

## СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННОЙ РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА N-МЕТИЛАНИЛИНА

Г.В. Самойлова, Г.Н. Демиденко, Л.Ж. Никошвили, А.В. Быков

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

Рассмотрены результаты физико-химического исследования рутениевой полимерстабилизированной каталитической системы восстановительного N-алкилирования анилина формальдегидом в присутствии водорода. Методами ИК-спектроскопии, рентгенофотозлектронной спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота определены стабильность полимерной матрицы и состав активной фазы катализатора.

**Ключевые слова:** *восстановительное N-алкилирование, полимерстабилизированный катализатор, N-метиланилин.*

Одним из базовых типов химических реакций построения углеродного скелета органической молекулы являются реакции N-алкилирования. Алкилирующими агентами таких реакций выступают галогенпроизводные, непредельные соединения, спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды, а на основе самих реакций получают лекарственные субстанции, синтоны тонкого органического синтеза, функциональные добавки к полимерам, маслам и высокооктановые добавки к топливу [1].

Целью настоящей работы является исследование стабильности рутенийсодержащей каталитической системы на основе промышленного стирол-дивинилбензольного сорбента марки MN100, используемой в реакции восстановительного N-алкилирования анилина формальдегидом в присутствии водорода [2]. Синтез каталитической системы выполнен согласно [2].

Результаты кинетических исследований такой системы в целевой реакции показали, что для эффективного ведения процесса необходимо восстановление катализатора в токе газообразного водорода при температуре 300 °С [2; 3]. Однако широко известно, что использование высоких температур для органических полимеров часто неоправданно в связи с реакциями деполимеризации и деструкции цепей полимера при повышенных температурах. В связи с этим был проведен термогравиметрический анализ порошка MN100 по температурной программе 30 °С (10 мин) → 10 °С/мин (600 °С) в среде аргона как инертной среде. Экспериментальная ТГ-кривая и потери массы полимера при нагревании представлены на рис. 1. Как следует из рис. 1,

нагрев полимера от 30 до 300 °С сопровождается потерей массы менее 1.5 %, что связано с десорбцией воды и абсорбированных газов. Деструкция полимерной матрицы начинается при температуре выше 350 °С с максимумом скорости деструкции 14 %/мин при 450 °С. Таким образом, можно заключить, что в ходе восстановления каталитической системы в токе водорода при 300 °С полимерная матрица не претерпевает существенных изменений.

