УДК 541.128:678.744

А. К. ЖАРМАГАМБЕТОВА, Л. К. ТАСТАНОВА, С. Г. МУХАМЕДЖАНОВА

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ 3,7,11-ТРИМЕТИЛДОДЕЦИН-1-ОЛА-3 НА ПАЛЛАДИЙ-ПОЛИМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ОКСИДЕ ЦИНКА

Разработаны низкопроцентные, нанесенные на оксид цинка палладиевые катализаторы, модифицированные водорастворимыми полимерами (полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон) для селективного гидрирования тройной связи 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 до 3,7,11-триметилдодецен-1-ола-3, являющегося полупродуктом производства биологически активных веществ. Показано, что предварительная обработка носителя (ZnO) растворами полимеров с последующим нанесением палладия приводит к значительному повышению активности, селективности и эффективности катализаторов.

Во второй половине XX в. широкое развитие получили методы синтеза каталитических систем с использованием различных типов высокомолекулярных соединений [1–3]. Это было обусловлено развитием новых представлений в катализе, идеей создания систем, работающих по принципу ферментов, а также разработкой и внедрением в промышленность простых способов синтеза функциональных полимеров. Успехи ведущих химических корпораций (UOP, Chioda, Bayer) в области создания полимерсодержащих катализаторов и технологий на их основе также послужили стимулом к дальнейшему усовершенствованию данных типов каталитических систем [4, 5].

Один из видов полимерметаллических катализаторов (ПМК), так называемые гель-иммобилизованные системы [6, 7], во многих случаях сочетают преимущества как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Вместе с тем они имеют ряд недостатков. При взаимодействии макромолекул с ионами металлов формируются комплексы с близким к стехиометрическому составом, что осложняет возможность регулирования содержания дорогостоящих металлов в получаемых системах [8]. Превращения органических соединений сложного строения в присутствии таких катализаторов стерически затруднены, поскольку значительное количество активных центров сосредоточено внутри полимерной матрицы [9]. Возможность синтеза низкопроцентных систем появляется при имммобилизации ПМК на неорганических подложках [10] за счет увеличения содержания в них носителя. Разработанная нами методика приготовления включает в себя последовательные стадии адсорбции полимера, а затем металла на носитель [11]. Полученные таким образом поливинилпиридиновые комплексы палладия на MgO оказались активными в гидрогенизации аллилового спирта [12].

Селективное гидрирование сложных ацетиленовых соединений до олефиновых спиртов является одной из важнейших задач тонкого органического синтеза и применяется для получения душистых веществ, феромонов вредных насекомых, лекарственных препаратов [13, 14].

В настоящей работе использованы широко распространенные полимеры – полиэтиленгликоль (ПЭГ) и поливинилпирролидон (ПВПД) в конструировании однопроцентных палладиевых катализаторов для гидрирования 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 до олефинового спирта, являющегося полупродуктом в производстве витаминов. Важным преимуществом указанных полимеров является нетоксичность, так как разрабатываемый каталитический процесс применяется в синтезе биологически активных веществ.

Экспериментальная часть

Однопроцентные полимерсодержащие палладиевые катализаторы готовились по методике, описанной ранее [15]. Носитель – амфотерный оксид цинка, в качестве макромолекулярного модификатора использованы ПВПД и ПЭГ с молекулярными массами 15 000.

В водную суспензию ZnO при постоянном перемешивании вводился раствор полимера, через 2 ч добавлялся раствор $PdCl_2$. Смесь перемешивалась еще в течение 3 ч до полного связывания ионов металла с полимером [8]. Полученный катализатор выдерживался в маточном растворе не

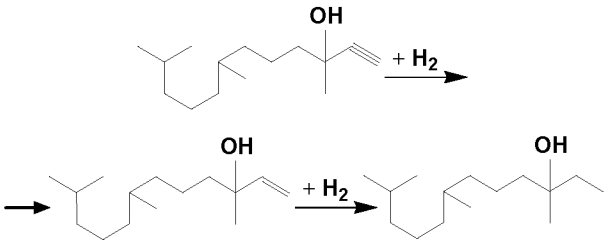
менее 2 ч. Осадок промывался 10-кратным объемом воды, сушился и хранился на воздухе при комнатной температуре. Для сравнения тем же способом приготовлен 1%Pd/ZnO.

