

МОДИФИКАЦИЯ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

С.П. Михайлов, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

Процесс каталитической гидроконденсации является основным для синтеза огромного количества химических соединений. Примером таких соединений могут являться N-содержащие функциональные соединения, которые можно использовать в качестве исходного продукта для получения фармацевтических препаратов и агрохимикатов. За последние годы было проделано не мало исследований по поиску наиболее активного и селективного гетерогенного катализатора реакции восстановительного аминирования. Настоящая статья посвящена изучению Ni – содержащих катализаторов на основе полимерных носителей и результатам их модификации.

Ключевые слова: *восстановительное аминирование, катализатор, амин, каталитическая активность, носитель катализатора.*

В последние годы интерес к ресурсосберегающим процессам синтеза различных химических соединений, а в частности к реакции восстановительного аминирования сильно возрос [1–3]. Это связано с тем, что продуктом восстановительного аминирования D-глюкозы и метиламина является N-метилглюкамин, широко применяемый в медицинской химии для высокоэффективного повышения солюбилизации и стабилизации биологически активных соединений [4], используемых при лечении вирусных заболеваний [5], для лечения проблем опорно-двигательной системы человека [6], при терапии онкологических заболеваний [7], а так же используется как катализатор для [8,9]. Для увеличения скорости процесса синтеза, активности и селективности по отношению к целевому продукту, некоторые из образцов катализаторов приходится модифицировать [10,11].

Для введения дополнительных аминокислотных групп в структуру сверхсшитого полистирола использовался хлорированный образец сверхсшитого полистирола (20 г), который помещался в стеклянную трубку и нагревался в атмосфере аммиака до 200 °С. Стеклянную трубку соединяли с колбой, заполненной раствором серной кислоты, для нейтрализации аммиака. Модификацию сверхсшитого полистирола проводили в течение двух часов, затем реакционную м.г. трубку охлаждали до температуры окружающей среды. Образец СПС промывали на фильтре Шотта и сушили в вакууме. Образцы

модифицированного аммиаком сверхсшитого полистирола были обозначены как СПС-N.

Модификация образцов СПС пероксидом водорода и хлором приводит к повышению кислотности поверхности (рис. 1). Модифицированные образцы СПС перекисью водорода и хлором характеризуются слабыми пиками хемосорбции аммиака (рис. 1). Образец СПС, модифицированный аммиаком, характеризуется слабым хемосорбционным ответом диоксида углерода в диапазоне 130-180 °С. Исходный образец СПС показывает крайне низкую поверхностную кислотность 0,02 мкмоль (NH₃)/г(СПС), модификация СПС пероксидом водорода приводит к соответствующему повышению поверхностной кислотности до 0,27 мкмоль (NH₃)/г(СПС), модификация СПС хлором приводит к повышению кислотности поверхности до 0,62 мкмоль (NH₃)/г(СПС) (рис. 1). Для СПС, модифицированного аммиаком, было отмечено повышение поверхностной основности с 0,01 мкмоль (CO₂)/г(СПС) до 1,25 мкмоль (CO₂)/г(СПС).

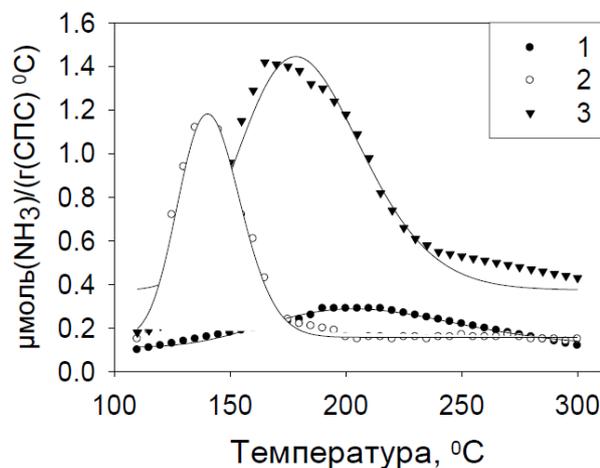


Рис. 1. Кривые десорбции аммиака для образцов сверхсшитого полистирола: 1 – исходный СПС, 2 – СПС-Ож, 3 – СПС-С₁

