

A.T. ЗАМАНБЕКОВА

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЭГ-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕДНОПАЛЛАДИЕВЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВОГО СПИРТА

Изучено влияние соотношения металлов в 1% (Pd+Cu)-ПЭГ/ZnO катализитических системах на гидрирование 3,7,11,15-тетраметилгексадецен-1-олу-3. Показано, что при добавлении палладия в медный катализатор, модифицированных ПЭГ, увеличивается как активность, так и избирательность по олефиновому спирту. Оптимальным является 1%Pd-ПЭГ/ZnO, на котором при высокой скорости реакции селективность по 3,7,11,15-тетраметилгексадецен-1-олу-3 достигает 83,3%. Стабильность катализатора (TON) составляет 12000 циклов на 1 атом палладия.

Создание новых катализаторов на основе наночастиц металлов, обладающих высокой активностью и селективностью, является приоритетным направлением развития современных катализитических технологий. Использование полимеров в качестве компонентов таких катализитических систем дает возможность комбинировать преимущества как гомогенных (высокая активность и селективность), так и гетерогенных (простота отделения от реакционной среды и возможность регенерации) катализаторов [1].

Гидрогенизация широко используется в производстве лекарственных препаратов и биологически активных веществ. Наиболее часто применяемые катализитические системы включают в себя металлы платиновой группы, а также никелевые, меднохромовые и никельхромовые катализаторы, полученные методом соосаждения [2]. Большинство процессов тонкого органического синтеза осуществляется при повышенных давлениях и температурах. В связи с этим большое внимание уделяется разработке новых полимермодифицированных катализитических систем, обладающих высокой селективностью, стабильностью и активностью в мягких условиях.

В настоящей работе были приготовлены и протестиированы в реакции селективного гидрирования ацетиленовых спиртов новые металлокомплексные катализаторы, закрепленные на модифицированных полимерами неорганических носителях.

### Экспериментальная часть

Для приготовления палладийсодержащих катализаторов в водную суспензию носителя

(1 г оксида цинка в 5 мл воды) при комнатной температуре и постоянном перемешивании при капыванием добавляли водный раствор полиэтиленгликоля (ПЭГ) и интенсивно перемешивали в течение 2 часов. Затем добавляли 5 мл водного раствора  $H_2PdCl_4$ , содержащего 0,0101г Pd, и перемешивали в течение 3 часов до полного связывания хлорида палладия. Полученную систему выдерживали в маточном растворе в течение не менее 10 часов, после чего осадок промывали водой и сушили на воздухе. Аналогично готовились медьсодержащие системы.

Биметаллические (Pd+Cu) катализаторы готовились по вышеуказанной методике в водной среде. Оксид цинка обрабатывался водным раствором ПЭГ, при капыванием добавлялся водный раствор первого металла, затем через 3 часа при капывался водный раствор второго металла.

В процессе приготовления варьировалось содержание металлов в биметаллической системе (Pd+Cu) от 1:1 до 3:1 и количество полимера.

Гидрирование ацетиленовых спиртов проводили по методике, предложенной в работе [3-4], водородом из баллона на установке для жидкоквазициклического гидрирования при атмосферном давлении водорода. Навеску катализатора (0,05 г) помещали в реактор «утку», вносили 20 мл растворителя (этанол), промывали систему водородом (1 л), затем катализатор при встряхивании насыщали водородом в течение получаса и вводили гидрируемое вещество – ацетиленовый спирт  $C_{20}$ . Количество ацетиленового спирта составляло 0,75 мл из расчета на поглощение 100 мл водорода. Скорость реакции определяли волюметрическим методом по поглощению водорода.