Процесс гидрирования проводился в стеклянном реакторе в мягких условиях: при 50 °С и атмосферном давлении водорода на навеске катализатора 0,05 г. Объем гидрируемого 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 (0,58 мл) был взят из расчета на поглощение 100 мл водорода. В качестве растворителя использовались вода и этанол.

Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 3,5 м, заполненной фазой 10% Apiezon-L + 2%PEG-20M на Chromaton-N-AW-DMCS. В качестве газа-носителя применялся аргон.

Результаты и их обсуждение

Синтезированные катализаторы исследовались в реакции гидрирования 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 (C_{15}-*ин*) до 3,7,11- триметилдодеканола-3 (C_{15}-*ан*).



Наибольший интерес представляет образующийся в ходе процесса 3,7,11- триметилдодецен-1-ол-3 (C_{15}-*ен*), используемый в синтезе биологически активных веществ. В связи с этим задача повышения селективности его образования является весьма актуальной.

В присутствии 1%Pd/ZnO (рис. 1, кривая 1) процесс протекает при низких скоростях. На нанесенных ПМК скорость реакции в первые минуты проходит через максимум (рис. 1, кривые 2, 3). Далее процесс резко замедляется. Через 100–140 мин поглощение водорода прекращается. Наиболее активен Pd-ПВПД/ZnO катализатор, на котором скорость достигает 28 $\cdot 10^{-4}$ моль/л·с.

Согласно хроматографическому анализу на данном катализаторе за 3 мин 3,7,11-триметилдодецин-1-ол-3 фактически полностью восстанавливается в C_{15}-*ен* (рис. 2), который затем медленно гидрируется до C_{15}-*ана*. Аналогичная зависимость получена для Pd-ПЭГ/ZnO. На 1%Pd/ZnO одновременно с C_{15}-*ен* образуется C_{15}-*ан*.

Одним из важнейших параметров катализаторов является их эффективность, которая может быть охарактеризована количеством каталитических актов на один атом металла (Turnover Number – TON). Для определения TON было проведено гидрирование последовательных порций C_{15}-*ина* на одной и той же навеске катализатора (рис. 3). Установлено, что наибольшей стабильностью обладает модифицированная ПВПД система.

Так, на 0,05 г 1%Pd-ПВПД/ZnO прогидрированы 63 порции, или 73,08 мл, ацетиленового спирта, TON – 62000. Полная потеря активности катализатора наблюдалась после введения 64-й порции 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 (рис. 3).

