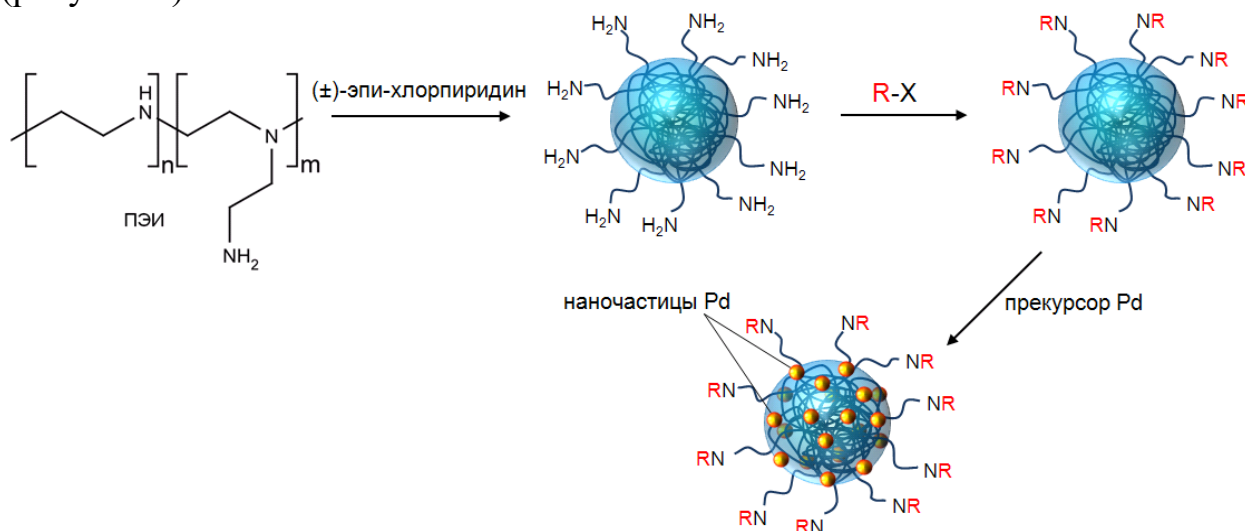


Рис. 1 – Схема синтеза катализаторов на основе полиалкиламинов

Расчетная навеска $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ была растворена в этаноле (3 мл) (при комнатной температуре или при нагревании на водяной бане) до полного растворения навески соли. Полученный раствор был добавлен к 0.3 г полимера при непрерывном перемешивании в течение времени, когда полимер практически полностью впитал раствор соли палладия. После чего катализатор был высушен до постоянной массы при температуре 75°C .

Для установления термической стабильности полиалкиламинов было проведено термогравиметрическое исследование.

Определение границ термической стабильности показало, что для представленных типов полимеров и катализаторов на их основе характерно изменение массы до 200°C, которое, вероятно, не связано с термической деструкцией материала, а происходит вследствие потери воды, так как полиалкиламины обладают высокой гигроскопичностью. Также есть тенденция потери массы при температуре больше 200°C, которая в зависимости от типа полиалкиламина варьируется в интервале 44.6-75.7%. Таким образом, можно сделать вывод, что процесс синтеза катализаторов на основе полиалкиламинов при температуре до 200°C не приведет к разрушению внутренней структуры полимера.

Кроме того, при сопоставлении данных термогравиметрического исследования была установлена линейная зависимость потери массы от степени сшивки полимера.

Исследование синтезированных катализаторов методом ИК-Фурье спектроскопии также показало, что в ходе синтеза катализаторов структура полимеров остается неизменной.

Свойства синтезированных каталитических систем были изучены в реакции селективного гидрирования тройной связи 2-метил-3-бутин-2-ола (рисунок 2). Реакция проводилась при температуре 65°C в термостатируемом стеклянном реакторе при атмосферном давлении водорода с использованием этанола в качестве растворителя. Все катализаторы перед началом тестирования подвергались обработке водородом в течение 60 мин в условиях реакции. Катализат анализировали методом газовой хроматографии (Shimadzu GCMS-QP2010S).

