

УДК 541.128:504.06

Т. О. ОМАРКУЛОВ

**СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛОТЕТРАДЕКАНА
НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан.
E-mail: omarkulovt@mail.ru

Аннотация. Изучена активность и селективность платиновой черни, нанесенных платиновых катализаторов и наночастиц платины (2,5–5,0 НМ) в реакции гидрогенолиза гептациклотетрадекана («бинора-с») в пентациклотетрадекан (изомер диамантана). Показано, что по активности и селективности изученные катализаторы располагаются в следующий ряд: Pt-чернь < Pt/носитель < наночастицы платины. Установлено, что активность наночастиц платины на 2-3 порядка выше,

чем у полидисперсных нанесенных платиновых катализаторов (при 100% селективности процесса).

Ключевые слова: катализатор, гидрогенолиз, платина, гептациклотетрадекан, пентациклотетрадекан, носитель, селективность, активность.

В последние годы адамантановые углеводороды широко используются в синтезе нового поколения лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, термостойких полимерных соединений, искусственных алмазов и т.д. [1]. В настоящее время наиболее применяемыми являются адамантан и его алкилпроизводные, способ получения которых хорошо технологически оформлен. Разработка методов синтеза диамантана, триамантана и их производных находятся на стадии лабораторных поисковых исследований.

Известно [1, 2], что для препаративного синтеза диамантана наиболее подходящим исходным соединением является (4+4)-димер норборнадиена – гептациклотетрадекан ($C_{14}H_{16}$), тривиальное название которого «Бинор-С». Процесс получения диамантана включает две основных стадии: гидрогенолиз Бинора-С в пентациклотетрадекан и изомеризацию последнего в диамантан. Из этих стадий малоизученным является гидрогенолиз Бинора-С. Процесс ведут в присутствии платиновой черни в ледяной уксусной кислоте с добавлением HCl при 473K и 30,5 МПа, т.е в достаточно жестких условиях и в агрессивной среде [1]. Кроме того, использование платинового катализатора в виде черни приводит к значительному росту себестоимости получения диамантана.

Использование полидисперсных нанесенных платиновых катализаторов, полученных методами осаждения и пропитки, позволило устранить указанные недостатки - снизить расход дорогостоящей платины и повысить активность катализатора [2-5].

Целью настоящей работы является изучение активности и селективности полидисперсных нанесенных платиновых катализаторов (10% Pt/C) и наночастиц платины в реакции гидрогенолиза Бинора-С в пентациклотетрадекан (изомер диамантана) и разработка эффективного и экономичного катализатора для указанной реакции.

В проведенных исследованиях использована специальная кинетическая установка высокого давления (КУВД), позволяющая вести процесс при заданном постоянном давлении водорода (0,1-15,0 МПа) и измерять скорость реакции по поглощению H_2 в единицу времени [2, 3].

В качестве катализаторов взяты платиновая чернь, полученная методами Фрамптона, Зелинского и боргидридным способом, нанесенные платиновые катализаторы, приготовленные методами осаждения и пропитки, а также наночастицы платины, синтезированные по методике, разработанной сотрудниками Принстонского Университета США. Носителями служили активированный уголь различных марок (БАУ, СТК, ПФАУ, сибунит), SiO_2 , Al_2O_3 (КСМ) в виде порошка с размером частиц 0,01 и 0,02 мм. SiO_2 и Al_2O_3 предварительно прокачивали при 773K в течение 3 ч. SiO_2 предварительно очищали от ионов железа обработкой 0,2 М раствора соляной кислоты и

последующей отмывкой от ионов хлора дистиллированной водой. Гидрогенолиз проводили в слудющих растворителях: смесь уксусной и соляной кислот (в объемном соотношении HAc: HCl = 1:1, 2:1, 0,5:1, 14:1), чистая вода, HAc и 1,42 н водный раствор HCl.

Димер бициклогептадиена – кристаллическое твердое вещество ($T_{пл}$ 65,0-65,6°C), называемое Бинор-С, является эндо-цис, эндо-гептацикло-[5,3,1,1^{2,6},1^{9,11}0^{9,5},0^{8,10}] тетрадеканом [2]. Структура установлена методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Хроматографическое определение «бинор-с» и продуктов гидрогенолиза ($C_{14}H_{18}$, $C_{14}H_{20}$) проводили на хроматографе «ХРОМ-5» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали колонку из нержавеющей стали длиной 6 м, с внутренним диаметром 3,5 мм, наполненную неподвижной фазой 5% SE на хроматоне N-AW-DMGS с размером частиц 0,250-0,315 мм. Температура термостата 453К, испарительной камеры – 523К. Газ-носитель-аргон (расход после прогрева колонки – 1,25см³/с). Объем пробы веществ – 10⁻³ см³.