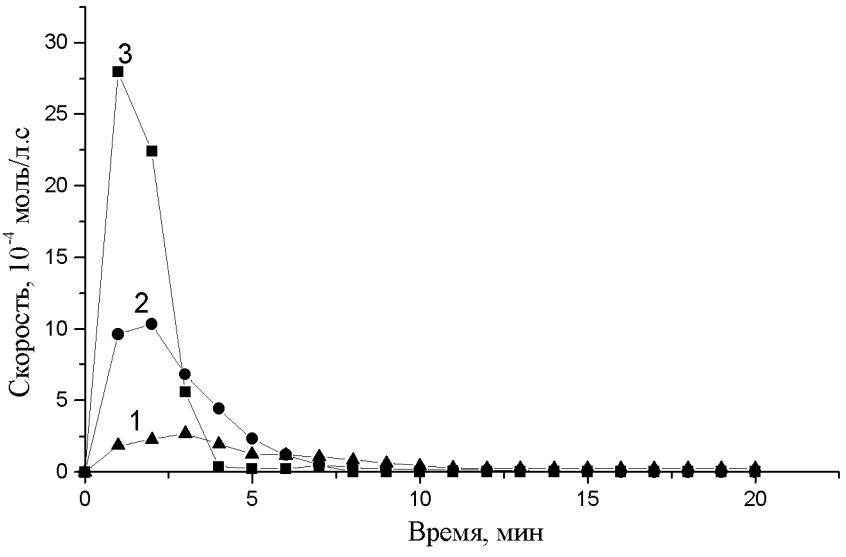


Рис. 1. Изменение скорости гидрирования 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 во времени в первые 20 мин на 1%-ных палладиевых катализаторах. Условия гидрирования: масса катализатора – 0,05 г; T = 313 K; P = 0,1 МПа; растворитель – 25 мл C_2H_5OH. 1 – Pd/ZnO; 2 – Pd-ПЭГ/ZnO; 3 – Pd-ПВПД/ZnO

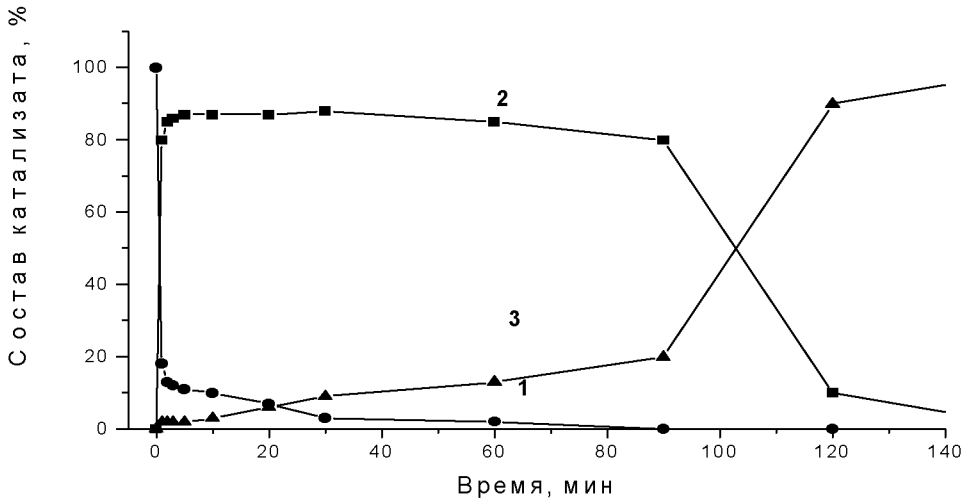


Рис. 2. Изменение состава катализата во времени при гидрировании 3,7,11-триметил-додецин-1-ол-3 на 1%Pd-ПВПД/ZnO в этаноле. Условия гидрирования те же, что на рис. 1. Кривая 1 – C_{15}-*ин* ; 2 – C_{15}-*ен*; 3 – C_{15}-*ан*

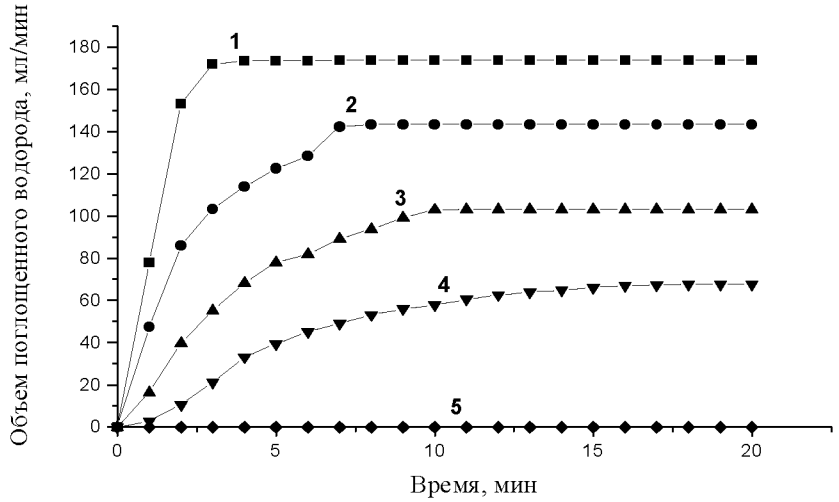


Рис. 3. Скорость поглощения водорода при гидрировании последовательных порций 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3. Условия гидрирования те же, что на рис.1. Кривая 1 – 1 – 32 порции; 2 – 33–53 порции; 3 – 54–58 порций; 4 – 59–63 порции; 5 – 64-я порция

