

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА Pd/C В РЕАКЦИИ ДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАБЕНЗИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

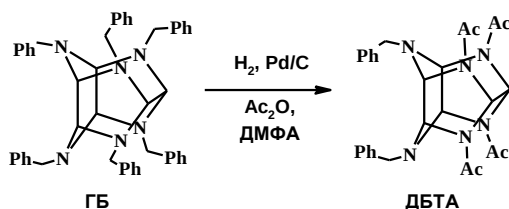
А.И. Калашников, С.В. Сысолятин, В.В. Малыхин

Кислотная обработка катализатора Pd/C повышает эффективность его работы в реакции гидрогенолиза 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана. Наибольшую эффективность проявляет катализатор с pH = 3,85. Дальнейшее увеличение кислотности катализатора (pH = 3,1) приводит к значительному увеличению доли окисленного палладия (Pd^{2+}) снижает его устойчивость в среде ДМФА.

Ключевые слова: ГАВ, CL-20, 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, гидрирование.

Одним из этапов синтеза высокоэнергетического соединения 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана, ГАВ, CL-20, HNIW) является удаление бензильных групп в 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитане (**ГБ**) методом каталитического гидрирования [1, 2].

Процесс проводят в смеси ДМФА и уксусного ангидрида [3] и получают в 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (**ДБТА**). Вследствие низкой устойчивости исходного **ГБ** и промежуточных продуктов в кислой среде реакция сопровождается образованием продуктов деградации блокирующих работу катализатора.



Наиболее полно гидрирование протекает в присутствии кислотного катализатора (H_2SO_4 , HCl, HBr). Удобнее всего использовать органические производные брома (бромбензол, дибромэтан и др.) которые в процессе гидрирования образуют бромистоводородную кислоту [4]. Возможно применение и неорганических солей брома, которые также катализируют реакцию дебензилирования [5].

В качестве катализатора используют палладий, нанесенный на уголь. При этом активность катализатора в значительной мере определяется природой носителя. На-

большую эффективность показывают катализаторы, приготовленные на мезопористых носителях семейства Сибунит [6].

Известно, что углеродистые носители обладают как сорбционными, так и ионообменными свойствами, поскольку их поверхность всегда содержит частично окисленные фрагменты. Наноразмерные частицы палладия вносят свой вклад в эти свойства [7]. Это определяет сложность отмывки катализатора до нейтральной pH. Так, например катализатор, содержащий 6 % Pd на углеродном материале Сибунит, приготовленный восстановлением Pd(II) до металлического состояния формиатом натрия при pH = 9 даже после пятидесятикратной промывки дистиллированной водой имеет слабо щелочную pH. Учитывая, что реакция дебензилирования **ГБ** катализируется кислотами, кислотно-основные свойства катализатора могут также оказывать влияние на этот процесс.

В исследованиях использован образец катализатора с содержанием палладия 5,4 %, полученный осаждением палладия на углеродный носитель Сибунит и последующим восстановлением формиатом натрия. Для определения pH водной вытяжки образец с содержанием влаги 40 % 1 час перемешивали с пятикратным количеством воды, фильтровали и измеряли pH фильтрата. Остальные образцы получены обработкой одной и той же партии катализатора разбавленной соляной кислотой в открытом стакане. В процессе обработки происходило изменение pH суспензии, поэтому для установления равновесия продолжительность обработки достигала 15 часов. Условия обработки приведены в таблице 1. Во всех экспериментах катализатор отмывали дистиллированной водой.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
КАТАЛИЗАТОРА Pd/C В РЕАКЦИИ ДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ
2,4,6,8,10,12-ГЕКСАБЕНЗИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

