

УДК 542.941.7:547.36:547.3

Б.С. СЕЛЕНОВА

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА НАНОСТРУКТУРНЫХ НАНЕСЕННЫХ ПОЛИМЕР-ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследованы каталитические свойства нанесенных на неорганические оксиды полимер-металлических комплексов палладия. Изучено влияние природы полимеров и носителей на селективность процесса гидрирования ацетиленовых спиртов.

За последние 30 лет достигнуты значительные успехи в использовании полимерметаллических комплексов (ПМК) в качестве катализато-

ров процессов органического синтеза, в том числе реакций гидрирования. Интерес к полимерметаллическим комплексам объясняется их отда-

ленным сходством с ферментами, обладающими уникальной способностью с высокой селективностью и активностью катализировать различные процессы в мягких условиях [1-4].

При взаимодействии функциональных групп линейных полимеров с ионами переходных металлов образуются активные, селективные и стабильные гетерогенные катализаторы, в которых большая часть наночастиц металла располагается в объеме макромолекулярных клубков [5-8].

Вместе с тем, такие катализаторы на основе полимерметаллических комплексов (ПМК) обладают рядом недостатков: частичным или полным смывом ионов металла в раствор, влиянием диффузионного фактора, т.е. имеются трудности при переносе субстратов к активным центрам, находящимся внутри полимерной матрицы.

Для преодоления этих проблем предлагается нанесение полимерметаллических комплексов на неорганические подложки, что может приводить к их равномерному распределению по поверхности носителя и уменьшению диффузионного фактора.

В настоящей работе были изучены катализические свойства нанесенных полимер-пallадиевых комплексов в реакциях гидрирования различных непредельных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесенные полимер-пallадиевые комплексы готовились по методике, описанной ранее [9,10]. Модификация оксидов осуществлялась водорастворимыми функционализированными полимерами. Количество полимера берется из расчета 1 атом палладия на 1 макромолекулярное звено. Приготовление катализаторов проводилось при комнатной температуре и постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

Катализические свойства нанесенных полимер-пallадиевых комплексов были изучены в гидрировании различных непредельных соединений. Реакцию проводили на установке для жидкофазного гидрирования при атмосферном давлении водорода. Навеску катализатора (0,05г) помещали в реактор «утку», вносили 25 мл растворителя (вода, этанол и гептан), промывали систему водородом (1литр), затем катализатор при встряхивании насыщали водородом в течение получаса и вводили гидрируемое вещество. Количество субстрата взято из расчета на по-

глощение 100 мл водорода. Определение скорости реакции осуществляли волюметрическим методом по поглощению водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были приготовлены нанесенные на оксиды магния и цинка пallадиевые катализаторы, кроме того, для сравнения в тех же условиях готовились Pd-ПВП комплексы, нанесенные на оксиды кремния и алюминия. Основой для выбора оксидов цинка и магния в первую очередь являлось то, что их удельная поверхность невелика по сравнению с оксидами кремния и алюминия. На таких носителях полимерный комплекс может сохранять способность к набуханию, закрепляясь всеми связями с поверхностью оксида. В случае носителей с высокой удельной поверхностью полимер как бы «растекается» по поверхности, обволакивает ее, закрепляясь, по-видимому, за счет физической адсорбции.

Катализическая активность нанесенных полимерных комплексов сравнивалась с активностью пallадиевых катализаторов, нанесенных на те же оксиды. В таблице 1 приведены данные исследования этих катализаторов в реакции гидрирования аллилового спирта в воде. Для выбранных оксидов определялась удельная активность методом БЭТ.

Таким образом, тестирование приготовленных систем показало, что более высокую активность и стабильность в гидрировании аллилового спирта (модельная реакция) проявляет ПМК нанесенный на оксид магния (табл.1).

Известно, что с помощью полимерной матрицы можно управлять селективностью катализатора [11,12]. Поскольку разработка катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых соединений в олефиновые производные является актуальной проблемой, то была изучена реакция гидрирования ацетиленового спирта C_{15} на катализаторах модифицированных различными полимерами.

Показано (табл.2), что модифицирование катализатора полимером основного характера приводит к повышению стабильности ($TON=4800$), при использовании неионного полимера повышается активность ($75,3 \cdot 10^{-6}$, моль/л.с.), а поликислота способствует увеличению селективности процесса (83%).

