

УДК 66.097.3 – 039.7

Студ. К.И. Трусков

Науч. рук. доц. А.И. Юсевич

(кафедра технологии нефтехимического синтеза
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ
АМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ**

Создание активных и селективных гетерогенных катализаторов для процессов основного органического и нефтехимического синтеза является актуальной задачей. В этой связи интерес представляют металлоорганические координационные полимеры (МОКП), структура которых образована ионами металлов, соединенных полидентатными органическими мостиковыми лигандами (линкерами) в трехмерный каркас. Например, Cr-MIL-101, состоящий из связанных терефталатными мостиками Cr₃O-карбоксилатных тримеров с октаэдрически скоординированными ионами металла, обладает жесткой цеолитоподобной кристаллической структурой, имеющей квазисферические полости двух типов (2,9 и 3,5 нм) с выходными окнами размером 1,2 и 1,6 нм. Материал имеет большую площадь поверхности и объем пор (обычно 3200–3900 м²/г и 1,4–2,1 см³/г), весьма устойчив к обычным растворителям и к термообработке (до 300°C).

Наряду с указанными выше свойствами, присущими и неорганическим высокоупорядоченным материалам – цеолитам, МОКП проявляют и уникальные физические и химические свойства, к которым относятся: широкие возможности разнообразного варьирования их химического состава, гибкость металлоорганического каркаса, возможность формирования т.н. «переплетающихся» (типа катенановых) структур, а также низкая кристаллическая плотность. Блочная структура металлоорганических координационных полимеров позволяет регулировать пространственное строение, а также геометрию и функциональность пор этих материалов путем рационального подбора неорганических и органических строительных единиц, а также способов, которым они связаны. Например, в зависимости, от координационного числа неорганического центра (иона металла) и природы органического линкера, в матрицах МОКП могут формироваться поры размером от ~ 0.5 до нескольких нанометров.

Одним из преимуществ МОКП по сравнению с другими пористыми материалами является возможность введения металлов в их матрицы с получением наноразмерных гетерогенных катализаторов.

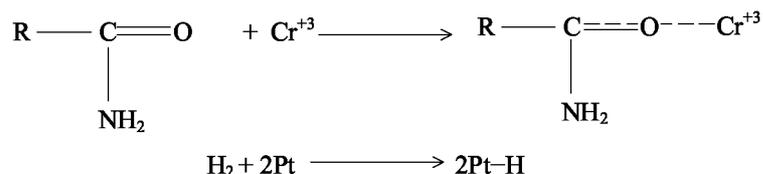
Несмотря на многочисленные исследования каталитической активности МОКП применение их в реакциях гидрирования освещено недостаточно, в отличие от реакций окисления. Примерами работ, посвященных проблеме гидрирования, являются работа Н. Jiang [2], в которой частицы золота и серебра были внедрены в структуру МОКП ZIF-8. Полученный катализатор хорошо себя проявил в реакции гидрирования 4-нитрофенола с восстанавливающим агентом NaBH_4 . В еще одной статье использовали в качестве катализатора гидрирования нитроаренов платину, внедренную в структуру Cr-MIL-101 [3].

На основании анализа описанных выше работ и исходя из уникальных свойств МОКП нами рассматривается возможность создания катализатора реакции гидрирования амидов жирных кислот в амины, которые используются для производства ПАВ. В настоящее время промышленный процесс гидрирования проводится в весьма жестких условиях: 200–300°C, 30 МПа, в присутствии катализаторов гидрирующего типа (никеля Ренея, сульфидов никеля, вольфрама, молибдена, медно-хромового катализатора). В лабораторных масштабах наиболее мягкие условия этой реакции были достигнуты в присутствии бифункционального катализатора $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Mo}(\text{CO})_6$: температура 160°C, давление 100 бар [4], однако и они еще далеки от желаемых.

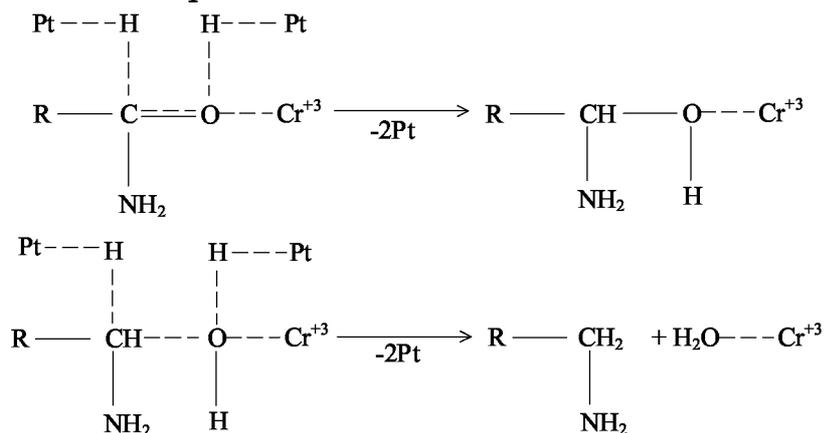
Для исследований нами был выбран МОКП Cr-MIL-101. Неорганический узел каркаса может играть роль второго металласокатализатора, являться центром адсорбции, а также Льюисовским кислотным центром. Так, в узлах Cr-MIL-101 присутствуют координационно-ненасыщенные центры – ионы Cr^{3+} , которые в комбинации с активной фазой (наноразмерными кластерами Pt) могут обеспечить синергетический эффект гетерогенного катализатора. Благодаря структуре МОКП созданы условия для распределения по размерам в узком диапазоне и высокой дисперсности наночастиц платины, иммобилизованной в матрице Cr-MIL-101, что будет способствовать высокой активности в реакциях гидрирования, а также препятствовать агломерации и дезактивации наночастиц.

