

УДК 544.473:66.097.3

## ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИНОВ В СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Е.А. Холкина<sup>1</sup>, Л.Ж. Никошвили<sup>1</sup>, А.С. Морозов<sup>2</sup>, И.В. Бессонов<sup>2</sup>,  
L. Kiwi-Minsker<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный технический университет

<sup>2</sup>АО «Перспективные медицинские технологии», г. Москва

<sup>3</sup>Тверской государственный университет  
*Региональный технологический центр*

Селективное гидрирование ацетиленовых спиртов, в частности 2-метил-3-бутин-2-ола, нашло широкое применение в синтезе биологически активных веществ и душистых соединений. Полимерные материалы могут служить альтернативой при создании Pd-содержащих каталитических систем. В рамках данной работы синтезирован ряд Pd катализаторов на основе полиаминов при варьировании природы прекурсора палладия и типа полиамина. Показано, что разработанные катализаторы проявляют высокую селективность (более 98%) и активность в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола.

**Ключевые слова:** *палладий, полиамины, селективное гидрирование, 2-метил-3-бутин-2-ол.*

Селективное гидрирование тройной углеродной  $-C\equiv C-$  связи алкинолов является одной из основных стадий при производстве синтетических душистых веществ и жирорастворимых витаминов А, Е и К [1, с. 48]. Данный процесс требует тщательного подбора катализаторов, которые должны проявлять высокую селективность по отношению к олефиновым спиртам. Исторически первым промышленным катализатором гидрирования алкинолов является катализатор Линдляра (Pd/CaCO<sub>3</sub>), модифицированный ацетатом свинца и хинолином [2, с. 31]. Использование данного катализатора позволяет достичь 95% селективности по олефиновому спирту при 100% конверсии субстрата [3, с. 509], однако применение указанных модификаторов приводит к загрязнению целевых продуктов и экологически небезопасно.

Альтернативой неорганическим носителям при создании палладий-содержащих катализаторов являются полимерные матрицы, позволяющие избежать необходимости использования модификаторов за счет повышения селективности по целевым продуктам.

Сильное влияние на реакционную способность катализаторов оказывает природа полимерной матрицы носителя, что неоднократно

наблюдалось в различных типах реакций, в том числе в гидрировании тройной углеродной связи [4, с. 156; 5, с. 103]. Наночастицы металлов могут стабилизироваться не только за счет уникальных текстурных свойств полимерных матриц, но и вследствие координационного взаимодействия наночастиц с функциональными группами органического носителя [6, с. 286].

Использование функционализированных полимеров способствует повышению дисперсности металлов-катализаторов, облегчает диффузию реагентов в порах полимера, а также взаимодействие реагентов с наночастицами металлов [7, с. 164]. Наличие аминогрупп, способных связываться с соединениями металлов VIII группы посредством комплексообразования, делает азот-содержащие полимерные матрицы одними из наиболее перспективных носителей.

В рамках данной работы проведено исследование каталитических свойств Pd-содержащих полимерных систем на основе полиаминов. Катализаторы с расчетным содержанием палладия 2%(масс.) (по данным ренгенфлуоресцентного – РФА) были синтезированы методом импрегнации при варьировании природы прекурсора активного металла ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ) и типа полиамина (молекулярная масса, степень сшивки). Применяемые азот-содержащие полимеры характеризуются различной гидрофильностью – все полиамины гидрофильны, за исключением М34С и М41А (слабо гидрофобны), а также наличием функциональных групп (таблица 1).

Исходные полимеры и синтезированные катализаторы были охарактеризованы с использованием следующих методов анализа: низкотемпературная адсорбция азота, термогравиметрическое (ТГ) исследование, ИК-Фурье спектроскопия, РФА, растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Свойства синтезированных каталитических систем были изучены в реакции селективного гидрирования тройной связи (рис. 1) 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ). Реакция проводилась при температуре 65°C в термостатируемом стеклянном реакторе при атмосферном давлении водорода с использованием этанола в качестве растворителя. Все катализаторы перед началом тестирования подвергались обработке водородом в течение 60 мин в условиях реакции. Катализаторы анализировали методом газовой хроматомасс-спектрометрии (Shimadzu GCMS-QP2010S).

Анализ полиаминов методом низкотемпературной адсорбции азота показал наличие преимущественно мезо- и макропор, при этом удельная площадь поверхности варьировалась в пределах 23–70 м<sup>2</sup>/г (по модели t-график) в зависимости от типа полиамина. Несмотря на столь

незначительную площадь поверхности, стоит отметить способность данных материалов к набуханию в полярных растворителях, что облегчает синтез катализаторов и обеспечивает доступ реагентов к активным центрам.

