

УДК 546.56.4:542.947:547.314

А.М. ПАК, А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА, М.Ж. ЖАКСИБАЕВ, *Х.А. НАЗАРЫМБЕТОВА **

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 5,17 ДОКОЗАДИНА НА МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

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

*Казахский национальный аграрный университет, г. Алматы

**Казахский национальный педагогический университет им. Абая, г. Алматы

Изучено гидрирование 5,17- докозадиана на стандартном медном катализаторе 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{}, на медном катализаторе, приготовленном по усовершенствованной методике 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{**}, а также на медных катализаторах, приготовленных по усовершенствованной методике и модифицированных оксидом европия или оксидом иттрия. При модифицировании Eu₂O₃ время реакции снижается в 6,6 – 2 раза, при модифицировании Y₂O₃, время реакции снижается в 10-4 раза. Обсуждены причины повышения активности катализаторов при модифицировании. При гидрировании 5,17- докозадиана получен препарат, являющийся атTRACTантом непарного шелкопряда – вредителя садовых и лесных деревьев.*

5-17 – докозадиин – диацетиленовый углеводород, в молекуле которого содержится цепочка из 22 углеродных атомов. В литературе совершенно отсутствуют публикации относительно гидрирования 5 -17 – докозадиана на медных катализаторах.

В результате удлинения углеродной цепочки молекулы повышается перенос электронов на тройную связь, из-за π,σ – взаимодействия электронов ацетиленовой и С-С-связей [1], в итоге снижается адсорбционная способность тройной связи, что существенно затрудняет селективное гидрирование последней. При гидрировании 5-17- докозадиана на стандартном катализаторе 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{*} гидрирование идет с низкой избирательностью, наряду с цис-цис – 5,17 – докозадиеном образуется предельный углеводород доказан, содержание которого достигает 10-12%. Из квантово-химического анализа теоретически возможных механизмов гидрирования ацетиленовых производных следует, что для повышения селективности необходимо увеличивать долю дативного переноса электронов при адсорбции, ацетиленовых и этиленовых соединений, т.е долю отрицательно заряженных поверхностных комплексов [2], что достигается повышением донорных свойств катализатора. В соответствии с этим приготовлены катализаторы по усовершенствованной методике. Сухой носитель обрабатывали более концентрированным раствором NaOH (1,5 н NaOH), чем в [3], перемешивали в течение 24 часов при 333К, охлаждали до комнатной температуры, осадок сушили при 393К и затем наносили медь и модификаторы, согласно [3]. Затем изучали гидрирование 5 -17 – докозадиана на катализаторе, приготовленном по усовершенствованной методике – 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{**}. При гидрировании на 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{**} 5 -17 – докозадиана время реакции в 1,75 раза ниже, чем на стандартном (10% Cu/ γ -Al₂O₃^{*}) катализаторе (табл. 1 и 3). Результаты гидрирования 5-17- докозадиана на медных катализаторах, приготовленных по усовершенствованной методике, модифицированных оксидом европия, приведены в таблицах 1 и 2; модифицированных оксидом иттрия – в таблицах 3 и 4. На всех катализаторах 10%Cu+ Eu₂O₃/ γ - Al₂O₃ и 10% Cu+Y₂O₃/ γ -Al₂O₃ при варьировании содержания металла модификатора от 0,5 до 10% наблюдается 100% выход цис, цис- 5 -17 – докозадиена (табл. 1 -4) при всех изученных температурах и давлениях. Реакция останавливается самопроизвольно после полного трансформирования диацетиленового углеводорода в цис, цис- 5 -17 – докозадиен. При этом время реакции снижается в 6,6 – 2 раза по сравнению с 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{**} в случае модифицирования Eu₂O₃ и в 10-4 раза при модифицировании оксидом иттрия (табл. 1 и 3). Максимальное снижение времени реакции при модифицировании оксидом европия отмечается для катализатора с 5% европия, время реакции снижается в 6,6 раза по сравнению с 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{**} и в 11,6 раза по сравнению со стандартным катализатором 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{*}.

Отмечена корреляция между активностью медных катализаторов, модифицированных оксидом европия и данными термоцесорбции водорода [4]. При варьировании содержания европия в катализаторах активность проходит через максимум, отвечающий катализатору с 5% европия, характер-

ризующегося по данным термодесорбции максимальным содержанием водорода, в 2,4 раза превосходящего эту величину для стандартного катализатора. В случае варьирования содержания европия пик, отвечающий молекулярному водороду, практически не изменяется тогда, как пик, соответствующий атомарному водороду растет с повышением концентрации Еи до содержания европия 5%, затем начинает уменьшаться. Параллельно с повышением количества атомарного водорода растет активность катализатора, поскольку на меди реакция гидрирования лимитируется активацией водорода [5].