Синтезированные катализаторы на основе Ni характеризуются схожей концентрацией Ni в диапазоне от 20,1 мас.% до 23,2 мас.% (Таблица 1). Некоторое увеличение содержания Ni может быть связано с наличием поверхностно-активных групп в случае применения модифицированного сверхсшитого полистирола. Площадь поверхности мезопор уменьшается от 126 м²/г до 69 м²/г (таблица 1) в случае модифицированного сверхсшитого полистирола.

Таблица 1

Физико-химические характеристики образцов сверхсшитого полистирола

| Образец | Ni мас. % | Площадь поверхности, м/г* | | H ₂ ммоль/г |
|---------------|--------------|---------------------------|-----------|------------------------|
| | | Мезопоры | Микропоры | |
| СПС-Ni-25% | 20.1 | 126 | 415 | 0.064 |
| СПС-Cl-Ni-25% | 22.8 | 84 | 315 | 0.092 |
| СПС-N-Ni-25% | 23.2 | 69 | 224 | 0.121 |

* - t-плот

Такое же явление наблюдается при изменении площади поверхности микропор для модифицированного и немодифицированного гиперсшитого полистирола. Увеличение площади поверхности могут быть связано с увеличением количества наночастиц в случае модификации поверхности СПС, что может быть подтверждено увеличением количества доступного активного металла с 0,064 ммоль (H₂)/г (Cat) до 0,121 ммоль (H₂) / г (Cat).

Исследование степени окисления Ni показало частичное восстановление ацетата никеля в атмосфере водорода для всех образцов. Исходный образец СПС-Ni-25% (рисунок 2) содержал ацетат никеля в матрице СПС, в то время как после восстановления образца водородом (рисунок 2) присутствовали оксиды никеля и металлический никель.

Анализ реакционной среды на наличие моносахаридов, полиолов и N-метилглюкозамина проводили с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа (ВЭЖХ, Chromatech Kristall 2014, Россия), оборудованного рефрактометрическим детектором и колонкой Reprogel-H (Dr. Maisch GmbH, Германия), характеризующейся длиной 500 мм, диаметром 10 мм и теоретическим количеством тарелок 40000. Типичный анализ проводили в следующих условиях: элюент - 9 mM раствор H₂SO₄, объемный поток элюента 0,5 мл/мин, температура колонки 25 °C, давление элюента 2 МПа, продолжительность анализа 40 мин.

Качественная идентификация образующихся веществ проводилась с использованием внешних стандартов чистых веществ. Для анализа ВЭЖХ, 0,5 мл реакционной среды фильтровали через шприцевой фильтр.