С целью получения катализаторов с меньшим содержанием активного компонента были

Таблица 1. Результаты гидрирования аллилового спирта на нанесенных на оксиды Pd и Pd-ПВП комплексах

Катализатор	Уд. поверхность (м ² /г) и другие характеристики оксидов	W · 10 ⁻³ , моль · сек ⁻¹ (г Pd) ⁻¹	Селектив- ность, %	Количество порций *
Pd/MgO	6,8, ионная проводимость, (основной)	3,0	100	8
Pd-ПВП/MgO		3,2	100	19
Pd-ПВП/ZnO	7,5 n-полупроводник, амфотерный (основной)	1,7	97,3	3
Pd/Al ₂ O ₃	Pd-ПВП/ZnO 88 ковалентный, амфотерный (кислый) Pd-ПВП/Al ₂ O ₃ Pd/SiO ₂ 156 изолятор (кислый)	2,4 1,7 0,9 0,4 1,3	95,4 78,0 74,6 56,3 59,3	11 1 1 1 1

* Количество порций аллилового спирта, гидрируемых без изменения скорости реакции

Таблица 2. Влияние природы полимеров на свойства 5%Pd-полимер/MgO катализаторов при гидрировании ацетиленового спирта C₁₅

Катализатор	Характеристика полимера	W*10 ⁻⁶ , моль/л.с.	S, %	TON
Pd/MgO	-	25,6	82	800
Pd-ПМВП/MgO	полиоснование	31,5	80	4800
Pd-ПЭГ/MgO	нейтральный	75,3	78	1700
Pd-ПАК/MgO	поликислота	45,0	83	1400

Таблица 3. Влияние количества активной фазы в Pd-ПМВП/MgO катализаторах на характеристики гидрирования 3,7,11-тритметилдодецин-1-ола-3

Pd-ПМВП/MgO	5,0% Pd	3,0% Pd	1,0% Pd
W·10 ⁻⁶ , моль/л.с.	31,5	23,9	15,5
S _{C=C} , %	80	81	86

приготовлены и испытаны Pd-ПМВП/MgO системы, содержащие 1,0; 3,0; 5% палладия. Результаты опытов показали (табл. 3), что уменьшение содержания палладия от 5 до 3 % не приводит к заметным изменениям свойств катализатора, но дальнейшее снижение количества Pd (до 1%) ведет к падению активности и увеличению избирательности процесса. Наибольшую селективность (86%) проявляет 1,0% Pd-ПМВП/MgO.

На наиболее активном 1%Pd-ПВП/MgO катализаторе было проведено гидрирование

(табл.4) бензола, нитробензола, аллилового спирта и двух ацетиленовых спиртов сложного строения (3,7,11-тритметилдодецин-1-ола и 3,7,11,16 тетраметилгексадецин-1-ола).

Показано, что тройная связь ацетиленовых спиртов гидрируется с наибольшими скоростями. При гидрировании 3,7,11-тритметилдодецин-1-ола процесс практически прекращается после поглощения 1 моля водорода. 3,7,11,16-тетраметилгексадецин-1-ол гидрируется до предельного спирта последовательно (Рисунок 1).

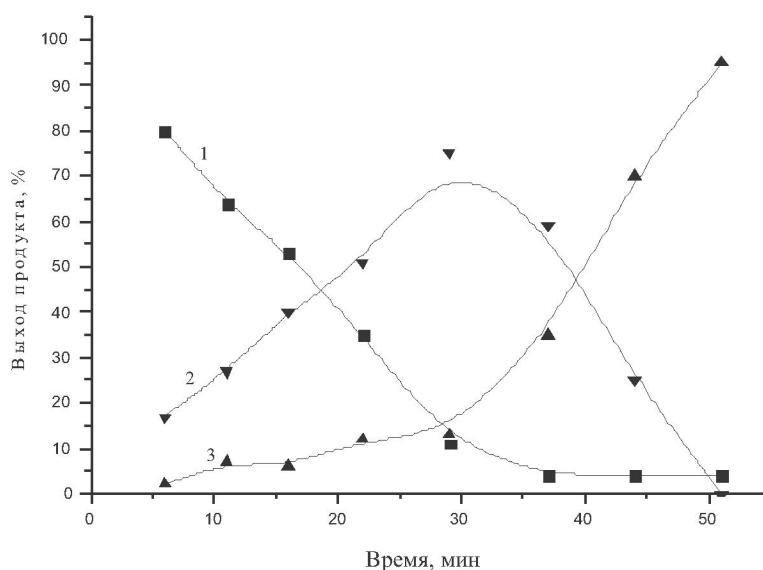


Рис. 1. Диаграмма состава катализата гидрирования 3,7,11,16 – тетраметилгексадецин -1-ола-3 (C_{20} – ин) на $Pd - ПВП/MgO$ катализаторе: 1) C_{20} – ин; 2) C_{20} – ен; 3) C_{20} – ан