Таблица 1 – Условия обработки катализатора

№	Обра- зец	Содер- жание Pd, %	Соотношение Pd ⁰ , % / Pd ²⁺ , % *	pH	Реагент и условия обработки	Количество воды на промывку (pH каждой порции промывной воды)
1	К-3,1	5,4	43.2/56.8	3,1	30,0 г катализатора**, 200 мл воды, 1,176 г 36,2 % HCl, 15 ч, pH = 4,03	10×30 мл (3,57; 3,17; 3,11; 3,10; 3,11; 3,10; 3,10; 3,10; 3,10; 3,10)
2	К-3,85	5,4	–	3,85	30,0 г катализатора**, 200 мл воды, 0,636 г 36,2 % HCl, 15 ч, pH = 4,76	12×30 мл (5,2; 4,62; 4,13; 4,06; 3,95; 3,9; 3,88; 3,86; 3,86; 3,85; 3,86; 3,84; 3,85)
3	К-4,4	5,4	50.9/49.1	4,35	30,0 г катализатора**, 200 мл воды, 0,392 г 36,2 % HCl, 15 час; 0,105 г 36,2 % HCl, 2 ч, pH = 5,33	10×30мл (6,09; 5,84; 5,23; 5,03; 4,65; 4,52; 4,44; 4,41; 4,36; 4,35)
4	К-5,0	5,4	–	5,0	6,0 г катализатора**, 100 мл воды, 1 мл AcOH, 1 ч, pH = 3,58	5×50 мл (3,63; 4,16; 4,5; 4,92; 5,0)
5	К-8,5	5,4	55.8/44.2	8,5	Без обработки	–

Примечания: * – методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;

** – в пересчете на сухой.

Результаты анализа показывают, что кислотная обработка катализатора приводит не только к изменению pH его водной вытяжки, но и влияет на состояние палладия на поверхности катализатора. При длительной обработке водной суспензии катализатора при pH = 3,7–4,3 (15 ч) и последующей промывке, pH промывной воды устанавливается после десятикратной промывки на уровне 3,1. Анализ показывает возрастание доли Pd²⁺ на поверхности катализатора (образец К-3,1) с 44,2 % до 56,8 %. В то же время обработка водной суспензии 15 ч при pH = 5,37–5,89 и последующая двухчасовая при pH = 4,8–5,33 (образец К-4,4) приводит к возрастанию доли окисленного палладия до 49,1 %.

Реакция дебензилирования **ГБ** проводилась в смеси N,N-диметилформамида (ДМФА) и уксусного ангидрида. Перед загрузкой катализатор для удаления влаги промывали ДМФА. В качестве сокатализатора использован бромбензол. Для проведения реакции использовалась установка, включающая в себя колбу (объем 250 мл) с магнитной мешалкой помещенную в баню и соединенную с газометром находящимся под небольшим избыточным давлением (0,09 кгс/м²). В процессе гидрирования происходило удаление четырех бензильных групп и образование **ДБТА**. Реак-

ция сопровождается образованием толуола, продуктов деструкции исходного соединения и осаждением конечного продукта на катализаторе. В случае применения недостаточно количества катализатора или его низкой активности вклад процессов деструкции становится настолько значительным, что образующиеся продукты разложения полностью блокируют работу катализатора.

На рисунке 1 приведена зависимость количества поглощенного водорода от времени реакции. Для этой кривой характерен начальный прямолинейный участок протяженностью вплоть до поглощения 2 молей H₂ на моль **ГБ**, отвечающий постоянной скорости гидрирования. При этом увеличение загрузки катализатора мало изменяет скорость процесса. Это свидетельствует о том, что на этом этапе реакции скорость реакции определяется процессами массопередачи водорода. Затем реакция замедляется, а при достижении поглощения 3,2–3,5 моль/моль **ГБ** начинается выпадение конечного продукта на поверхности катализатора, а на кривых поглощения появляются перегибы. Поглощение водорода не прекращается по достижении теоретического значения, что свидетельствует о прохождении побочных реакций. Максимальный выход продукта наблюдается при поглощении 4,4–4,8 молей водорода.