Анализ полученных результатов по гидрированию C_{15} ацетиленового спирта на исследуемых палладиевых катализаторах показал, что модифицирование носителя высокомолекулярными соединениями приводит к повышению активности и селективности процесса (табл.1). Скорость гидрирования двойной связи на них на три-четыре порядка ниже, чем восстановление тройной связи.

Таблица 1. **Результаты гидрирования 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 в этаноле на 1%-ных палладиевых катализаторах, приготовленных из водных растворов (условия гидрирования см. на рис. 1)**

Катализатор	$W \cdot 10^{-4}$, моль/л с		TON	$S_{C=C}$, %
	C≡C	C=C		
Pd/ZnO	2,71	0,25	4400	91
Pd-ПЭГ/ZnO	6,23	0,01	3800	98
Pd-ПВПД/ZnO	27,97	0,04	62000	95

Однако катализатор, обработанный ПВПД, в 4,5 раза активнее и в 16 раз эффективнее Pd-ПЭГ/ZnO, хотя селективность на нем на 3% ниже.

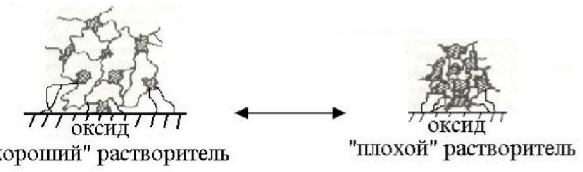
Следует отметить, что при проведении процесса в воде скорость гидрирования и эффективность на 1%Pd-ПЭГ/ZnO повышаются (табл. 2), а в присутствии 1%Pd-ПВПД/ZnO понижаются.

Таблица 2. **Результаты гидрирования 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 в воде и этаноле на 1%-ных палладиевых катализаторах, приготовленных из водных растворов. Условия гидрирования: масса катализатора – 0,05 г; T = 313 K; P = 0,1 МПа; объем растворителя – 25 мл**

Катализатор	Вода		Этанол	
	$W \cdot 10^{-4}$, моль /с·л	TON	$W \cdot 10^{-4}$, моль /с·л	TON
Pd-ПЭГ/ZnO	10,6	10000	6,2	3800
Pd-ПВПД/ZnO	14,6	12000	27,9	62000

Такое поведение катализаторов может быть объяснено взаимодействием ПМК с растворителями. Для ПЭГ вода – «хороший» растворитель, а этанол – «плохой» [4]. В результате в воде закрепленные на поверхности носителя комплексы Pd-ПЭГ набухают, что приводит к формированию рыхлых клубков, а активные центры металла, находящиеся внутри ПМК, становятся доступными для активации [3, 4, 6].

В этаноле Pd-ПЭГ системы сжаты в плотные клубки, что затрудняет осуществление каталитического процесса:



В случае 1%Pd-ПВПД/ZnO оба растворителя являются «хорошими». Более высокие показатели эффективности и активности в этаноле могут быть связаны с хорошей растворимостью в нем 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3. В воде C_{15}-*ин* не растворяется, что обычно является причиной снижения скоростей каталитических реакций.