Таблица 4. Результаты гидрирования непредельных соединений на 1%Pd-ПВП/ MgO

Гидрируемое соединение	$W \cdot 10^{-6}$, моль/л сек	Селективность гидр., %
3,7,11-триметилдодецин-1-ол	15,5	93
3,7,11,16 тетраметилгексадецин-1-ол	23,4	85
Аллиловый спирт	12,3	97,5
Нитробензол	1,6	-
Бензол	0,05	-

Примечание - растворитель – вода, $T = 25^{\circ}C$, давление водорода – 0,1 МПа

Вначале с большими скоростями (23,4 моль/л сек) восстанавливается тройная связь, и только после почти полной конверсии исходного соединения в олефиновое производное в катализаторе начинает с низкой скоростью накапливаться насыщенный спирт. При гидрировании двойной связи в олефиновых спиртах (аллиловый) и ароматических соединениях наблюдается резкое уменьшение скорости реакции (табл.4).

Таким образом, определены наиболее активные, селективные и стабильные катализаторы гидрирования, получаемые на основе полимер-содержащих наночастиц металлов VIII группы на неорганических подложках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blaser H.-U., Pugin B. and Spindler F. Progress in enantioselective catalysis assessed from an industrial point of view //J. Molec. Catal. A: Chemical. – 2005. - Vol.231, №1-2, - P.1-20.

2. Chen B., Dingerdissen U., Krauter J.G.E. et al. New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals // Appl. Catal. A: General. – 2005. – 280. – P.17-46.

3. Blaser H.-U. Heterogeneous catalysis for fine chemicals production // Catalysis Today. – 2000. – Vol.60, №3-4. P.161-165.

4. Blaser H.-U., Indolese A., Schnyder A., Steiner H., Studer M. Supported palladium catalysts for the fine chemicals synthesis //J. Molec. Catalysis A: Chemical. – 2001. 173 – P.3-18.

5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - Москва: Химия, 2000.672 с.

6. Помогайло А.Д. Катализ гетерогенизированными металлополимерными комплексами: достижения и перспективы // Кинетика и катализ. -2004.-T.45, №1.- С. 67-114

7. Karakhanov E.A., Neunerovets E.B., Dedov A.G. Soluble Metal Polymer Catalysts in the Hydrogenation of Organic Compounds //Applied Organometallic Chemistry. - 1990. -Vol.4. -P. 1-7.

8. Ren L.Z., Meng L.J. Suzuki coupling reactions catalyzed by poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium) bromide stabilized palladium nanoparticles in aqueous solution //EXPRESS Polymer Letters. – 2008. – Vol.2, №4. – P. 251-255

9. Пат. 11176 РК. Способ приготовления катализатора с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования непредельных соединений /Жармагамбетова А.К., Комашко Л.В., Курманбаева И.А., Селенова Б.С., Мухамеджанова С.Г.; опубл.15.11.05. Бюл. №11.-2с.
10. Жармагамбетова А.К., Селенова Б.С., Мухамеджанова С.Г., Комашко Л.В., Курманбаева И.А. Модифицированные поли-2-винилпиридином нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования. // Журнал прикладной химии. – 2000. - Т.73, вып.8. – С.1320-1323.
11. Bergbreiter D.E. The use of soluble polymers to effect homogeneous catalyst separation and reuse // Catalysis Today. - 1998.-Vol.42.- P.389-397.
12. Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе. Под ред. П.Ходжа и Д.Шерингтона. Москва: Мир, 1983.- 608 с.

Резюме

Палладийдің бейорганикалық тотықтарға отырғызылған полимер-металдық комплекстерінің каталитикалық қасиеттері зерттелген. Ацетиленді спирттерді гидрилеу процесінің талғамдылығына полимерлер мен тасымалдағыштар табигаттарының өсері зерттелген.

Summary

Catalytic properties of supported on inorganic oxides polymer-palladium complexes have been studied. The effect of the nature of polymers and supports on the selectivity of the hydrogenation of acetylene alcohols has been studied.

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

Поступила 24.04.10 г.