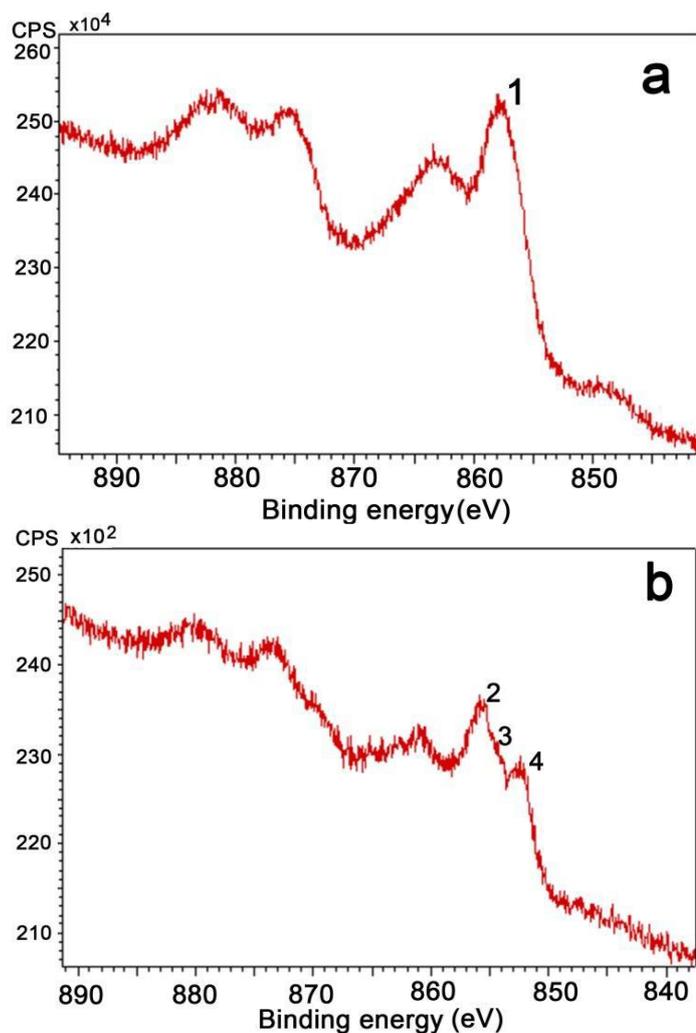


Рис. 2. РФЭС спектр образца СПС-Ni-25% а) до восстановления, б) после восстановления: 1 – $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 2 – Ni_2O_3 , 3 – NiO , 4 – Ni

Каталитическое получение N-метилглюкозамина с использованием Ni-содержащих катализаторов показало значительное увеличение скорости процесса синтеза (таблица 2) для всех образцов по сравнению с не модифицированным никелем типа Ренея. Увеличение скорости может быть связано с соответствующим увеличением поверхностной концентрации активного металла. Кроме того, имело место некоторое увеличение селективности катализатора по отношению к N-метилглюкозамину (таблица 2). Значительное улучшение селективности по отношению к N-метилглюкозамину можно объяснить увеличением скорости реакции гидрирования, в то время как скорость реакции процесса изомеризации D-глюкозы в D-фруктозу остается неизменной.

Таблица 2

Каталитические свойства синтезированных катализаторов

| Образец | W, моль _{суб} /моль _{мет} *С | Селективность по N-метил- глюкозамину | Селективность по D-манитолу |
|---------------|---|---|--------------------------------|
| Ni-Ренея | 0.09 | 91 | 9 |
| СПС-Ni-25% | 0.10 | 93 | 7 |
| СПС-Ок-Ni-25% | 0.11 | 95 | 5 |
| СПС-Cl-Ni-25% | 0.14 | 96 | 4 |
| СПС-N-Ni-25% | 0.27 | 98 | 2 |

* - $t=160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{D-глюкозы}}=C_{\text{метиламина}}=1.8\text{ моль/л}$, $m_{\text{кат}}=6\text{ г}$, $p(\text{H}_2)=40\text{ атм}$

Таким образом, модификация поверхности сверхсшитого полистирола приводит к соответствующему увеличению поверхностной концентрации никеля. Увеличение поверхностной концентрации активного металла приводит к увеличению скорости протекания каталитического синтеза N-метилглюкозамина и селективности к N-метилглюкозамину. Избирательность процесса по отношению к N-метилглюкозамину тесно связана со скоростями побочной реакции образования D-маннита. В случае высокой поверхностной концентрации активного металла преобладает прямая реакция синтеза N-метилглюкозамина, а побочная реакция образования D-маннита частично подавляется. Было установлено, что достигнутая скорость для наиболее активного катализатора составляет 0.27 моль_{суб}/моль_{мет}*С, а селективность катализаторов к N-метилглюкозамину составляет 98%.

