

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦИТРАЛЯ НА Pt-СОДЕРЖАЩИХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И АТМОСФЕРНОМ  
ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

© 2019 г. К. В. ВIKANова<sup>a,\*</sup>, Е. А. Редина<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ks.vikanova@gmail.com

Поступила в редакцию 08.05.2019 г.

После доработки 08.05.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Показано, что разработанная каталитическая система 1%Pt/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> позволяет проводить селективное гидрирование цитраля с конверсией 94% и селективностью по ненасыщенным спиртам 59% при комнатной температуре и атмосферном давлении. Исследовано влияние присутствия щелочи в реакционной смеси на выход целевых продуктов, и выбраны оптимальные условия проведения реакции.

*Ключевые слова:* цитраль, селективное гидрирование, получение нерола и гераниола, платина, церий-циркониевый оксид

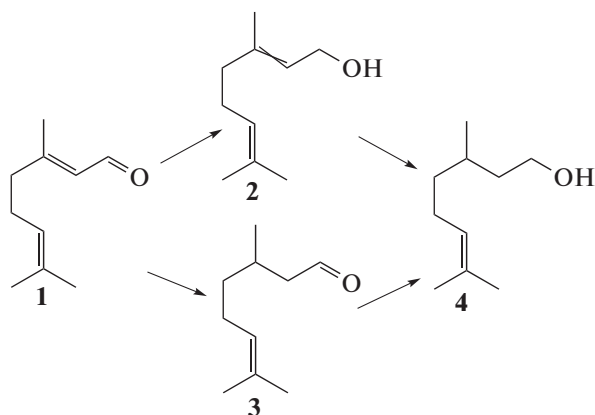
DOI: 10.1134/S0044453719120318

Реакции превращения биодоступных материалов становятся все более популярными в наши дни. В ходе переработки природных субстратов мы можем получать ценные соединения, используемые в дальнейшем в различных отраслях науки и промышленности. Цитраль – это альдегид природного происхождения; он содержится в больших количествах в эфирных маслах лимонграсса, лимона, лайма, мяты и вербены [1]. Цитраль относится к классу монотерпеновых ациклических карбонильных соединений и имеет в своем составе две С=C-связи: сопряженную с карбонильной группой и изолированную. В связи с этим в ходе превращения цитраля мы получаем огромный спектр возможных продуктов. Продукты селективного гидрирования карбонильной группы – изомерные спирты нерол и гераниол – представляют наибольшую ценность среди остальных продуктов гидрирования, поскольку широко применяются в фармацевтике, парфюмерии, пищевой промышленности и органическом синтезе [2]. Помимо этого, селективное восстановление С=О-связи является вызовом для исследователей, поскольку гидрирование С=C-связи термодинамически более предпочтительно, чем гидрирование карбонильной группы [3].

В связи со сложностью и высокой практической значимостью проблемы селективного гидрирования карбонильной группы цитраля, со-

пряженной с С=C-связью, большое количество работ посвящено селективному получению именно изомерных спиртов нерола и гераниола. Катализаторы на основе неблагородных металлов в данной реакции используются крайне редко, поскольку подобные каталитические системы требуют жестких условий проведения процесса, в ходе которого неизбежно гидрируется С=C-связь, что является причиной низкой селективности образования желаемых продуктов [4, 5].

Системы с благородными металлами, известные своей активностью в реакциях гидрирования, кажутся наиболее привлекательными и перспективными для данной реакции. Анантан и др. изучали каталитические системы, содержащие платину, золото, палладий и рутений с использованием TiO<sub>2</sub> в качестве носителя [6]. Максимальный выход незамещенных спиртов наблюдался при использовании платиносодержащих катализаторов и составил 65%. Однако этот результат был достигнут при температуре 90°C и давлении 100 атм – жестких условиях для проведения реакции в присутствии благородных металлов. Высокую селективность по ненасыщенным спиртам наблюдали для биметаллического катализатора Pd–Sn, однако наблюдаемое повышение селективности при допировании Pd оловом главным образом связано со снижением активности катализатора: высокая селективность по ненасыщен-



**Рис. 1.** Схема гидрирования цитраля; 1 – цитраль, 2 – изомеры нерол + гераниол, 3 – цитронеллаль, 4 – цитронеллол.

ным спиртам (>80%) достигается при конверсии не более 20% [7]. При этом монометаллические палладиевые системы обладают высокой активностью в выбранных условиях реакции (140°C, 70 атм), но продукты гидрирования карбонильной группы не образуются [7]. Проведение реакции при более низких значениях температуры или давления приводило к заметному снижению выхода нерола и гераниола. Использование биметаллической каталитической системы Pt–Fe/MWCNT позволяет получать нерол и гераниол с выходом 60%, однако для достижения конверсии цитраля >50% также требуются повышенные давление водорода и температура (80°C, 20 атм) [8]. Высокая селективность образования нерола и гераниола была отмечена на каталитической системе Pt/MWCNT, допированной Fe, Ga, что позволяло проводить реакцию при атмосферном давлении H<sub>2</sub> и температуре 80°C, но при очень низких нагрузках на катализатор (<20). Это весьма ограничивает практическую реализацию процесса [9].