**Таблица 1. Результаты гидрирования 3, 7, 11, 15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 в этаноле на 1% палладий-медных ПЭГ-модифицированных катализаторах на ZnO**  
Условия опыта: масса кат. 0,05г; T=40°C; P=1 атм; объем растворителя – 20 мл

№	Катализатор	Скорость реакции, W*10 <sup>-4</sup> моль/л.с	S <sub>C=C</sub>	TON
1	Cu-ПЭГ/ZnO	0,1	48,2	-
2	Pd+Cu (1:3) -ПЭГ/ZnO	0,4	70,9	-
3	Pd+Cu (1:1) -ПЭГ/ZnO	0,6	74,0	800
4	Pd+Cu (3:1) -ПЭГ/ZnO	2,3	81,0	7800
5	Pd-ПЭГ/ZnO	15,7	83,3	12000

### Результаты и их обсуждение

Синтезированные на основе палладия и меди полимерстабилизированные каталитические системы исследовались в реакциях селективного гидрирования 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 (ацетиленовый спирт C<sub>20</sub>) в мягких условиях.

Ранее [5-7] было показано, что полимермодифицированный медный катализатор, нанесенный на неорганический носитель в селективном гидрировании ацетиленового спирта 11-гексадецин-1-ола, проявил стопроцентную селективность. Однако процесс приготовления такого катализатора (10%Cu-ПВП/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) многостадийный, включающий высокотемпературные стадии прокаливания и восстановления.

Нами разработаны 1% медные и палладий-медные катализаторы с различным соотношением активной фазы, приготовленные последовательной адсорбцией полимера, а затем металла на неорганические носители. Полученные системы протестированы в реакции гидрирования 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 (табл. 1).

Результаты гидрирования ацетиленового спирта C<sub>20</sub> на исследуемых катализаторах показали, что наименее активным является монометаллический медный катализатор. Модификация его палладием приводит к повышению эффективности процесса – с увеличением содержания количества палладия в биметаллических системах скорость реакции возрастает в 23 раза, а селективность по олефиновому спирту – в 1,7 раза. Наиболее активным среди разработанных катализаторов оказался 1%Pd-ПЭГ/ZnO катализатор, селективность которого достигает 83,3%. Стабильность катализаторов увеличивается в аналогичной последовательности. При многократном использовании 1%Pd-ПЭГ/ZnO скорость реакции остается постоянно высокой при гидрировании

16 порций субстрата (рис.1, кривая 1). Последующие вводимые в реактор порции ацетиленового спирта восстанавливаются с более низкими скоростями. На палладиевом катализаторе, приготовленном без полимера, высокая активность сохраняется только при гидрировании 9 порций ацетиленового спирта (рис.1, кривая 2), а затем резко снижается. Количество каталитических циклов на 1 атом палладия (turnover number – TON) на Pd-ПЭГ/ZnO возросло в 3 раза по сравнению с Pd/ZnO. Из-за малой скорости гидрирования на 1%Cu-ПЭГ/ZnO и 1%(Pd+Cu) (1:3) - ПЭГ/ZnO катализаторах стабильность не изучалась.

Таким образом, разработан одностадийный способ получения медных и палладий-медных систем при комнатной температуре. Исследование катализаторов в процессе селективного гидрирования 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 в мягких условиях (T=313K; P=0,1МПа) показало, что оптимальным является 1%Pd-ПЭГ/ZnO, селективность которого по олефиновому спирту

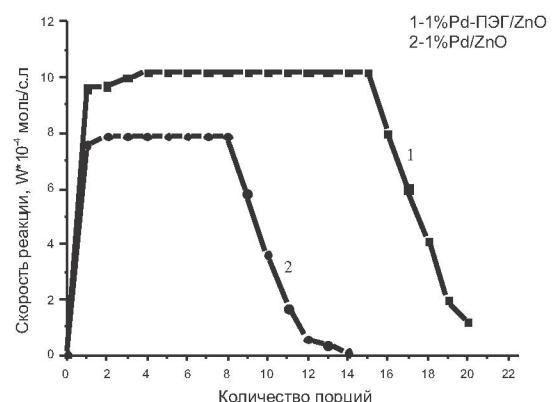


Рис.1. Гидрирование последовательных порций C<sub>20</sub> на 1 % Pd-ПЭГ/ ZnO и 1 % Pd/ ZnO катализаторах

Условия опыта: масса катализатора – 0,05г, T<sub>on</sub> = 40°C, P=1 атм, растворитель – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

достигает 83,3% при скорости реакции  $15,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л.с. Также высока и стабильность этого катализатора – количество каталитических актов на один атом металла (TON)=12000, что обусловлено стабилизирующей ролью полимера.

