

УДК 02.00.15

**ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ВЕТА И  
МЕЗОПОРИСТЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
МСМ-41 И МСМ-48, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ  
ЭПОКСИДА ВЕРБЕНОЛА**

**А.С. Торозова<sup>1</sup>, Э.М. Сульман<sup>1</sup>, П.В. Сеницына<sup>1</sup>, П. Мяки-Арвела<sup>2</sup>,  
Д. Ю. Мурзин<sup>2</sup>, И.Ю. Тямина<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Тверской государственной технической университет  
Кафедра биотехнологии и химии

<sup>2</sup>Университет Або Академи, Турку, Финляндия

Эпоксид вербенола, получаемый из растительного сырья или из отходов деревоперерабатывающей промышленности, является субстратом в синтезе ряда биологически активных веществ, в том числе *транс*-диола, который обладает выраженной активностью в отношении симптомов болезни Паркинсона. Важными параметрами в селективном проведении химических процессов являются кислотность и физическая структура катализаторов. Приведены результаты исследования цеолитов и мезопористых материалов, применяемых в изомеризации эпоксид вербенола. Для характеристики катализаторов были выбраны следующие методы: просвечивающая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье, физическая сорбция азота. Приведены результаты исследования структуры катализаторов, а также данные об активности.

**Ключевые слова:** *эпоксид вербенола, цеолиты, мезопористые материалы.*

В настоящее время во всем мире работают над созданием лекарственных препаратов, для получения которых стартовыми веществами будут соединения, выделенные из растительного сырья, а не полученные полностью синтетическим путем. Перспективным в этой области субстратом является эпоксид вербенола. А не так давно было выявлено, что *транс*-диол, продукт изомеризации эпоксид вербенола, сочетает в себе низкую токсичность и высокую активность в лечении болезни Паркинсона [1].

Реакция изомеризации эпоксид вербенола представлена на рис. 1.

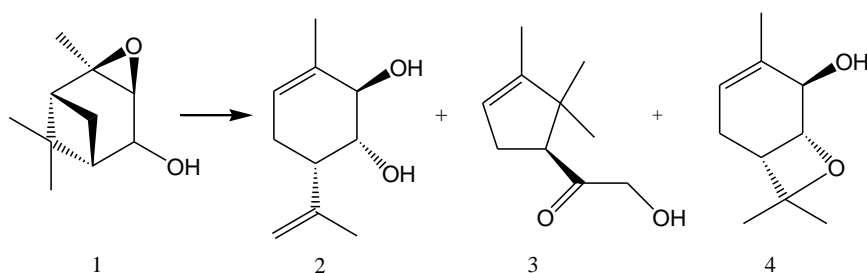


Рис. 1. Изомеризация эпоксида вербенола (1) и получение *транс*-диола (2), гидроксикетона (3) и оксетана (4)

Наряду с целевым продуктом (2) в реакции образуются такие побочные вещества, как гидроксикетон (3) и оксетан (4). Ранее для получения диола с противосудорожной активностью использовалась монтмориллонитовая глина [2; 3]. Изомеризация эпоксида вербенола может быть осуществлена в присутствии гомогенных кислотных катализаторов, но здесь стоит сказать, что в таком случае нет возможности увеличить селективность процесса по целевому продукту, например, в присутствии серной кислоты образуется сложная смесь продуктов [2].

Ранее были исследованы каталитические свойства цеолитоподобных систем MCM-41 и MCM-48 [4]. В настоящей статье приводятся результаты анализа исследованных катализаторов, а кроме того цеолитов типа Beta, также применяемых в качестве катализаторов изучаемой реакции.

#### **Методы и методики характеристики катализаторов**

**Просвечивающая электронная микроскопия.** В просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) электроны ускоряются до 100 кэВ или еще сильнее (до 1 МэВ), затем пучок электронов, излучаемый электронным проектором, фокусируется на ультратонкой пробе образца (толщина менее 200 нм) с использованием системы конденсорных линз. Главные преимущества ПЭМ – это большое увеличение в пределах от 50 до  $10^6$  раз, а также возможность получать как изображение, так и дифракционную модель образца.

Морфология катализаторов была изучена с использованием ПЭМ на приборе «JEM 1400 plus» с ускоряющим напряжением 120 кВ и разрешением 0.98 нм, оборудованном камерой «Quemsa II MPix». Для исследований образцы катализаторов растворялись в этаноле и подвергались обработке ультразвуком. Далее каждый образец наносился на специальную сетку-носитель, высушивался и изучался.