Таким образом, проблема селективного получения нерола и гераниола с высоким выходом без применения высоких давления и температуры представляет значительный научный и практический интерес. В нашей работе впервые показана возможность селективного получения ненасыщенных спиртов гидрированием цитраля на катализаторах с содержанием платины 0.25–1 мас. % при комнатной температуре и атмосферном давлении.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез катализаторов

Синтез смешанных оксидных носителей CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> осуществляли методом соосаждения прекурсоров металлов из рабочих растворов [10–

12]. В качестве исходных материалов использовали ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O (99.5%; до 4% Hf; Acros) как прекурсор оксида циркония и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (98+%, Alfa Aesar) в качестве прекурсора оксида церия.

Синтез катализатора с содержанием платины 1 мас. % проводили методом pH-контролируемого осаждения прекурсора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Полученный катализатор восстанавливали в токе водорода в течение 2 ч при температуре 250°C [10–12].

### Каталитические испытания

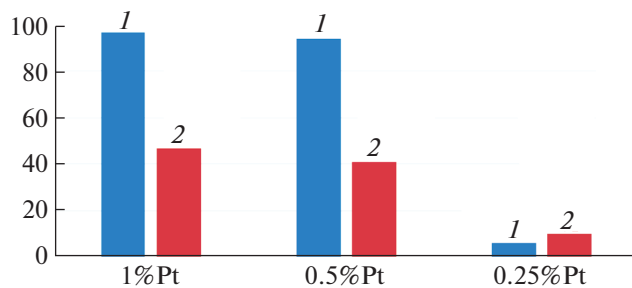
Реакцию жидкофазного гидрирования цитраля при P = 1 атм и T = 25°C проводили согласно следующей методике. Катализатор (13 или 25 мг) помещали в двугорлую колбу и проводили продувку системы водородом в течение 30 мин. Затем в реактор приливали раствор цитраля (количество цитраля 0.3 ммоль) в EtOH (1.5 мл) при помощи крана подачи реакционной смеси. В зависимости от содержания платины в катализаторе количество Pt в реакционной смеси 0.8–0.2 мол. %. Реакцию проводили на магнитной мешалке при перемешивании со скоростью 1400 об/мин. По завершении эксперимента жидкую фазу отделяли от катализатора центрифугированием и отбирали пробу для проведения анализа продуктов реакции.

Жидкие продукты реакции анализировали на газожидкостном хроматографе Хроматек Кристалл 5000.2 с ПИД и капиллярной колонкой с нанесенной фазой FFAP (2 мм × 25 м) при ступенчатом нагреве колонки 80–190°C. Идентификацию пиков проводили на основании экспериментально полученных времен удерживания индивидуальных соединений (цитраль, цитронеллаль, цитронеллол, нерол, гераниол, этанол). Строение получаемых соединений определяли методами спектроскопии <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР.

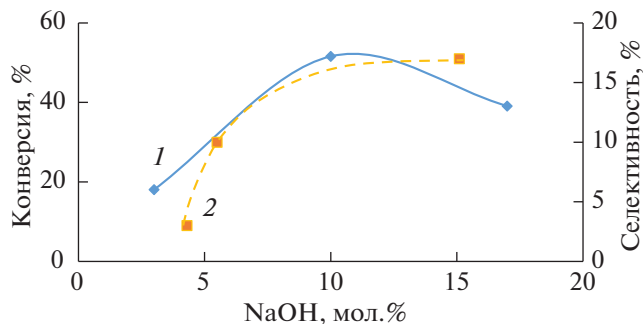
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена общая схема реакции гидрирования цитраля.

Как видно из представленной схемы, реакция может протекать по двум параллельным маршрутам. Поскольку термодинамически гидрирование C=C-связи более вероятно, чем C=O, преимущественно образуется цитронеллаль (3), который далее гидрируется в цитронеллол (4) [13]. При этом цитронеллол (4) также является продуктом гидрирования незамещенных спиртов – нерола и гераниола (2). Чтобы предотвратить дальнейшее превращение целевых соединений и повысить их выход, реакцию проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении на катализаторах Pt/CZ, активность которых в мягких условиях



**Рис. 2.** Гидрирование цитраля на катализаторах с различным содержанием платины; 1 – конверсия цитраля, 2 – селективность по неролу и гераниолу. Условия:  $m_{кат} = 25$  мг,  $m_{цитраля} = 46$  мг,  $V_{EtOH} = 1.5$  мл,  $NaOH$  (1M) = 10 мол. %,  $T = 20^{\circ}C$ ,  $P = 1$  атм.