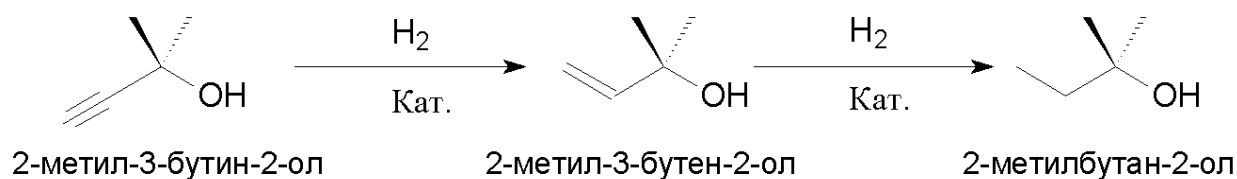


Рис. 2 – Схема гидрирования тройной -C≡C- связи 2-метил-3-бутин-2-ола (2-метил-3-бутен-2-ол является целевым продуктом реакции)

Было показано, что использование полиалкиламинов в качестве катализаторов позволяет обеспечить высокую селективность по целевому продукту реакции (2-метил-3-бутен-2-олу) при конверсии 2-метил-3-бутин-2-ола близкой к 100%: в диапазоне от 95% до 99 % в зависимости от катализатора. Таким образом, катализаторы на основе полиалкиламинов могут быть рекомендованы для дальнейшего исследования с целью возможного промышленного использования в реакциях тонкого органического синтеза.

Список литературы:

1. *Bonrath, W.* Catalysis in the industrial preparation of vitamins and nutraceuticals / W. Bonrath, M. Eggersdorfer, T. Netscher // *Catal. Today*, 2007. – V.121. – P. 45-57.
2. *Bond, G.C.* Hydrogenation of the acetylene. I. Reaction of acetylene with hydrogen catalysed by alumina-supported platinum / G.C. Bond, P.B. Wells // *J. Catal.*, 1965. – V.4. – P. 211-219.
3. *Bond, G.C.* Hydrogenation of the acetylene. II. Reaction of acetylene with hydrogen catalysed by alumina-supported palladium / G.C. Bond, P.B. Wells // *J. Catal.*, 1966. – V.5. – P. 65-73.
4. *Bond, G.C.* Hydrogenation of the acetylene. III. Reaction of acetylene with hydrogen catalysed by alumina-supported rhodium and iridium / G.C. Bond, P.B. Wells // *J. Catal.*, 1966. – V.5. – P. 419-427.
5. *Garcia, P.E.* Using modifiers to specify stereochemistry and enhance selectivity and activity in palladium-catalysed, liquid phase hydrogenation of alkynes / P.E. Garcia, A.S. Lynch, A. Monaghan, S.D. Jackson // *Catalysis Today*, 2011. – V.164. – P. 548-551.
6. *Molnar, A.* Selective hydrogenation of alkynes over metallic glasses / A. Molnar, G.V. Smith, M. Bartok // *Journal of Catalysis*, 1986. – V.101. – P. 67-72.
7. *Bartok, M.* Stereochemistry of heterogeneous metal catalysis / M. Bartok // John Wiley and Sons, Inc. – New York, 1995.
8. *Chen, D.P.* Branched Polymeric Media: Perchlorate-Selective Resins from Hyperbranched Polyethyleneimine / D.P. Chen, C. Yu, C.-Y. Chang, Y. Wan, J.M.J. Frechet, W.A. Goddard, M.S. Diallo // *Environmental Science & Technology*, 2012. – V.46. – P. 10718-10726.
9. Пат. 5891956 А США, МПК С 08 F 283 / 00. Water-soluble polymers and compositions thereof / B.F. Smith, T.W. Robison, J.W. Gohdes. – № US5891956 А, заявл. 30.05.1995, опубл. 6.04.1999, 19 с.