**Физическая сорбция азота.** Методы адсорбции обычно используются для определения удельной поверхности и пористой структуры высокодисперсных твердых тел или систем с развитой

пористостью. Цеолиты и мезопористые структурированные материалы как раз относятся к таким системам. Определение физической структуры включает такие характеристики, как удельная площадь поверхности и средний диаметр пор [5]. Эффективность катализатора в кинетической области протекания процесса зависит от удельной площади поверхности и типа и количества активных сайтов, в то время как в случае диффузионной области малый размер пор лимитирует общую скорость реакции. Важно знать не только геометрические характеристики, но и доступность поверхности для молекул.

Физическая сорбция азота проводилась на приборе «Sorptomatic 1900». Для подготовки образца была проведена дегазация при температуре 150 °С в течение 3 ч. Измерения проводились при -196 °С. Удельная площадь поверхности (м<sup>2</sup>/г) и объем микропор (см<sup>3</sup>/г) были рассчитаны методом Дубинина.

*Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье.* В данном методе используются различные молекулы-зонды. Бренстедовские кислотные центры представляют собой доноров протонов для адсорбируемой молекулы, а Льюисовские кислотные центры – акцепторы электронов адсорбируемой молекулы [6].

Аммиак, ацетонитрил и пиридин нередко используются в качестве молекулы-зонда для характеристики твердых материалов. Преимущество аммиака заключается в размере молекулы, что дает ей возможность проникать даже в самые малые поры. Как бы то ни было, спектры имеют не очень высокое разрешение. Ацетонитрил также используется как молекула-зонд, но он не является достаточно основным being not basic enough [7]. Кислотность по концентрации Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров может быть измерена путем применения термодесорбции пиридина [8]. Его также используют для количественного и качественного определения кислотности катализаторов. Недостаток пиридина состоит в том, что он не способен проникать в поры менее 0.5 нм [7].

Кислотность катализаторов была определена с помощью Фурье-ИК-спектрометра «ATI Mattson» FTIR путем адсорбции пиридина (Sigma-Aldrich, ≥99.5%, а.г.) в качестве молекулы-зонда. ИК-спектры были записаны с заранее подготовленных образцов в виде спрессованных таблеток массой 10–20 мг. Предварительная подготовка была проведена при температуре 450 °С в течение 1 ч при 7 Па. Сначала проводили адсорбцию пиридина в течение 30 мин при температуре 100 °С. Чтобы получить распределение слабых, средних и сильных Бренстедовских и Льюисовских кислотных сайтов, десорбцию пиридина проводили при различных температурах: 250 °С, 350 °С и 450 °С.

### **Методика проведения каталитического тестирования**

Эпоксид вербенола был синтезирован в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова с чистотой 87.5% (метод ЯМР). Для исследования каталитической активности проводились опыты в среде инертного газа, в качестве растворителя использовался безводный диметилацетамид ( $\geq 99.5\%$ ). Условия: температура поддерживалась 140 °С, скорость перемешивания – 390 оборотов в минуту, каталитическое тестирование проводили в течение 3 ч, используя 75 мг катализатора, начальная концентрация эпоксид вербенола составляла 0.016 моль/л.

### **Результаты и обсуждение.**

В реакции изомеризации эпоксид вербенола были исследованы цеолитоподобные материалы Al-MCM-41-F-16 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$ ), Al-MCM-48-35 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$ ), H-Si-MCM-41 и цеолиты H-Beta-25 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ ) и H-Beta-300 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$ ).

Целевым продуктом реакции является диол (рис. 1). В случае всех катализаторов происходит полное или почти полное превращение эпоксид вербенола, но с образованием побочных продуктов.

Таблица 1  
Конверсия и селективность по целевому продукту для исследованных катализаторов

Катализатор	Конверсия (после 3 ч), %	Селективность, %
H-Beta-25	100	63
H-Beta-300	97	61
H-Si-MCM-41	21	37
Al-MCM-48-35	98	57
Al-MCM-41-F-16	100	58

Удельная площадь поверхности для исследованных материалов составила более 700 м<sup>2</sup>/г (табл. 2). Развитая площадь поверхности говорит о широких возможностях для применений в катализе.

Высокая удельная площадь поверхности для катализатора Al-H-MCM-41 определяется большим объемом микропор по сравнению с цеолитами типа Beta. Удельная площадь поверхности для катализатора Al-H-MCM-48 немного ниже остальных, несмотря на объем микропор.