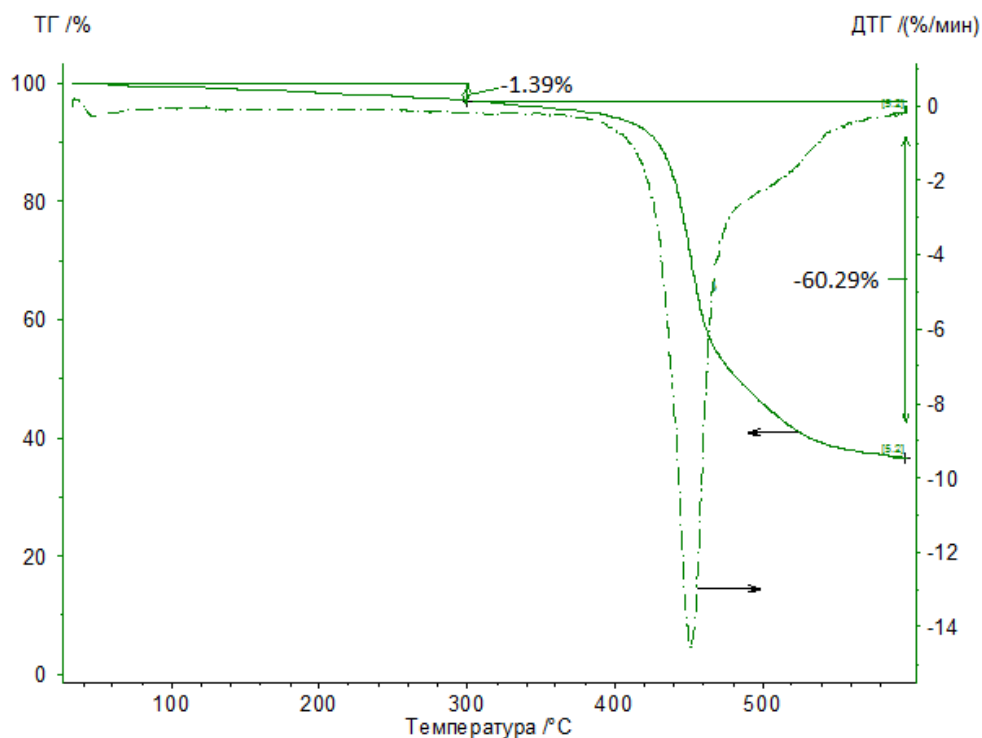
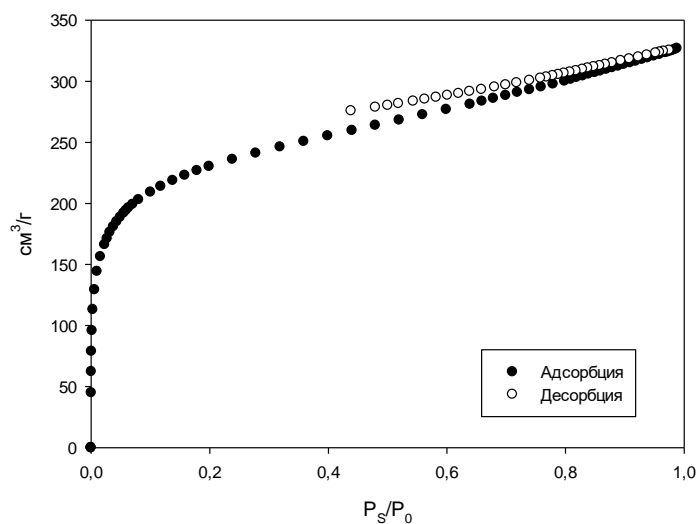
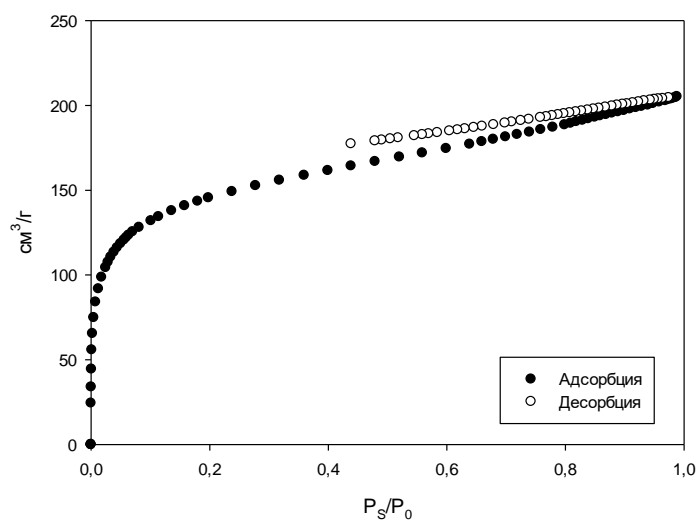


Рис. 1. ТГ-кривая потери массы порошком MN100 в среде аргона

Для установления изменений пористости каталитической системы в ходе реакции были проведены исследования системы до и после реакции методом низкотемпературной адсорбции азота с предварительной пробоподготовкой прогревом в течение часа при 120 °С в токе аргона для удаления легколетучих веществ из полимерной матрицы. Изотермы адсорбции для обеих систем представлены на рис. 2, а результаты расчета удельной площади поверхности – в табл. 1. Изотермы адсорбции каталитических систем (рис. 2) относятся к комбинации изотерм I типа, характерных для микропористых образцов, и IV типа, что свидетельствует о наличии некоторого количества макропор.