Таким образом, разработаны активные катализаторы гидрирования C_{15} ацетиленового спирта до олефиновых производных. Высокие стабильность и селективность процесса достигаются введением в состав нанесенного на ZnO палладиевого катализатора водорастворимых ПЭГ и ПВПД. Роль полимерной матрицы заключается в прочном закреплении на поверхности неорганического носителя однородных центров – комплексов палладия с высокомолекулярными лигандами, которые предотвращают дезактивацию катализатора. Повышенная стабильность 1%Pd-ПВПД/ZnO катализатора (TON 62 000) и селективность процесса (95%) при скорости гидрирования тройной связи 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 на 4 порядка выше, чем двойной связи образующегося C_{15}-*ена*. Эта позволяет использовать данную систему для разработки технологии непрерывного процесса гидрирования длинноцепочечных ацетиленовых соединений для получения биологически активных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Помогайло А.Д.* Катализ иммобилизованными комплексами. М.: Наука, 1991. 448 с.

2. *Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е.* Катализ полимерами. Алма-Ата: Наука, 1988. 182 с.

3. *Сокольский Д.В., Жармагамбетова А.К., Бектуров А.Е., Бектуров Е.А., Канапьянова Г.С.* Влияние природы растворителя на каталитические свойства комплекса Pd (II) с поли-2-винилпиридином // Журн. физ. хим. 1988. Т. LXII, № 8. С. 2056-2059.

4. Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе / Под ред. П. Ходжа, Д. Шерингтона. М.: Мир, 1983. 608 с.

5. *Ермаков Ю. И.* Некоторые проблемы катализа закрепленными комплексами переходных металлов // Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск, 1978. 82 с.

6. *Кабанов В.А., Сметанюк В.И.* Гель-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: ВИНИТИ, 1984. С. 213-254.

7. *Сметанюк В.И., Иванюк А.В., Прудников А.И.* Некоторые итоги исследований в области металлокомплексных гель-иммобилизованных каталитических систем // Нефтехимия. 2000. Т. 40, № 1. С. 22-32.

8. *Zharmagambetova A.K., Mukhamedzhanova S.G., Bekturov E.A.* Hydrogenation catalysts based on palladium complexes with poly(vinylpyridine) // Reactive Polymers. 1994. V. 24. P. 17-20.

9. *Zharmagambetova A.K.* et al. The study of the composition and catalytic properties of palladium (II) complexes with poly(vinylpyridine) // J. Mol. Catal. 1989. V. 55. P. 406-414.

10. *Zharmagambetova A.K.,* et al. Design of Nanosized polymer-palladium catalysts for hydrogenation // Eurasia Chemico-Technological Journal. 2000. V. 2. P. 17-21.

11. *Жармагамбетова А.К.* и др. Способ приготовления катализатора с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования непредельных соединений. Патент РК №11176 от 12.12.05. Бюл. № 11.

12. *Жармагамбетова А.К.* и др. Модифицированные поли-2-винилпиридином нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, вып. 8. С. 1320-1323.

13. *Пак А.М., Сокольский Д.В.* Селективное гидрирование непредельных оксосоединений. Алма-Ата: Наука, 1983. 232 с.

14. *Sulman E.,* et al. Hydrogenation of acetylene alcohols with novel Pd colloidal catalysts prepared in block copolymers micelles // J. Mol. Catal. 1999. V. 146. P. 265-269.

15. *Жармагамбетова А.К.* Катализатор для гидрирования ацетиленового спирта C_{15} и способ его получения. Предпатент РК № 12356.

Резюме

3,7,11-үшметилдодецин-1-ол-3-ті биологиялық активті заттарды өндіруде жартылай өнім болатын 3,7,11-үшриметилдодецен-1-ол-3-ке дейін селективті гидрлеуге арналған мырыш тотығына отырғызылған, суда ерігіш полимерлермен (полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон) модифицирленген төмен пайызды палладий катализаторлары жетілдірілді. Тасымалдағышты (ZnO) алдын ала полимерлердің ерітінділерімен өңдеп алып, содан кейін палладийды отырғызу катализаторлардың активтілігін, селективтілігін және эффективтілігін арттыратындығы көрсетілді.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, г.Алматы

Поступила 11.02.06г.