Таблица 2

## Удельная площадь поверхности и объем микропор катализаторов

Катализатор	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г
H-Beta-25	807	0.052
H-Beta-300	805	-
H-Si-MCM-41	848	0.30
Al-MCM-48-35	718	0.71
Al-MCM-41-F-16	808	0.29

Определяющим параметром активности катализатора была кислотность. Данные по концентрации Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров представлены в табл. 3.

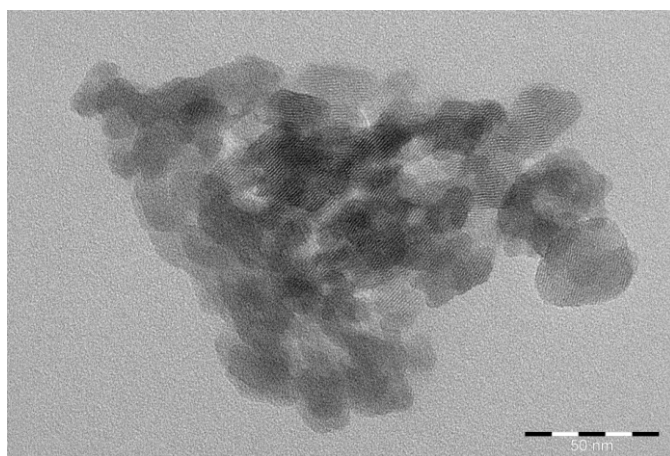
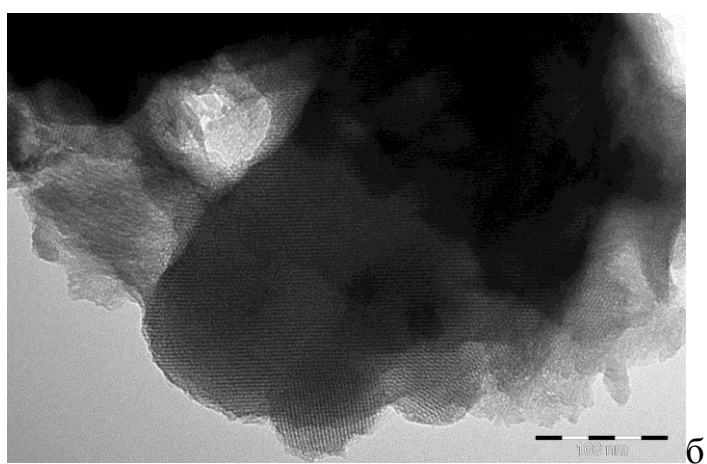
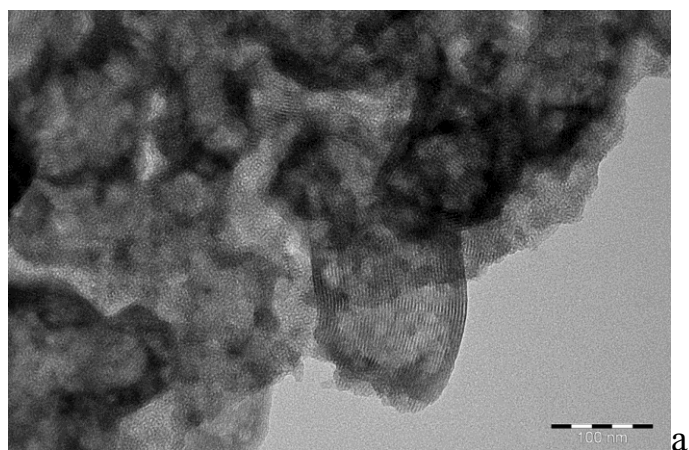
Таблица 3

## Концентрация кислотных центров Бренстеда и Льюиса для исследованных катализаторов

Катализатор	Концентрация кислотных центров Бренстеда, ммоль/г			Концентрация кислотных центров Льюиса, ммоль/г		
	250°C	350°C	450°C	250°C	350°C	450°C
H-Beta-25	219	187	125	82	43	25
H-Beta-300	54	49	23	28	9	4
H-Si-MCM-41	0	0	0	15	4	1
Al-MCM-48-35	59	18	2	63	25	7
Al-MCM-41-F-16	26	11	3	40	20	12

Самая высокая концентрация кислотных центров Бренстеда среди всех катализаторов наблюдается для H-Beta-25, затем – для Al-MCM-48-35 и H-Beta-300, Al-MCM-41-F-16 обладает лишь небольшой бренстедовской кислотностью (табл. 3). Концентрация кислотных центров Льюиса была наиболее высокой также для H-Beta-25, затем – для Al-MCM-48-35, что в целом не повлияло на каталитическую активность (табл. 1). H-Si-MCM-41 обладает только небольшой льюисовской кислотностью, которая слабо катализирует реакцию изомеризации.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии для катализаторов H-Si-MCM-41, Al-MCM-48-35 и H-Beta-25 ясно показывают структуру материалов, представляющую собой подобные каналы.