Ранее было показано, что гидрогенолиз Бинора-С идет только на платиновой черни в ледяной уксусной кислоте без и с добавлением HCl, а также в 1,42 водном растворе HCl (0,1 г 10% Pt/C-катализатор, условия опыта: 433К и 1.0 МПа) [2-5]. При этом установлено, что наибольшая скорость гидрогенолиза наблюдается в присутствии платиновой черни, приготовленной по методу Фрамтона. По активности деструктивного гидрирования Бинора-С в пентациклотетрадекан исследованные черни располагаются в следующий ряд: **Pt-чернь** (по Фрамтону) > **Pt-чернь** (по Зелинскому) > **Pt-чернь** (боргидридный метод). Выход пентациклотетрадекана составляет 95,8-96,5% (независимо от метода приготовления). Высокая скорость гидрогенолиза на платиновой черни, полученной по методу Фрамтона, вероятнее всего связана с легкостью восстановления платины, которая хорошо активирует водород [2].

Изучение целевого процесса в присутствии нанесенных платиновых катализаторов показало, что их активность и селективность в значительной степени зависит от содержания активного металла (5-50% Pt), природы носителя (активизированный уголь различных марок, SiO₂, Al₂O₃) и метода приготовления катализатора (метод пропитки, осаждения, восстановления треххлористым титаном, боргидридом натрия, цитратом натрия) [2-5]. Оказалось, что максимальная активность и селективность процесса наблюдается в присутствии наночастиц платины, нанесенных на углеродные носители марки сибунит, 619-П и GEGE (промышленный французский активированный уголь, ПФАУ) приготовленных цитратным способом [4, 5]. Кроме того, найдено, что нанесение различных количеств платины на активированный уголь практически не сказывается на форме кинетических кривых и гидрогенолиз Бинора-С идет с постепенно уменьшающейся во времени скоростью. Порядок реакции по водороду – первый, а по субстрату – близок к нулевому [2,4]. Увеличение содержания платины в катализаторе от 3 до 5% не обеспечивает полную конверсию Бинора-С и выход целевого продукта на этих катализаторах составляет 34,0 и 82,0%, соответственно. Полная конверсия и

почти количественный выход целевого продукта ($C_{12}H_{20}$) наблюдается в присутствии 10% Pt/C-катализаторе (полученного традиционным способом) [2, 4].

Сравнительные данные по активности и селективности нанесенных платиновых катализаторов при деструктивном гидрировании Бинора-С представлены в таблице.

Гидрогенолиз Бинора-С на наночастицах и поличастицах платины в этаноле при 303К и 2,0МПа

№	Катализатор	УКА		Выход продуктов реакции			Селективность, %
		1гPt·1 ⁻²	м ² /г·10 ⁻⁵	C ₁₄ H ₁₆	C ₁₄ H ₁₈	C ₁₄ H ₂₀	
1	10% Pt/c (619-П) (цитратный метод)	16,7	32,1	–	Следы	100,0	100
2	15% Pt/c (619-П) (цитратный метод)	16,7	32,1	–	Следы	100,0	100
3	10% Pt/c (619-П) (метод пропитки)	0,12	0,25	18	14	8	
4	10% Pt/c (619-П) (метод пропитки)	0,4	0,7	56	24	20	

Из табличных данных следует, что наибольшей активностью и селективностью обладают нанесенные платиновые контакты (наночастицы платины), полученные цитратным способом. Методом электронной микроскопии на ЭМ-125К установлено, что указанные катализаторы представлены наночастицами платины размером 2,5-5,0 нм (в основном), которые равномерно заполняют поверхность носителя. В случае 10% Pt/c (619-П), полученные методами осаждения и пропитки размеры частиц платины составляют 10-60 нм и распределение частиц платины на носителе неравномерное. Эти данные хорошо согласуются и дополняют ранее полученные результаты по влиянию природы носителя и температуры термообработки нанесенных платиновых катализаторов на их активность и селективность [2, 4, 5]. Поверхность катализаторов, определенная по адсорбции азота составляет 520 м²/г для 10% Pt/C (619-П цитратный способ) и 120-164 м²/г для 10% Pt/C (619-П; методы осаждения и пропитки).

Полученные результаты объясняются раскрытием циклопропановых колец в его молекуле Бинора-С с образованием пентациклотетрадекана в процессе гидрогенолиза на наночастицах платины. Как известно, в циклопропане валентные углы равны 60°, т.е. сильно отличаются от нормального тетраэдрического атома углерода (109,5°), поэтому трехчленные циклы относятся к числу высоконапряженных систем. Эта особенность, вероятно, и является основной причиной раскрытия циклопропановых колец в молекуле Бинора-С. Кроме того, добавление соляной и уксусной кислот, возможно, усиливает эффект напряженности в трехчленном цикле, что и приводит к разрыву С-С связи в указанной части молекулы. Кислота стимулирует не только деформацию трехчленного цикла молекулы с образованием карбокатионов, но и обеспечивает его ориентацию и адсорбцию циклопропано-

вого фрагмента к поверхности наночастицы платины. Это в конечном итоге приводит к высокой селективности процесса гидрогенолиза Бинора-С в пентациклотетрадекан.