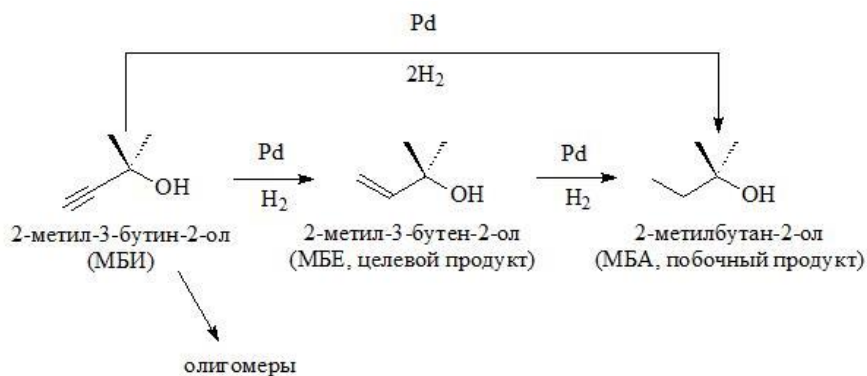


Рис. 1. Схема селективного гидрирования МБИ

Для определения границ термической стабильности носителей было проведено термогравиметрическое (ТГ) исследование. В качестве примера представлена ТГ-кривая полиамина М33С (рис. 2), характеризующегося гидрофильностью, а также наличием свободных аминогрупп.

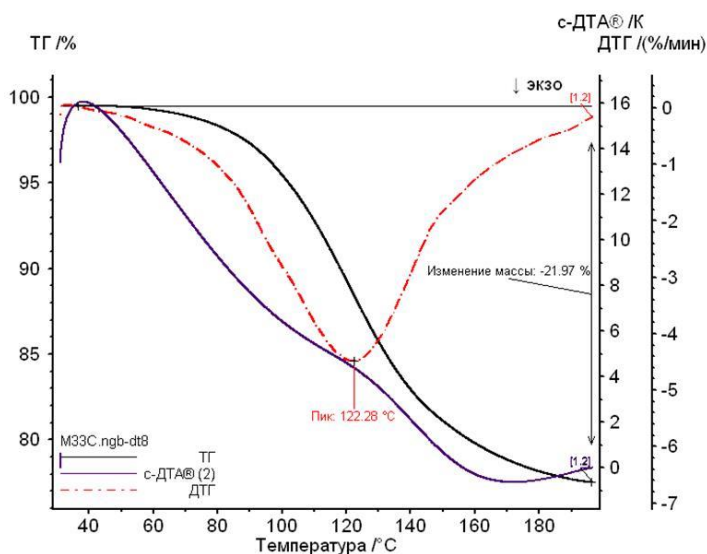


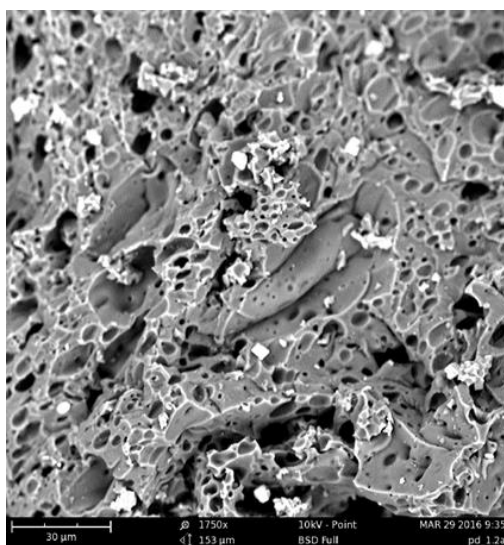
Рис. 2. ТГ-кривая полиамина М33С

Как следует из рис. 2, при температуре выше 80°C полимерная матрица М33С начинает интенсивно терять массу (до 22 %). Важно отметить, что потеря массы не связана с термической деструкцией

полимера, а происходит вследствие потери воды, т. к. полиамины данного типа обладают высокой гигроскопичностью. Указанная тенденция характерна и для остальных полиаминов. Таким образом, можно проводить тестирование катализаторов на основе полиаминов при температуре 65°C без риска разрушения внутренней структуры полимера.

Методом ИК-Фурье спектроскопии было показано, что структура полимера сохраняется в процессе синтеза катализаторов, а также в ходе каталитического тестирования в гидрировании МБИ.

На рис. 3, в качестве примера, представлена РЭМ микрофотография катализатора Pd/M33C ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ).



Р и с . 3. РЭМ микрофотография образца Pd/M33C ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ )

Из представленной микрофотографии видно, что катализатор Pd/M33C ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) имеет пористую структуру. Активный металл присутствует на поверхности полимера в виде агрегатов белого цвета, а также в виде кристаллов прекурсора  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (согласно результатам картирования поверхности по элементному анализу).