Таблица 1. Гидрирование 5,17- докозадиена в гексане при 393К и 8 МПа на медных катализаторах, модифицированных оксидом европия

Катализатор	Модификатор. Сод. Еи, % масс.	Время, мин.	Состав катализата, % (ГЖХ)	
			z,z-5,17- докозадиен	
	Eu ₂ O ₃			
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0	175	100	
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0	100	100	
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0,5	30	100	
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	1,0	30	100	
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	3,0	40	100	
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	5,0	15	100	
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	7,0	50	100	

Таблица 2. Гидрирование 5,17- докозадиена в гексане на катализаторах 10% Cu/ γ -Al₂O₃ (0-5% Еи)/ γ -Al₂O₃**

Содержание Еи, % масс.	T,К	P,МПа	t , мин	Состав катализата, % (ГЖХ)	
				z,z-5,17- докозадиен	
0	373	8	120		100
0	393	8	100		100
0	413	8	95		100
5	373	8	30		100
5	393	8	15		100
5	413	8	15		100
5	393	6	30		100
5	393	8	15		100
5	393	10	15		100

Максимальная скорость реакции и соответственно максимальное снижение времени реакции при модификации оксидом иттрия наблюдается для катализаторов, содержащих 0,5 и 1% иттрия. При содержании 0,5 %Y время реакции снижается в 12,5 раза, 1%Y- в 10 раз по сравнению с 10% Cu/ γ -Al₂O₃** и соответственно в 21,8 раза и в 17,5 раза по сравнению со стандартным катализатором 10% Cu/ γ -Al₂O₃*. Наиболее высокая активность и, соответственно, минимальное время реакции отмечается на катализаторах 10% Cu/ γ -Al₂O₃**, модифицированных оксидом иттрия, при минимальной концентрации иттрия 0,5-1% Y. Наблюдаются корреляция между активностью и рентгенографическими данными. По результатам РФА в области содержания 0,5-1% Y для всех граней модифицированных катализаторов резко возрастает интенсивность отражения металлической меди, затем снижается при концентрации 3% Y и затем очень медленно понижается с ростом содержания иттрия. Из данных рентгенографического анализа следует, что при низком содержании иттрия (0,5-1%Y) образуется максимальное количество кристаллов металлической меди, что и вызывает повышение активности. Но главное то, что модификатор (Eu₂O₃ или Y₂O₃) адсорбируется

на поверхности медного катализатора, частично покрывает поверхность меди, «декорирует» поверхность, смешает электронное облако металлической меди и тем самым облегчает выход электрона из металла. Донорный модификатор понижает работу выхода электрона из меди. При этом облегчается электронный перенос с меди на водород с заселением разрыхляющей орбитали водорода, в связи с чем водород (H_2) диссоциирует при более низком энергетическом барьере, что способствует повышению скорости гидрирования. В [6] непосредственным измерением установлено понижение работы выхода электрона из атомов рутения при модифицировании Ru/MgO оксидом цезия. (Система совершенно аналогична тем, что использованы в настоящей работе).

Таблица 3. Гидрирование 5,17- докозадиена в гексане при 393К и 8 МПа на медных катализаторах, модифицированных оксидом иттрия

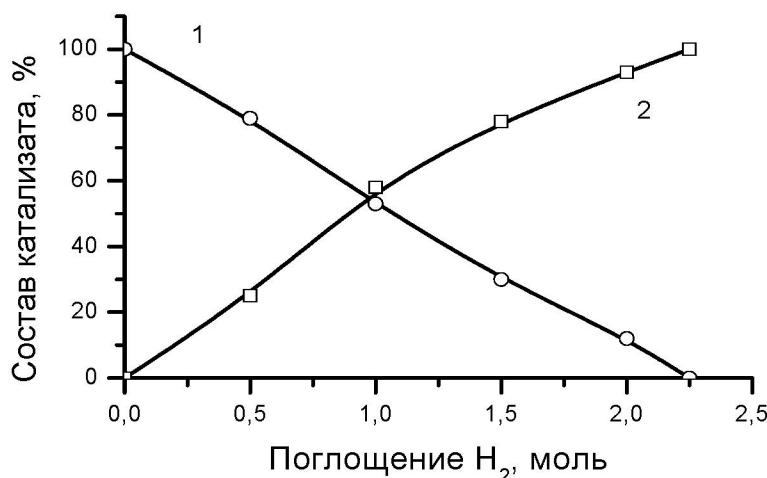
Катализатор	Модификатор. Содерж. Y,%, масс.	t , мин	Состав катализата, %(ГЖХ)	
			z,z-5,17- докозадиен	
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃ *	0	175	100	
10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ **	0	100	100	
10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ **	0,5	8	100	
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃ **	1,0	10	100	
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃ **	3,0	15	100	
10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ **	5,0	17	100	
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃ **	7,0	18	100	
10% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	10,0	25	100	