а



б

Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции для исходного восстановленного катализатора (а) и катализатора после каталитического цикла (б)

Удельная площадь поверхности каталитической системы

Модель	Ru/MN-100 исходный восстановленный	Ru/MN-100 после каталитического цикла
Ленгмюр	878	561
БЭТ	817	517
	Микропоры 379	Микропоры 232
	Полная 817	516

Сравнение удельных площадей поверхности каталитических систем до и после реакции, рассчитанных по моделям Ленгмюра, БЭТ и t-график (таблица) показывают, что удельная площадь поверхности полимера – носителя каталитической системы – в ходе реакции снижается на треть. Причиной такого поведения может быть либо деградация полимерной матрицы, либо абсорбция реагентов и продуктов: формальдегида, анилина, N-метил- и N,N-диметиланилина и этанола, использованного в качестве растворителя.

Для установления причин снижения удельной поверхности каталитической системы было проведено исследование каталитической системы до и после реакции методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (рис. 3). Оба образца высушены на воздухе в течение 12 ч при 70 °С. Выбор температуры обусловлен необходимостью предотвращения возможности неконтролируемого окисления органических продуктов на активной фазе катализатора и его вспышки. Для восстановленной каталитической системы характерны полосы поглощения 3080–3030 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям С–Н связи ароматических колец, 1625–1575 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным С–С колебаниям ароматического кольца, и 2000–1650 см<sup>-1</sup>, соответствующие составным колебаниям бензольного кольца. Полосы поглощения при 3000–2840 см<sup>-1</sup> относятся к валентным С–Н колебаниям алкановой части полимерной матрицы, полосы поглощения в диапазоне 1470–700 см<sup>-1</sup> – к деформационным (крутильным, веерным, маятниковым) колебаниям СН<sub>2</sub>– и СН<sub>3</sub>– и С–Н групп. Полоса поглощения около 3600 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям ОН– групп полимера и воды, не образовавшим водородные связи. Наблюдаемые волновые числа соответствуют теоретическим представлениям о структуре стирол-дивинилбензольного полимера MN-100. ИК-спектр каталитической системы после реакции отличается наличием полосы поглощения 3300–3200 см<sup>-1</sup>, которая может быть отнесена к валентным колебаниям связи N–H N-метиланилина и анилина, а также увеличением интенсивности полос поглощения в области 3080–3030 см<sup>-1</sup> и 3000–2840 см<sup>-1</sup>. Первые из них относятся к валентным колебаниям С–Н связи бензольного кольца N-метиланилина, N,N-диметиланилина и анилина, а последние – к валентным колебаниям С–Н связи метильных групп N-метиланилина, N,N-диметиланилина и этанола, использованного в качестве растворителя.

Таким образом, можно заключить, что уменьшение удельной площади поверхности каталитической системы обусловлено абсорбцией полимерной матрицей растворителя, участников и продуктов реакции, а не ее деструкцией в ходе процесса.