Работа выполнена при финансовой поддержке АС «Фонд-М» (договор 16436ГУ/2021 от 28.05.2021).

Список литературы:

1. Jia W. et al. Efficient supercritical carbon dioxide promoted reductive amination of furfural using water as hydrogen donor over Ni/CaCO₃ // Journal of Cleaner Production. Elsevier, 2022. V. 345. P. 131029.
2. Lin C. et al. An efficient approach to biomass-based tertiary amines by direct and consecutive reductive amination of furfural // Journal of Catalysis. Academic Press, 2022. V. 410. P. 164–179.
3. Zou H., Chen J. Efficient and selective approach to biomass-based amine by reductive amination of furfural using Ru catalyst // Applied Catalysis B: Environmental. Elsevier, 2022. V. 309. P. 121262.
4. Chandrasekaran R.K., Murugavel S., Silambarasan T. Computer Aided Drug Design of 1,2,3-Triazole Fused Bioactive Derivative Targeting Glucosamine-6-Phosphate Synthase (GlmS) – XRD, Computational Crystallography, and Molecular Simulation Approach // Polycyclic Aromatic Compounds. Taylor and Francis Ltd., 2022.

5. Woods S. et al. Glucosamine-NISV delivers antibody across the blood-brain barrier: Optimization for treatment of encephalitic viruses // *Journal of Controlled Release*. Elsevier, 2020. V. 324. P. 644–656.
6. Şahin Ş. et al. Development, characterization and research of efficacy on in vitro cell culture of glucosamine carrying hyaluronic acid nanoparticles // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. Elsevier, 2019. V. 52. P. 393–402.
7. Zheng C. et al. Design, synthesis and biological evaluation of new ganglioside GM3 analogues as potential agents for cancer therapy // *European Journal of Medicinal Chemistry*. Elsevier Masson, 2020. V. 189. P. 112065.
8. Korade S.N. et al. Meglumine catalyzed one pot synthesis of new fluorescent 2-amino-4-pyrazolyl-6-aryldiazenyl-4H-chromene-3-carbonitriles // *Synthetic Communications*. Bellwether Publishing, Ltd., 2021. V. 51, № 15. P. 2336–2348.
9. Ahmadi M., Moradi L., Sadeghzadeh M. Green synthesis of benzochromenopyrimidines in the presence of MWCNTs@SiO₂/MSA as a new and effective solid acid catalyst under microwave irradiation // *Journal of Molecular Structure*. Elsevier, 2021. V. 1235. P. 130183.
10. Yue C. et al. Nickel- and cobalt-based heterogeneous catalytic systems for selective primary amination of alcohol with ammonia // *Arabian Journal of Chemistry*. Elsevier, 2022. V. 15, № 6. P. 103865.
11. Bukhtiyarova M. v., Bukhtiyarova G.A. Reductive amination of levulinic acid or its derivatives to pyrrolidones over heterogeneous catalysts in the batch and continuous flow reactors: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon, 2021. V. 143. P. 110876.

Об авторах:

МИХАЙЛОВ Степан Петрович – специалист по учебно-методической работе кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: stefan.oblivion@mail.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: doludav@yandex.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: matveeva@science.tver.ru

MODIFICATION OF NICKEL CATALYSTS FOR REDUCTIVE AMINATION BASED ON POLYMER SUPPORTS

S.P. Mikhailov, V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, V.G. Matveeva

Tver State Technical University, Tver

The process of catalytic hydrocondensation is the main one for the synthesis of a huge number of chemical compounds. An example of such compounds can be N-containing functional compounds that can be used as a starting product for the production of pharmaceuticals and agrochemicals. In recent years, a lot of research has been done to find the most active and selective heterogeneous catalyst for the reductive amination reaction. This article is devoted to the study of Ni-containing polymer-supported catalysts and the results of their modification.

Keywords: *reductive amination, catalyst, amine, catalytic activity, catalyst support.*