Таблица 4. Гидрирование 5,17- докозадиена в гексане
на катализаторах 10% Cu+Y₂O₃/ γ -Al₂O₃ **

Содержание Y,%,масс	T,К	P,МПа	t , мин	Состав катализата, %(ГЖХ)	
				z,z-5,17- докозадиен	
0	373	8	120	100	
0	393	8	100	100	
0	413	8	95	100	
1	373	8	20	100	
1	393	8	10	100	
1	413	8	4	100	
1	393	6	15	100	
1	393	8	10	100	
1	393	10	5	100	

При варьировании концентрации докозадиена в случае гидрирования на 10% Cu/ γ -Al₂O₃*, модифицированном Eu₂O₃ или Y₂O₃, скорость гидрирования остается постоянной. Построенная зависимость логарифма скорости гидрирования 5, 17- докозадиена от логарифма концентрации непредельного соединения представляет прямую линию, параллельную оси абсцисс. Порядок реакции по непредельному соединению – нулевой в обоих случаях. Определена зависимость логарифма скорости гидрирования 5, 17- докозадиена от логарифма давления водорода на катализаторе с добавками оксида иттрия (1% Y), порядок реакции по водороду – 0,75, близок к первому. При повышении концентрации иттрия растет порядок реакции по водороду. В случае 10% Cu/ γ -Al₂O₃**, модифицированного оксидом европия, порядок реакции по водороду под давлением 6-8 МПа составляет 0,7, но при дальнейшем повышении давления водорода от 8 МПа до 10 МПа порядок реакции переходит в нулевой. 8 МПа является «предельным» давлением. Отмечено, что при гидрировании 5, 17 – докозадиена на чисто медных катализаторах при 100 % выходе 5, 17 – докозадиена происходит дополнительное поглощение водорода сверх теоретически рассчитанного количества, происходит

«перепоглощение». Повышение температуры процесса, давления водорода, активности катализатора снижает количество перепоглощенного водорода. В случае гидрирования 5, 17- докозадицина на 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{**}, модифицированном Eu₂O₃ (5% Eu), «перепоглощено» – 10 см³ H₂, при модифицировании Y₂O₃ (1% Y), «перепоглощено» – 3,4 см³ H₂ при гидрировании на 0,4 г катализатора тогда, как на 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{*} (0,4г) без модификатора «перепоглощено» 40,4 см³ H₂. Из анализа диаграмм изменения состава катализата (рисунок 1) при гидрировании видно, что реакционный процесс состоит из двух параллельно протекающих процессов: гидрирования и насыщения катализатора водородом.



Обозначения кривых: 1 – поглощенный водород, моль; 2 – состав катализата, %
Условия опыта: P_{H2} – 8 МПа, T-393К

Рис. 1. Диаграмма изменения состава катализата при гидрировании 5,17-докозадицина на 10 % Cu/ γ -Al₂O₃ катализаторе, модифицированном оксидом иттрия (1 % Y)

Факторы, повышающие скорость гидрирования (повышение температуры, рост давления, повышение количества катализатора при условии прохождения реакции в кинетической области, повышение активности катализатора при его модифицировании), понижают количество «перепоглощенного» водорода. «Перепоглощенный» водород идет на насыщение катализатора, поэтому совершенно не влияет на ход гидрирования, селективность процесса.

При хранении в течение 2 месяцев продуктов, образовавшегося при гидрировании 5, 17- докозадицина после поглощения 2,25 моля водорода, в результате прохождения процессов изомеризации обнаруживаются смеси цис-,цис-5, 17- докозадицина (98,5%) и суммы различных цис-,цис-диеновых изомеров (1,5%). (0,25 моля водорода идет на насыщение катализатора). Образовавшийся продукт характеризуется высокой биологической активностью и является аттрактантом непарного шелкопряда – вредителя садовых и лесных деревьев. Высокая аттрактивность полученного препарата подтверждена при испытаниях в лесах Белтсвилла (США).