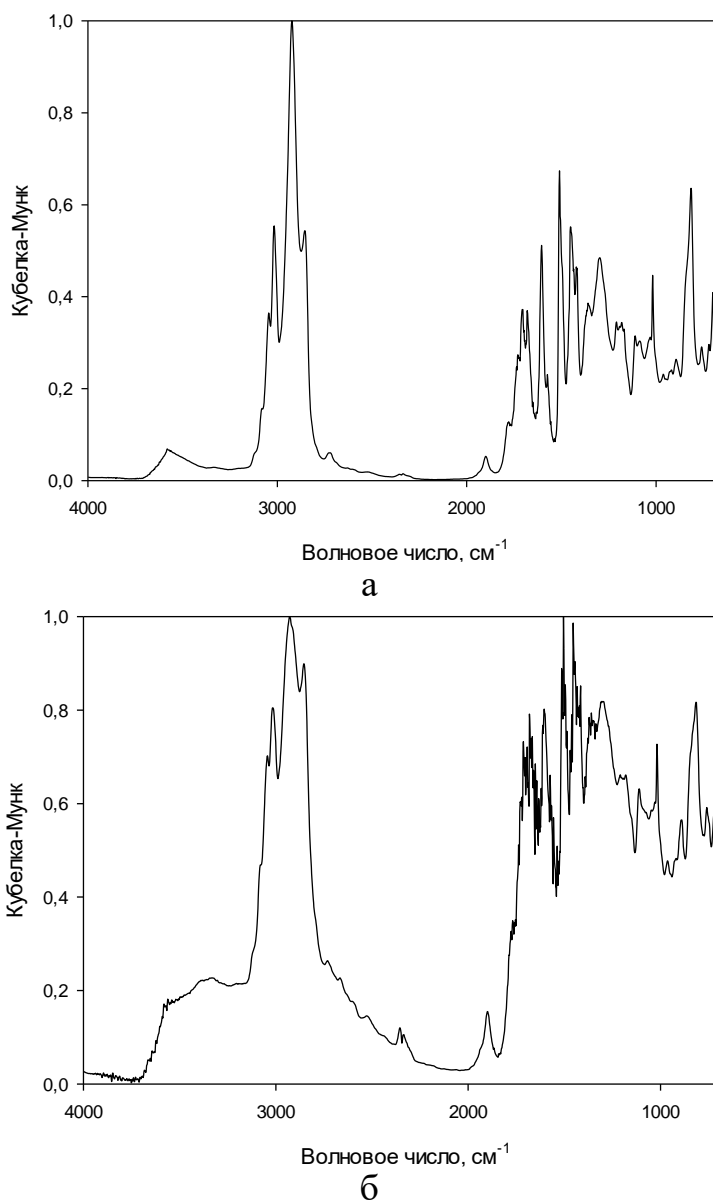


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения исходной восстановленной каталитической системы (а) и системы после реакции (б)

Для установления природы активной фазы катализатора, формирующейся в ходе газофазного восстановления водородом при 300 °С из основного хлорида рутения(IV), и ее превращений в ходе реакции были проведены исследования каталитических систем до и после реакции методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. На основании анализа спектров высокого разрешения фотоэлектронной полосы Ru 3d для обеих систем было идентифицировано единственное

химическое состояние с энергией связи Ru 3d<sub>5/2</sub>, равной 381.5±0.1 эВ, которое может быть отнесено к RuO<sub>2</sub> [4].

На основании приведенных данных можно заключить, что полимерная матрица в ходе восстановления при 300 °С в токе водорода остается стабильной. В ходе синтеза и восстановления каталитической системы из основного хлорида рутения(IV) формируется активная фаза в виде оксида рутения(IV) и, поскольку альтернативных фаз рутения на поверхности каталитической системы не обнаружено, катализатором реакции восстановительного N-алкилирования является RuO<sub>2</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке российского фонда фундаментальных исследований (контракт 15-08-01678).

### Список литературы

1. Barthlow, M. Pharmacy Times / M. Barthlow // Pharm. 2011. 429 p.
2. Быков А.В., Степанова Г.В., Атласкина Т.В. N-Алкилирование анилина формальдегидом с использованием металлов платиновой группы, стабилизированных в сверхсшитом полистироле// Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т.29. С.124–126.
3. Быков А.В., Демиденко Г.Н., Самойлова (Степанова) Г.В. Полимерстабилизированный рутениевый катализатор восстановительного N-алкилирования ароматических аминов // Символ науки. 2015. С. 54–55.
4. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012); <http://srdata.nist.gov/xps/>

### STABILITY OF POLYMER-STABILIZED RUTHENIUM-CONTAINING CATALYTIC SYSTEM OF LIQUID-PHASE N-METHYLANILINE SYNTHESIS

G.V. Samoilova, G.N. Demidenko, L.Zh. Nikoshvili, A.V. Bykov

Tver State Technical University, Tver

The article describes the results of physicochemical analysis of the polymer-stabilized ruthenium-containing catalytic system of aniline N-alkylation by formaldehyde in the presence of hydrogen. By IR spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and the low-temperature nitrogen adsorption were determined stability of the polymer matrix composition and the active catalyst phase.

**Keywords:** *reductive N-alkylation, polymer-stabilized catalyst, N-methylaniline.*

*Об авторах:*

САМОЙЛОВА Галина Владимировна – специалист по УМР кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственной технической университет (ТвГТУ).

ДЕМИДЕНКО Галина Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ, e-mail: xt345@mail.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ, e-mail: nlinda@science.tver.ru

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ, e-mail: BykovAV@yandex.ru