**Рис. 3.** Зависимости конверсии цитраля (1) и селективности образования ацеталей (2) от содержания  $NaOH$  в реакционной смеси. Условия реакции: катализатор – 1%Pt/CZ (13 мг),  $m_{цитраля} = 46$  мг,  $V_{EtOH} = 1.5$  мл, 1 ч,  $T = 20^{\circ}C$ ,  $P = 1$  атм.

была доказана ранее нашей группой в реакциях гидрирования других карбонильных [10, 11] и нитроароматических соединений [12].

На рис. 2 представлены результаты гидрирования цитраля на катализаторах с различным содержанием платины. Помимо целевых продуктов нерола и гераниола, наблюдалось образование цитронеллала и цитронеллола. Катализатор с содержанием активного металла 0.25 мас. % проявляет довольно низкую активность в выбранных условиях; конверсия в этом случае не превышает 10%. Однако при увеличении содержания платины в 2 раза конверсия увеличивается до 94% при селективности по неролу и гераниолу около 40%. Катализатор 1%Pt/CZ проявляет наилучшую активность при комнатной температуре и атмосферном давлении, конверсия в этом случае превышает 98% при селективности более 46%.

Некоторые исследователи указывают на важную роль, которую играет присутствие щелочи в реакционной среде [14, 15]. В частности, авторы утверждают, что присутствие в растворе таких соединений как  $NaOH$  или  $Na_2CO_3$  значительно увеличивает селективность продукта гидрирования  $C=C$ -связи. При этом в работах других исследователей, наоборот, отмечается, что присутствие  $OH$ -групп на поверхности носителя способствует лучшей адсорбции цитраля и ее селективному гидрированию благодаря поляризации связи  $C=O$  [16, 17]. Нами была проведена серия экспериментов по влиянию концентрации щелочи в реакционной смеси на выход целевых продуктов (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что увеличение содержания  $NaOH$  от 3 до 10 мол. % благоприятно влияет на выход целевых продуктов, увеличивая конверсию более чем в 2 раза и повышая селективность. Однако дальнейшее увеличение концентрации щелочи в растворе приводит к снижению конверсии и селективности. Мы предполагаем, что это свя-

зано с образованием ацеталей, получающихся в результате взаимодействия субстрата и растворителя, катализируемого основанием. Данное явление было ранее описано в работах, посвященных гидрированию различных карбонильных соединений в спиртовых средах [18, 19]. При увеличении содержания щелочи более 10 мол. % увеличивается доля ацеталей, что в свою очередь снижает скорость гидрирования альдегида (рис. 3). Кроме того, введение щелочи в высоких концентрациях может приводить к блокированию активных центров катализатора.

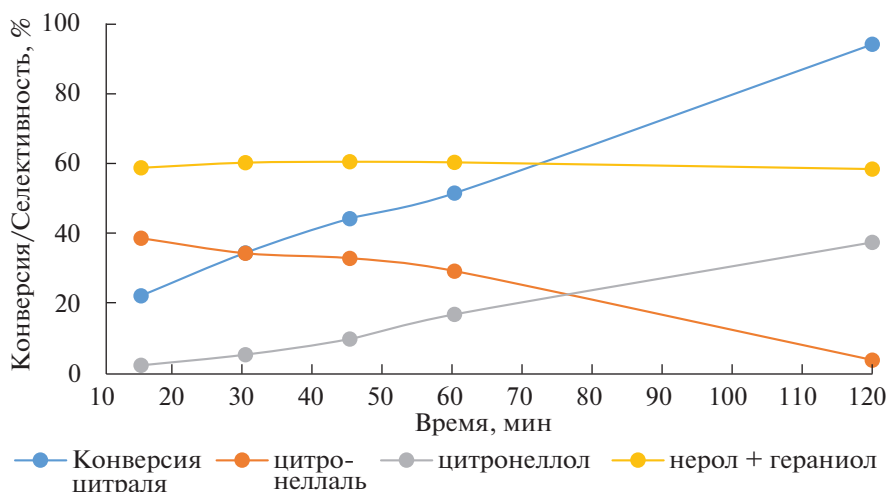
Выбрав оптимальный состав среды для реакции и катализатор, показавший наилучшую активность при комнатной температуре и атмосферном давлении, мы исследовали изменение конверсии цитраля, селективности образования продуктов гидрирования от времени (рис. 4).