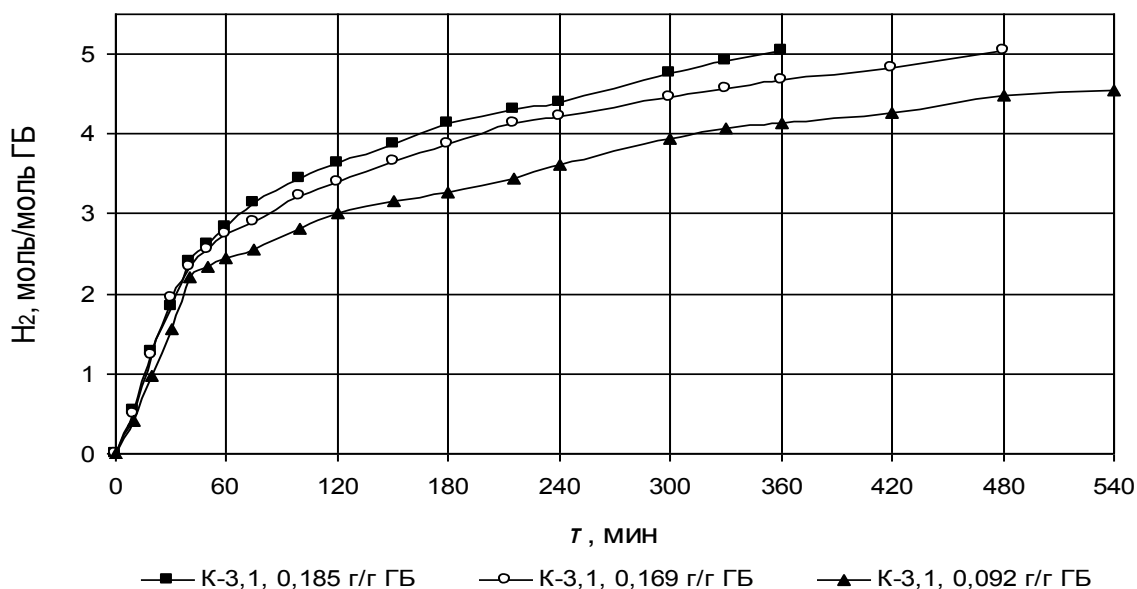


Рисунок 1 – Кинетические кривые поглощения водорода реакционной массой с различной загрузкой катализатора при $P_{изб.} = 0,09 \text{ кгс/м}^2$

Поскольку кинетика поглощения водорода при небольшом давлении носит сложный характер и очень сильно зависит от режима перемешивания и точности поддержания температуры, сравнение активности различных образцов катализатора по кинетическим параметрам показывает только качественные результаты. Поэтому эффективность работы катализатора оценивалась по минимальной необходимой навеске образца необходимой для образования продукта с выходом 75–78 %, что позволяет дать количественную сравнительную оценку.

Для выбора конкретных условий синтеза был проведен ряд предварительных экспериментов. Было установлено, что при использовании кислотосодержащего катализатора (К-3,1) возможно получение **ДБТА** без использования бромбензола (сокатализатор). Однако реакция протекает значительно медленнее и требует увеличения загрузки катализатора до 0,12 г на 1 г исходного **ГБ**.

Влияние температуры носит неоднозначный характер. С одной стороны повышение температуры ускоряет гидрирование, с другой стороны увеличивается скорость деструкции **ГБ** и снижается растворимость водорода в реакционной массе. Кроме того реакция гидрогенолиза сопровождается экзотермическим эффектом вследствие чего происходит саморазогрев реакционной массы. Проведение синтезов при температуре 50–52 °С показало, что из-за интенсификации процессов деструкции даже при загрузке катализатора 0,2 г на 1 г исходного **ГБ** выход

ДБТА не превышает 75 %. В то же время снижение температуры до 40–42 °С обеспечивает стабильный выход продукта на уровне 80 % и получение воспроизводимых результатов. Поэтому дальнейшие эксперименты проведены при этой температуре. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Как видно из полученных результатов кислотная обработка катализатора несколько увеличивает его работоспособность. Так, например сравнение образцов **К-8,5** и **К-3,5** показывает, получение одинакового выхода продукта при уменьшенной на 20 % загрузке катализатора. Несколько неожиданным выглядит снижение эффективности катализатора с $pH = 3,1$ (образец **К-3,1**). Было установлено, что в процессе обезвреживания катализатора происходит смыв палладия с катализатора и переход его в ДМФА. Об этом свидетельствует появление желтой окраски промывного ДМФА и выделение диметилглиоксимата палладия при обработке фильтрата диметилглиоксимом. Анализ образца **К-3,1** показал, что кислотная обработка (таблица 1) не изменяет содержания палладия в катализаторе. Однако после промывки его ДМФА (40 мл на 1 г катализатора, в пересчете на сухой) содержание Pd снизилось до 5,2 %. По-видимому, в процессе длительной выдержки в разбавленной кислоте на открытом воздухе палладий частично переходит в форму хлорида [8] который, тем не менее, остается в сорбированном виде и не смывается водой. Последующая обработка катализатора ДМФА вызывает десорбцию палладия и переход его в раствор.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
КАТАЛИЗАТОРА Pd/C В РЕАКЦИИ ДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ
2,4,6,8,10,12-ГЕКСАБЕНЗИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