В таблице представлены результаты тестирования синтезированных каталитических систем.

Каталитические свойства 2%-Pd систем на основе полиаминов

Катализатор	Прекурсор Pd	Функциональные группы носителя	Селективность по МБЕ, % (при 90% конверсии МБИ)	$W_{50}$ , моль(МБИ)/(мольPd · с)*
Pd/M33C-1	PdCl <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	96	0.2
Pd/M33C-2	PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>		99	0.6
Pd/M33C-3			99	0.9
Pd/M33B	Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	99	0.7
Pd/M34C		-NH <sub>2</sub>	98	1.1
Pd/M37A		-NH <sub>2</sub> , -C(O)NH-	98	1.0
Pd/M39A		-NH, -COOH	97	0.8
Pd/M41A		-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>	97	0.9
Pd/M42C		-NH <sub>2</sub>	99	1.4
Pd/M47A		-NH, -PO(OH) <sub>2</sub>	98	0.8
Pd/M50C		-NH <sub>2</sub>	97	0.5

\*приведенная скорость гидрирования (рассчитана на момент времени, соответствующий 50% конверсии МБИ).

Варьирование природы прекурсора активного металла (таблица) показало, что наилучшие результаты в гидрировании МБИ до МБЕ достигаются при использовании ацетата палладия в качестве прекурсора (99% селективность при 90% конверсии субстрата). Кроме того, показано, что поведение катализаторов в значительной степени зависит от типа полиамина. Так, наилучшие результаты достигаются при использовании носителей, имеющих в своем составе свободные аминогруппы.

При тестировании промышленного катализатора Линдляра (2%-Pd/CaCO<sub>3</sub>) достигается 95% селективность при 95% конверсии субстрата, тогда как каталитические системы на основе полиаминов позволяют достичь 99% селективности при той же степени конверсии.

Таким образом, катализаторы на основе полиаминов могут быть рекомендованы для дальнейшего исследования с целью возможного промышленного использования в реакциях тонкого органического синтеза.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 15-19-20023).

### Список литературы

1. Bonrath W., Eggersdorfer M., Netscher T. // *Catalysis Today*. 2007. V. 121. P. 45–57.
2. Tschan R., et al. // *Catalysis Letters*. 2001. V. 75 P. 31–36.
3. Witte P.T., et al. // *Topics in Catalysis*. 2012. V. 55. P. 505–511.
4. Corain B., Kralik M. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. V. 159. P. 153–162.

5. Валецкий П.М. и др. // Российские нанотехнологии. 2009 № 9–10. С. 94–108.
6. Стахеев А.Ю. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. Т. 2. С. 284–290.
7. Dabbawala A.A., Mishra D.K, Hwang J.S. // Catalysis Today. 2016. V. 265. P. 163–173.

## **PALLADIUM CATALYSTS BASED ON POLYAMINES IN SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE ALCOHOLS**

**E.A. Kholkina<sup>1</sup>, L.Zh. Nikoshvili<sup>1</sup>, A.S. Morozov<sup>2</sup>, I.V. Bessonov<sup>2</sup>,  
L. Kiwi-Minsker<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Tver State Technical University, Tver

<sup>2</sup>Joint Stock Company «Prospective medicine technologies», Moscow

<sup>3</sup>Tver State University, Regional Technological Center, Tver

Selective hydrogenation of acetylene alcohols, especially 2-methyl-3-butyn-2-ol, is widely used in synthesis of biologically active compounds and fragrant substances. Polymeric materials can serve as an alternative for traditional supports while developing of Pd-containing catalytic systems. In the framework of this study, the series of polyamine-based Pd catalysts was synthesized at variation of palladium precursor nature and polyamine type. It was shown, that developed catalysts exhibit high selectivity (more than 98%) and activity in hydrogenation 2-methyl-3-butyn-2-ol.

**Keywords:** *palladium, polyamines, selective hydrogenation, 2-methyl-3-butyn-2-ol.*

### *Об авторах:*

ХОЛКИНА Екатерина Андреевна – магистрант, кафедра биотехнологии и химии, химико-технологический факультет Тверской государственной технической университет, e-mail: kessy15@mail.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, химико-технологический факультет Тверской государственной технической университет, e-mail: nlinda@science.tver.ru

МОРОЗОВ Алексей Сергеевич – АО «Перспективные медицинские технологии», e-mail: morozovas84@gmail.com

БЕССОНОВ Иван Викторович – АО «Перспективные медицинские технологии», e-mail: ivanbessonov@gmail.com

KIWI-MINSKER Lioubov – кандидат химических наук, профессор, Тверской государственной университет, региональный технологический центр, e-mail: lioubov.kiwi-minsker@epfl.ch