За 2 часа была достигнута конверсия 94% при селективности 59%. При этом следует отметить, что при различном времени реакции селективность по неролу и гераниолу остается неизмен-

**Таблица 1.** Влияние содержания  $NaOH$  в реакционной смеси на выход ненасыщенных спиртов

$\tau$ , мин	$V_{NaOH}$ , мл/ω NaOH, %	$\alpha$ , %	$S$ , %	TON	TOF, ч <sup>-1</sup>
15	0.01/3	9.6	50.5	87	348
30		14.1	48.0	128	255
15	0.03/10	22.3	58.8	202	809
30		34.6	60.3	313	627
15	0.05/17	14.0	38.9	126	506
30		21.2	47.8	193	385

Условия: катализатор – 1%Pt/CZ (13 мг),  $m_{цитраля} = 46$  мг,  $V_{EtOH} = 1.5$  мл,  $T = 20^{\circ}C$ ,  $P = 1$  атм;  $\tau$  – время реакции,  $\alpha$  – конверсия цитраля,  $S$  – селективность по неролу и гераниолу; значение TON рассчитано как  $n_{субстрата}$  (моль)  $\alpha \eta / n_{Pt}$  (моль),  $\eta$  – дисперсность Pt.



**Рис. 4.** Гидрирование цитраля при различном времени проведения реакции. Условия реакции: катализатор – 1%Pt/CZ (13 мг),  $m_{\text{цитраля}} = 46$  мг,  $V_{\text{EtOH}} = 1.5$  мл,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  атм. NaOH (1 M) = 10 мол. %.

ной, следовательно, эти ненасыщенные спирты не подвергаются дальнейшему гидрированию двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ , а образование цитронеллола обусловлено исключительно гидрированием промежуточного продукта – цитронеллала (рис. 1). Максимальный выход желаемых продуктов нерола и гераниола составил 55% при комнатной температуре и атмосферном давлении  $\text{H}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Монометаллические катализаторы на основе наночастиц Pt, нанесенных на оксидную подложку  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , показали высокую активность и селективность в реакции гидрирования цитраля до ненасыщенных спиртов при комнатной температуре и атмосферном давлении. Максимальная конверсия цитраля составила 94% с селективностью по неролу и гераниолу 59% при содержании Pt всего 0.2 мол. % В ходе работы было доказано, что добавление NaOH к реакционной смеси до 10 мол. % положительно влияет на выход желаемых продуктов, однако дальнейшее увеличение концентрации щелочи ведет к снижению конверсии и селективности в результате катализируемого основанием взаимодействия альдегида с растворителем этанолом с образованием ацеталей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-73-20282.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Clarke S. Essential Chemistry for Aromatherapy (Second Edition). Churchill Livingstone, 2008. 41 p.
- Gryglewicz S., Sliwak A., Cwikta J. et al. // Can. J. Chem. Eng. 2016. V. 94. P. 1328.
- Bailón-García E., Carrasco-Marín F., Pérez-Cadenas A.F. // Catal. Commun. 2016. V. 82. P. 36.
- Asedegbega-Nieto E., Bachiller-Baeza B., Guerrero-Ruiz A. et al. // Appl. Catal. A. 2006. V. 300. P. 120.
- Court J., Jablonski J., Hamarhibault S. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 78. P. 155.
- Ananthan S.A., Suresh R., Giribabu K. et al. // Chem Sci Trans. 2013. V.2(S1). P. 111.
- Vicente A., Lafaye G., Especel C. et al. // J. Catal. 2011. V. 283. P. 133.
- Qu P.-F., Chen J.-G., Song Y.-H. et al. // Catal. Comm. 2015. V. 68. P. 105.
- Stassi J.P., Rodríguez V.I., Yañez M.J. et al. // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 1903.
- Vikanova K.V., Redina E.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 2355.
- Vikanova K.V., Redina E.A., Kapustin G.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 231.
- Redina E.A., Vikanova K.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 2374.
- Stassi J.P., Rodríguez V.I., Yañez M.J. et al. // Catalysts. 2013. V. 3. P. 853.
- Satagopan V., Chandalia S.B. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1994. V. 59. P. 257.
- Tin K.C., Wong N.B., Li R.X. et al. // J. Mol. Catal. A. 1999. V. 137. P. 113.
- Jiang H.J., Jiang H.B., Zhu D.M. et al. // Appl. Catal. A. 2012. V. 445–446. P. 351.
- Fujita S.I., Sano Y., Bhanage B.M. et al. // J. Catal. 2004. V. 225. P. 94.
- Singh U.K., Vannice M.A. // Appl. Catal. A. 2001. V. 213(1). P. 1.
- Merlo A.B., Machado B.F., Vetere V. et al. // Appl. Catal. A. 2010. V. 383(1–2). P. 43.