*Автор выражает благодарность*

*АО «Фонд науки» за финансовую поддержку (грант по итогам конкурса «Шарықтау»)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sulman E.M., Matveeva V.G., Usanov A.E., Kosivtsov Y., Demidenko G.N., Bronstein L.M., Chernyshov D.M., Valetsky P.M. Dehydrolinalool hydrogenation with novel mono- and bimetallic colloidal catalysts prepared in block copolymers micelles // 9<sup>th</sup> Int. Symp. SHHC-9: Book of Abstracts. – Southampton, 1998. - P. 133.
2. Навалихина М.Д., Крылов О.В. Разработка и использование в промышленности новых катализаторов гидрирования // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, №1. – С. 86-98.
3. Сокольский Д.В., Жармагамбетова А.К., Мухамеджанова С.Г., Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Салтыбаева С.С. О каталитической активности поливинилпиридиновых комплексов палладия.//Доклады АН СССР. -1985. - Т.283, №3.- С. 256 -259.
4. Sokolskii D.V., Zharmagambetova A.K., Mukhamedzhanova S.G., Bekturov E.A. and Kudaibergenov S.E. Poly(vinylpyridine) complexes of palladium as hydrogenation catalysts. Effect of polymeric ligand structure //React. Kinet. Catal. Lett. -1987. -Vol. 33, №2. -P. 387-392.
5. Картонојсина О.И., Пак А.М., Жармагамбетова А.М., Жаксибаев М.Ж., Заманбекова А.Т. Медные полимер-содержащие катализаторы стереоселективного гидрирования ацетиленовых соединений // Известия НАН РК, серия химическая. – 2005. - №5. – С.12-17.

6. Жармагамбетова А.М., Картонојсина О.И., Жаксибаев М.Ж., Пак А.М., Заманбекова А.Т. Стереоселективное гидрирование 9-трикозина на меднокомплексных катализаторах, закрепленных лигандами на носителе // Известия научно-технического общества «КАХАК». – 2006. - №1 (14). – С. 18-22.

7. Пак А.М., Жаксибаев М.Ж., Картонојсина О.И., Жармагамбетова А.М., Заманбекова А.Т. Стереоселективное гидрирование 9-гексадецин-1-ола на меднокомплексных катализаторах // Известия научно-технического общества «КАХАК». – 2006. - №1 (14). – С. 45-50.

#### Резюме

1% (Pd+Cu)-ПЭГ/ZnO катализатордағы металдардың катынасының 3,7,11,15-төртметилгексадецин-1-ол-3-тін селективті гидрлеуіне өсірі қарастырылған. Мыскомплексті жүйеге палладийді қосқанда оның белсенділігі және олефинді спирт бойынша селективтілігі жогарылайтындығы көрсетілген. Оңтайлы болып 1%Pd-ПЭГ/ZnO саналады. Олефинді спирттің шыбымы реакцияның жоғары жылдамдық кезінде 83,3% құрайды. Бұл катализатордың тұрақтылығы (TON)=12000.

#### Summary

The influence of the ratio of metals in 1% (Pd + Cu) - PEG/ZnO catalytic systems on hydrogenation of 3,7,11,15-tetramethylhexadecyne-1-ol-3 has been studied. It is shown that the addition of palladium in copper catalyst modified with PEG led to the increase of both the activity and selectivity on olefin alcohol. The best catalysts among the developed systems is 1% Pd-PEG/ZnO, which at a high rate of reaction showed 83,3% selectivity on 3,7,11,15- of 3,7,11,15-tetramethylhexadecene-1-ol-3. The stability of the catalyst (TON) is 12000 cycles per 1 Pd atom.

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

г.Алматы

Поступила 10.01.10 г.