Предполагается следующий механизм действия катализатора:

1) адсорбция амида на поверхности катализатора за счет взаимодействия вакантной d-орбитали Cr^{+3} с неподелённой электронной парой кислорода карбонильной группы амида; адсорбция водорода на гидрирующих центрах катализатора:



2) присоединение водорода, находящегося на активных гидрирующих центрах платины, по C=O связи с последующим ее разрывом, отщепляем воды, которая связывается координационно-ненасыщенным центром:



десорбция воды с поверхности катализатора:



На данный момент на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов отработана методика синтеза Cr-MIL-101, исследованы его свойства. В настоящее же время ведутся работы по внедрению наноразмерной платины в структуру МОКП. Наиболее рациональный способ, по нашему мнению, состоит в следующем. Активированный в вакууме образец Cr-MIL-101 (удалена координационная вода и присутствуют координационно-ненасыщенные центры) обрабатывается этилендиамином при кипячении в толуоле. В результате получается ED-MIL-101 (ED—этилендиамин), в котором две молекулы этилендиамина одним из атомов азота координированы с двумя из трёх атомов хрома в треугольном карбоксилатном фрагменте (с третьим атомом координирован фтор или гидроксид). Модифицированный МОКП обрабатывается солянокислым раствором $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. При этом вторая аминогруппа в этилендиаmine, которая не участвует в координации к Cr^{3+} , протонируется за счет взаимодействия с HCl. Затем положительно заряженные группы NH_3^+ образуют ионные пары с анионным комплексом $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в результате ионного обмена с хлорид-ионом. Последующее восста-

новление комплексов внутри матрицы с помощью борогидрида натрия приведет к образованию наночастиц металла (рисунок):

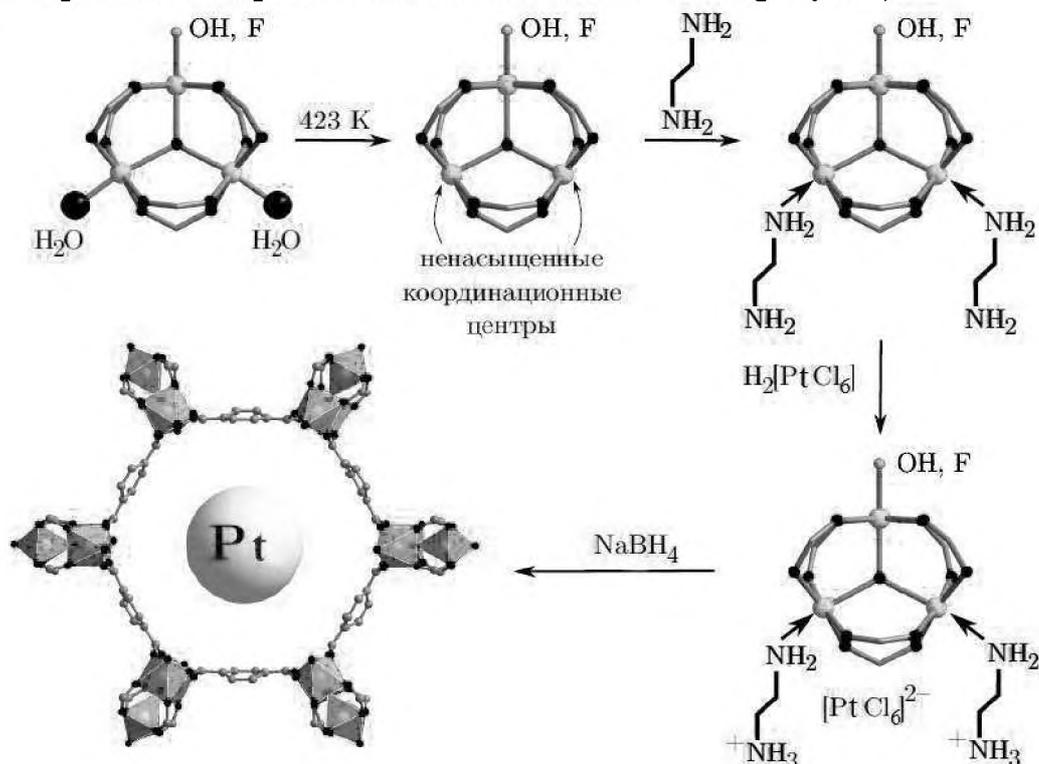


Рисунок 1 – Механизм процесса

ЛИТЕРАТУРА

1. Ferey G., Mellot-Draznieks C., Serre C. et al. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area // *Science*. 2005. V.309, No. 5743. P. 2040–2042.
2. H. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 1304–1306.
3. Weichen Du, Gongzhou Chen, Renfeng Nie, Yingwei Li, Zhaoyin Hou. Highly dispersed Pt in MIL-101: An efficient catalyst for the hydrogenation of nitroarenes // *Catalysis Communications* - 2013. №41. - P. 56–59.
4. R. Whyman Catalytic Hydrogenation of Amides // *Chem. Rev.* 2014, 114, 5477-5510
5. Hwang Y. K., Hong D.-Y., Chang J.-S. et al. Amine Grafting on Coordinatively Unsaturated Metal Centers of MOFs: Consequences for Catalysis and Metal Encapsulation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 4144–4148.