Таблица 2 – Выход 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана и скорость поглощения водорода при различных нагрузках катализатора

№	Образец катализатора	Показатели	Загрузка катализатора, г катализатора/г ГБ									
			0,052	0,058	0,065	0,074	0,078	0,083	0,092	0,106	0,123	0,169
1	К-3,1*	Выход ДБТА, %	–	–	–	0**	60,0	72,4	75,9	79,3	79,2	79,3
		Скорость поглощения первых 2 молей H ₂ , $\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{г кат.} \cdot \text{мин}}$	–	–	–	79,3	23,7	20,0	18,2	17,4	15,1	12,2
		Время, ч	–	–	–	6,0	13,0	10,5	10,0	9,0	11,0	7,0
2	К-3,85	Выход ДБТА, %	67,5	77,8	79,0	82,5	–	79,3	79,6	–	–	–
		Скорость поглощения первых 2 молей H ₂ , $\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{г кат.} \cdot \text{мин}}$	18,9	19,1	20,2	20,1	–	20,6	19,3	–	–	–
		Время, ч	22,0	16,0	10,0	9,0	–	7,5	7,5	–	–	–
3	К-4,35	Выход ДБТА, %	–	36	52,4	79,7	–	–	–	–	–	–
		Скорость поглощения первых 2 молей H ₂ , $\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{г кат.} \cdot \text{мин}}$	–	18,7	17,3	19,3	–	–	–	–	–	–
		Время, ч	–	24,0	24,0	10,0	–	–	–	–	–	–
4	К-5,0	Выход ДБТА, %	–	–	43,8	79,7	–	80,1	–	–	–	–
		Скорость поглощения первых 2 молей H ₂ , $\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{г кат.} \cdot \text{мин}}$	–	–	17,1	17,4	–	16,6	–	–	–	–
		Время, ч	–	–	24,0	12,0	–	7,5	–	–	–	–
5	К-8,5	Выход ДБТА, %	–	–	55,8	78,5	–	78,0	–	–	–	–
		Скорость поглощения первых 2 молей H ₂ , $\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{г кат.} \cdot \text{мин}}$	–	–	18,4	18,6	–	19,2	–	–	–	–
		Время, ч	–	–	24,0	21,5	–	8,0	–	–	–	–

Примечания: * – Анализ образца промытого ДМФА показал, что в обезвоженном катализаторе содержания палладия составило 5,2 %.

** – Реакция остановилась после поглощения водорода после 3,3 молей (на моль ГБ). Добавление порции свежего катализатора и продолжение реакции приводят к выходу ДБТА 75,7 %.

Зависимость средней скорости поглощения за первый час гидрирования от загрузки катализатора ясно показывает, что скорость реакции в начальный момент реакции лимитируется скоростью растворения водорода и сорбции его катализатором из реакционной массы. Увеличение загрузки катализатора с 0,106 до 0,169 г на 1 г ГБ (образец **К-3,1**) сокращает время реакции на 28,6 %, хотя начальная удельная скорости поглощения снижается в 1,43 раза.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 Т.1 2016

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кислотная обработка катализатора Pd/C повышает эффективность его работы в реакции гидрогенолиза **ГБ**. Наибольшую эффективность проявляет катализатор с pH = 3,85. Дальнейшее увеличение кислотности катализатора (pH = 3,1) приводит к значительному увеличению доли окисленного палладия (Pd²⁺) снижает устойчивость катализатора в среде ДМФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезе использованы реактивы квалификации ЧДА. Исходный **ГБ** с $T_{пл.} = 152\text{--}154\text{ }^{\circ}\text{C}$ получен на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН. Катализатор с содержанием палладия 5,4 %, получен осаждением палладия на углеродный носитель Сибунит (фракция 0,063–0,2 мм) и последующим восстановлением формиаом натрия.