ЛИТЕРАТУРА

1. Реутов О.А. Теоретические проблемы органической химии. М.: Изд. МГУ, 1956. 492 с.
2. Чувылкин Н.Д., Пак А.М., Казанский В.Б. Влияние электронного строения ацетиленовых производных на процесс их гидрирования на металлических катализаторах // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. вып.6. С. 1315–1322.
3. Патент РК №5229. Катализатор для получения высокомолекулярных цис-этиленовых изомеров // Пак А.М., Слепцов С.К., Картоножкина О.И., Бюлл, № 4. 15.10.97.
4. Pak A.M., Kartonozkina O.J., Mambetkazieva R.A., Abylkasova G.E. // Abstr. 5th Intern. Symp. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals. Lyon, Franc. 1999. P. 55.
5. Гудков Б.С., Субботин А.Н., Якерсон В.И. О возможности диссоциативной адсорбции водорода на металлической меди различного происхождений // Кинетика и катализ. 1999. Т.34. № 5. С. 909–912.
6. Larichev Y.V., Moroz B.L., Zaikovskii V.I., Yunusov S.M., Kaluzhnaya E.S., Shur V.B. Bukhtiyarov V.I. XPS and TEM Studies on the Role of the Support and Alkali Promoter in Ru/MgO and Ru-Cs⁺/MgO Catalysts for Ammonia Synthesis // J.Phys. Chem. 2007. Vol.111. P. 9427 – 9436.

REFERENCES

1. Reutov O.A. M.: *Izd. MGU*, **1956**. 492 (in Russ.).
2. Chuvylkin N.D., Pak A.M., Kazanskii V.B. *Kinetika i kataliz*. **1984**. 25. 6. 1315–1322 (in Russ.).
3. Patent RK №5229. Pak A.M., Slepov S.K., Kartonozhkina O.I., Biull, № 4. 15.10.97 (in Russ.).
4. Pak A.M., Kartonozhkina O.J., Mamchetkazieva R.A., Abylkasova G.E. *Abstr. 5th Intern. Symp. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals. Lyon. Franc.* **1999**. 55(in Eng.).
5. Gudkov B.S., Subbotin A.N., Iakerson V.I. *Kinetika i kataliz*. **1999**. 34. 5. 909–912 (in Russ.).
6. Larichev Y.V., Moroz B.L., Zaikovskii V.I., Yunusov S.M., Kalyuzhnaya E.S., Shur V.B. *Bukhtiarov V.I. J.Phys. Chem.* **2007**. 111. 9427 – 9436 (in Eng.).

Пак А.М., Жармагамбетова А.К., Жақсыбаев М.Ж., Назарымбетова Х.А.*

МЫС КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА 5,17 ДОКОЗАДИИНДІ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВТІ ГИДРЛЕУ

(«Д.В. Сокольский ат. органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

*Абай ат. Казак ұлттық педагогикалық университеті, Алматы қ.)

Стандартты әдіспен жасалынған мыс катализаторы 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{*} жетілдірілген әдіс бойынша дайындалған мыс катализаторы 10% Cu/ γ -Al₂O₃^{**} және жетілдірілген әдіспен жасалуымен қатар европий мен иттрий оксидтерімен түрлендірілген мыс катализаторлары катысымен 5,17 докозадииннің гидрлеуі зерттелді. Eu₂O₃-пен түрлендірілгенде реакция уақыты 6,6-2 есе, ал Y₂O₃- пен түрлендірілгенде реакция уақыты 10-4 есе төмендейді. Түрлендіру барысында катализаторлар белсенділіктерінің артуу себептері қарастырылған. 5,17 докозадиинді гидрлеу барысында жұпсыз шелкопрядтың аттарктанты болып табылатын – бақша және орман талдарының зиянкестері алынды.

Pak A., Zharmagambetova A., Zhaksibaev M., Nasarymbetova CH.*

STEREOSELEKTYVE HYDROGENATION 5.17 DOKOZADIIN ON COPPER CATALYSTS

(JSC "Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry. Sokolsky", Almaty

* Kazakh National Agrarian University, Almaty

** Kazakh National Pedagogical University. Abai Almaty)

Hydrogenation of 5.17 – docosadiyne on 10% Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by standard*, improved** methods as well as on improved and modified with europium or yttrium oxides catalysts have been studied. When modifying The reaction time is reduced 6.6 – 2 times on the catalysts modified with Eu₂O₃ and 4 -10 times on 10% Cu -Y₂O₃/ γ -Al₂O₃ The reasons of increasing activity of the modified catalysts have been discussed. The product of 5.17 – docosadiyne hydrogenation is used as the attractant of gypsy moth which is a pest of garden and forest trees.