в

Рис. 2. Изображения просвечивающей электронной микроскопии

для катализаторов а) H-Si-MCM-41, б) Al-MCM-48-35 и в) H-Beta-25

Нами представлены результаты по исследованию цеолитов типа Beta и цеолитоподобных материалов MCM-41 и MCM-48, которые нашли применение в изомеризации эпоксида вербенола. Приведены такие параметры, как удельная площадь поверхности, объем микропор и концентрация кислотных центров катализаторов Al-MCM-41-F-16 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$ ), Al-MCM-48-35 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$ ), H-Si-MCM-41, H-Beta-25 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ ) и H-Beta-300 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$ ). На катализаторе H-Beta-25 конверсия эпоксида вербенола составила 100% с селективностью 63% по целевому продукту, что было обеспечено высокой площадью удельной поверхности и сильной кислотностью.

#### Список литературы

1. Ardashov O. V., Pavlova A.V., Il'ina I.V., Morozova E.A., Korchagina D.V., Karpova E.V., Volcho, K.P., Tolstikova T.G., Salakhutdinov N.F. // Journal of Medicinal Chemistry. 2011. V. 54 (11), P. 3866–3874.
2. Ilina I. V., Volcho K. P., Korchagina D. V., Barkhash V. A., Salakhutdinov N. F. // Helvetica chimica acta. 2007. V. 90, P. 353–368.
3. Ardashov O.V., Il'ina I.V., Korchagina D.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17, P. 303–305
4. Торозова А.С., Сульман Э.М., Мяки-Арвела П., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф., Мурзин Д. Ю. // Вестник ТвГУ. серия: Химия, 2015. № 2, С. 31– 37
5. Карнауков, А.Р. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов, Новосибирск, 1999. 470 с.
6. Corro G., Bañuelos F., Vidal E., Cebada S., // Fuel. 2014. V. 115, P. 625–628.
7. Murzin D.Yu. Engineeringcatalysis. Berlin/Boston:Walter de Gruyter GmbH, 2013.
8. Emeis, C.A. // Journal of Catalysis. 1993. V. 141(2), P. 374–375/

#### Characterization of Zeolites Beta and mesopore structures MCM-41 and MCM-48 for the isomerization of verbenol oxide

A. S. Torozova<sup>1</sup>, E.M. Sulman<sup>1</sup>, P.V. Sinitsyna<sup>1</sup>,  
P. Mäki-Arvela<sup>2</sup>, D. Yu. Murzin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tver State Technical University  
*Department of biotechnology and chemistry*  
<sup>2</sup>Åbo Akademi University, Turku, Finland

This paper presents the results of a study of Beta zeolites and MCM- materials for the verbenol epoxide isomerisation. The target product is trans -diol ((1R, 2R, 6S) -3-methyl-6-(prop-1-en-2-yl) cyclohex-3-ene-1,2-diol) having a high anticonvulsant activity. The results of pyridine adsorption/desorption, nitrogen

sorbition and transmission electron microscopy are given.

**Keywords:** *zeolites, isomerisation, verbenol oxide, anticonvulsant activity*

*Об авторах:*

ТОРОЗОВА Александра Сергеевна – магистр по направлению химическая технология и биотехнология, аспирант, Тверского государственного технического университета, e-mail: [torozova@gmail.com](mailto:torozova@gmail.com)

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)

СИНИЦЫНА Полина Владимировна – студентка магистратуры кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета.

МЯКИ-АРВЕЛА Пяви – кандидат химических наук, доцент, Або Академи

МУРЗИН Дмитрий Юрьевич – доктор химических наук, профессор, Або Академи, e-mail: [dmitry.murzin@abo.fi](mailto:dmitry.murzin@abo.fi)

ТЯМИНА Ирина Юрьевна – специалист по учебно-методической работе 1-ой категории, Тверского государственного технического университета, e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)