Измерение pH растворов проводили иономером «Мультитест ИПЛ-112».

Обработка катализатора (общая методика)

В стакан с магнитной мешалкой загружали навеску катализатора, воду, кислоту и перемешивали 2 часа. Полученную суспензию оставляли на ночь без перемешивания, измеряли pH суспензии и фильтровали под вакуумом. Катализатор многократно промывали на воронке небольшими порциями дистиллированной воды. Для каждой порции фильтрата измеряли pH. После того как pH фильтрата перестает изменяться промывку прекращали, катализатор отжимали на воронке в течение 10 минут. Полученный катализатор с содержанием влаги 40–45 % хранили в герметичной таре.

Конкретные загрузки экспериментов приведены в таблице 1.

Гидрирование **ГБ** (общая методика)

Навеску влажного катализатора (1,5–4,8 г) помещали в стакан, загружали ДМФА (10–20 мл) перемешивали 5 мин и фильтровали. Катализатор дополнительно промывали на фильтре тремя порциями по 5–10 мл ДМФА.

В плоскодонную колбу емкостью 250 мл помещали 11,5 г (0,014 моль) **ГБ**, промытый катализатор, 0,2 мл бромбензола, 34 мл ДМФА и 19,0 г (0,186 моль) уксусного ангидрида. В колбу помещали магнитный мешалник ($\varnothing = 8\text{ мм}$, $l = 40\text{ мм}$) и подключали подачу водорода из газометра. Трижды вакуумом от водоструйного насоса эвакуировали воздух и заполняли колбу водородом. Затем колбу помещали в водяную баню на магнитную мешалку. Устанавливали скорость перемешивания 1000 об/мин и включали подогрев бани. Гидрирование вели при температуре 40–42 $^{\circ}\text{C}$ до поглощения 1,6 л водорода либо до остановки поглощения. Суспензию охлаждали до комнатной температуры, смесь **ДБТА** с катализатором отфильтровывали, промывали 3×15 мл этанола и сушили на воздухе.

Конкретные загрузки экспериментов приведены в таблице 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысолятин, С. В. / С. В. Сысолятин, А. А. Лобанова, Ю. Т. Черникова, Г. В. Сакович // Успехи химии. – 2005. – № 7 – С. 830.
2. Анаников, В. П. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью / В. П. Анаников, Л. Л. Хемчан, Ю. В. Иванова и др. // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 10. – С. 885.
3. Patent 5739325 USA, Hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12 hexabenzyl-2,4,6,8,10,12 hexaazatetacyclo [5.5.0.0.^{3,11} 0^{5,9}]dodecan // Wardl R. B., Edwards W. W. – 13 p.
4. Nielsen, A. T. / A. T. Nielsen, A. P. Chafin, S. L. Christian, D. W. More, M. P. Nadler, R. A. Nissan, D. J. Vanderah // Tetrahedron. – 1998. – Vol. 54, № 39. – P. 11793.
5. Малахин, В. В. Исследование восстановительного гидрогенолиза 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана / В. В. Малахин, А. И. Калашников, С. В. Сысолятин, И. А. Сурмачева, Г. В. Сакович // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 17–18.
6. Koskin, A. P. Study of the palladium catalyst deactivation in synthesis of 4,10-diformyl-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane / A. P. Koskin, I. L. Simakova, V. N. Parmon // React. Kinet. Cat. Lett. – 2007. – Vol. 92, № 12. – P. 293–302.
7. Simonov, P. A. Preparation of the Pd/C Catalysts: A Molecular-Level Study of Active Site Formation / P. A. Simonov, S. Yu. Troitskii, V. A. Likholobov // Kinetics and Catalysis. – 2000. – Vol. 41, № 2. – P. 255–269.
8. Tarasenko Yu. A., Bagreev A. A., Gorban S. A. et al. // Ukr. Khim. Zh. – 1989. – Vol. 55, № 12. – P. 1269.

Калашников Александр Иванович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, e-mail: dir@ipcet.ru.

Сысолятин Сергей Викторович, доктор химических наук, профессор, директор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, e-mail: dir@ipcet.ru.

Малахин Валерий Викторович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, e-mail: dir@ipcet.ru.