В результате проведенных нами экспериментов следует, что на платине гидрогенолиз Бинора-С ($C_{14}H_{16}$) сопровождается разрывом связи С-С с одновременным гидрированием, в результате которого образуется пентациклотетрадекан. Сложность реакции обусловлена многообразием побочных продуктов гидрогенолиза, так или иначе влияющих на процесс [2, 4]. Если в процессах гидрирования оптимальный катализатор рассматривается как катализатор, обеспечивающий максимально возможную скорость реакции (в конкретных условиях), то в случае гидрогенолиза БИНОРА-С доминирующей характеристикой катализатора является его селективность. Поэтому в проведенных исследованиях было принципиально важным подобрать такой катализатор, который обеспечивал бы селективный разрыв С-С связи в определенной части молекулы Бинора-С и проводил бы процесс гидрогенолизации с достаточно высокой активностью. Таким катализатором для изученной реакции оказалась платина, что, по-видимому, обусловлено оптимальными значениями энергии связи С-С (~250 кДж/моль), Pt-H (226-259 КДж/моль) и энергией активации гидрогенолиза (46-54 кДж/моль), а также значительным эффектом напряжения трехчленного цикла в молекуле Бинора-С. Нами показано, что, что указанные показатели обеспечиваются применением платины с размерами 2,5-5,0 нм, т.е. наночастицами платины.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны оптимальные условия получения 10% Pt/C катализатора, содержащего наночастицы платины размером 2,5-5,0 нм.
2. Показано, что активность наночастиц платины на 2-3 порядка выше, чем у полидисперсных нанесенных платиновых катализаторов, полученных методами осаждения и пропитки.
3. Разработан высокоактивный и экономичный наноразмерный платиновый катализатор синтеза пентациклотетрадекана по сравнению с Pt-чернью и полидисперсными нанесенными платиновыми контактами, полученными традиционными методами.

Литература

- [1] Багрий Е.И. Адамантаны. – М.: Наука, 1989. – 438 с.
- [2] Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сулейменова М.Ш., Эффективный каталитический способ получения изомера диамантана // Eurasian chem. – Tech Journal КазНУ им. аль-Фараби. – 2002. – № 4. – Р. 201-222.
- [3] Омаркулов Т.О., Сейтжанов А.Ф., Кулажанов К.С. Активность и избирательность монодисперсного 10%Pt/C-катализатора в реакции гидрогенолиза “бинор-с” // Вестник КазНПУ им. Абая. – 2006. – № 2. – С. 21-25.
- [4] Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сулейменова М.Ш. Инновационная технология каталитического синтеза изомера диамантана // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. – 2011. – № 4 (64), с. х. – С. 150-152.
- [5] Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сулейменова М.Ш. Синтез пентациклотетрадекана на наночастицах платины // Мат-лы междунар. симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии» МОН РК. – Алматы, 2013. – С. 95-97.

Резюме*Т. О. Омарқулов***ПЛАТИНА КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА
ПЕНТАЦИКЛОТЕТРАДЕКАНДЫ СИНТЕЗДЕУ**

Гептациклотетрадеканды пентациклотетрадеканға гидрогенолиздеу реакциясында платина қарашығы мен тасымалдаушыға отрызылған платина және нанобөлшекті платина (2,5–5,0 нм) катализаторларының активтілігі мен талғамдылығы зертелген. Нәтижесінде, нанобөлшекті платина катализатордың активтілігі полидисперстық тасымалдаушыға отрызылған платина катализаторына (0,10%Pt/C) қарағанда 2-3 есе жоғары екендігі көрсетілген. Белгілі әдістермен алынған полидисперстік тасымалдаушыға отрызылған платина және платина қарашығына қарағанда активтілігі мен экономикалық тиымдылығы жоғары нанобөлшекті платина катализаторы жасалған.

Тірек сөздер: катализатор, гидрогенолиз, синтез, платина, гептациклотетрадекан, пентациклотетрадекан, тасымалдаушылар, селективті, активті.

Summary*T. S. Omarkulov***SYNTHESIS OF PENTACYCLOTETRADEKANE ON PLATINUM CATALYSTS**

The activity and selectivity of platinum black, platinum catalysts and supported platinum nanoparticles (2.5-5.0 NM) in the hydrogenolysis reaction heptacyclotetradecane in pentacyclotetradecane. It is shown that the activity of platinum nanoparticles (10% Pt / C) for 2-3 orders of magnitude higher than that of the platinum supported catalysts polydisperse (10% Pt / C), obtained by precipitation and impregnation. Developed a highly efficient and nanoscale platinum catalyst synthesis pentacyclotetradecane than Pt-mobile and polydisperse in platinum contacts obtained by traditional methods.

Key words: catalyst, hydrogenolysis, synthesis, platinum heptacyclotetradecane, pentacyclotetradecane, the carrier, selectivity, activity.