

## СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ

© 2023 г. А. Л. Кустов<sup>a,b,\*</sup>, С. Ф. Дунаев<sup>b</sup>, Е. Д. Финашина<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992, Россия

\*e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Исследованы каталитические свойства биметаллических наночастиц на основе палладия и неблагородного металла — серебра или меди, нанесенных на оксид алюминия, модифицированный хитозаном, в селективном гидрировании пиридина и его производных с образованием пиперидина и его производных. Показано, что эффект увеличения активности биметаллических наночастиц связан с малым размером частиц (2–3 нм) в сравнении с монометаллическим палладиевым катализатором. Установлено, что конверсия пиридина достигает 99% при селективности по пиперидину 99% в мягких условиях (60°C, давление H<sub>2</sub> 70 атм).

**Ключевые слова:** гидрирование пиридина, пиперидин, палладий, медь, серебро, биметаллические наночастицы, гетерогенные катализаторы

**DOI:** 10.31857/S0044453723020127, **EDN:** ECWBNS

Получение алициклических азотсодержащих соединений с использованием гетерогенных катализаторов, в том числе пиперидина и его производных, имеет важное практическое значение [1–4]. Пиперидин как продукт гидрирования пиридина и его производные востребованы в производстве лекарств и других ценных продуктов [5–8]. Пиридин и его производные — доступные соединения, получаемые при переработке каменного угля и нефтепродуктов, например, циклизацией ацетиленовых соединений в присутствии аммиака.

Катализаторами гидрирования ненасыщенных соединений служат благородные металлы, нанесенные на носители с развитой удельной поверхностью [9–19]. Для гидрирования пиридина и его производных используют гомогенные катализаторы и металлокомплексы на основе благородных металлов, однако, их существенный недостаток — трудность отделения от реакционной среды и проблемы с повторным использованием. Известен способ гидрирования пиридина и его производных с использованием катализаторов, содержащих наночастицы кобальта, это единственный пример использования неблагородных металлов в каталитическом гидрировании пиридина и его производных [20]. Недостаток указанного способа — недостаточно высокая стабиль-

ность катализатора, который теряет свою активность в нескольких последовательных циклах вследствие спекания и укрупнения наночастиц кобальта.

Гетерогенно-каталитическое гидрирование пиридина и его производных преимущественно проводится с использованием катализаторов на основе благородных металлов [21]. Например, в работе [22] описаны катализаторы на основе рутения (2.5 мас. %) на мезопористом углеродном носителе, модифицированном азотом, которые исследованы в гидрировании хинолина при 40°C и 10 атм H<sub>2</sub>. Частота оборотов для этого катализатора (TOF) составила 71.0 ч<sup>-1</sup>.

Rh- и Ru-катализаторы показали высокую активность лишь при содержании благородного металла не ниже 10 мас. % [23]. Большое число различных моно-, би- и триметаллических катализаторов (более 70 систем) на оксидных носителях было испытано в гидрировании пиридина и хинолина [24]. Наночастицы родия размером ~1.5 нм, нанесенные на оксид алюминия, также активны в гидрировании пиридина [25]. Pd/C-, Pt/C- и Rh/C-катализаторы с высоким содержанием металлов были изучены в гидрировании пиридинов водородом, выделяющимся через мембрану при in-situ электролизе воды (30–80 атм,

60–80°C) [26, 27]. Однако, производительность системы была очень низкой, поскольку скорость гидрирования определялась скоростью доставки водорода к катализатору, который был нанесен на поверхность мембраны. Наиболее эффективен способ гидрирования пиридинов с использованием палладиевых катализаторов на углеродных носителях, свойства которых изучены в гидрировании арилпиридинов различного строения [28]. Максимальная селективность по фенилпиперидину в гидрировании фенилпиридина составила 96% при конверсии последнего 87%.

Следует отметить, что большинство известных катализаторов гидрирования ненасыщенных соединений, в том числе перечисленные выше катализаторы, легко отравляются соединениями азота [29] и очень дороги, поскольку содержат значительные количества дорогостоящих металлов (от 2 до 10 мас. %).

Известно, что использование гибридных или композитных материалов дает эффект синергизма [30–39]. Эффекты синергизма наблюдаются в том числе для биметаллических систем, что позволяет в ряде случаев достичь лучшей дисперсности активного металла и улучшить активность в каталитических процессах. Так, применение биметаллических катализаторов, содержащих наночастицы палладия и второго металла (медь, серебро), нанесенные на оксид алюминия, позволяет проводить процесс более эффективно. Важнейший фактор, определяющий каталитическую активность нанесенных наночастиц, – их размер, при этом зависимость активности от размера наночастиц, как правило, имеет выраженный максимум в районе 2–5 нм. Более крупные частицы имеют меньшее число доступных атомов металла и меньше дефектов, которые наиболее активны. Как правило, для структурно-чувствительных процессов гидрирования необходимо, чтобы были сформированы определенные грани на поверхности металлической частицы, что невозможно при слишком малом размере частиц. Частицы малого размера имеют тенденцию к агрегации и могут быть стабилизированы введением соединений, служащих в качестве лигандов. Хитозан и его производные широко используются для стабилизации наночастиц металлов в гетерогенном катализе, включая процессы гидрирования и парциального окисления [40].

Цель настоящей работы – создание эффективного катализатора для гидрирования пиридина и его производных, позволяющего повысить селективность процесса при сохранении высокой конверсии гетероциклического соединения, а также удешевить проведение процесса за счет снижения стоимости каталитической системы и повысить стабильность катализатора в последовательных циклах гидрирования пиридина и его производ-

ных путем модифицирования катализатора хитозаном.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов использовали  $\gamma$ -оксид алюминия с удельной поверхностью 180 м<sup>2</sup>/г (Рязанский НПЗ). Медь (1 мас. %) наносили на оксид алюминия, предварительно высушенный на воздухе при 100°C в течение 2 ч методом пропитки водным раствором нитрата меди с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и прокаливанием при 300°C в течение 2 ч в токе воздуха и восстановления в токе водорода при 300°C в течение 2 ч. Палладий (0.5 мас. %) наносили методом осаждения с использованием PdCl<sub>2</sub> с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и обработкой водородом при 200°C.

Оксид алюминия модифицировали хитозаном (5 мас. %) пропиткой из водного раствора и сушкой при 80°C в течение 2 ч. Медь (1 мас. %) наносили методом пропитки водным раствором нитрата меди с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и прокаливанием при 300°C в течение 2 ч. Палладий (0.5 мас. %) наносили методом осаждения с использованием PdCl<sub>2</sub> с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и обработкой водородом при 200°C.

Селективное гидрирование пиридина и его производных проводили в изотермическом режиме во встряхивающем реакторе при 60°C на катализаторах, содержащих наночастицы Pd (катализатор сравнения) и Pd–Cu, нанесенных на оксид алюминия, модифицированный хитозаном.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для достижения поставленной задачи предложен катализатор для гидрирования пиридина и его производных, содержащий биметаллические наночастицы палладия-меди со средним размером 2–3 нм на носителе – оксиде алюминия, модифицированном хитозаном. Содержание палладия составляло 0.5 мас. %, т.е. в 2–10 раз ниже, чем в известных из литературы системах. Следует отметить, что в литературе и патентах отсутствуют примеры, иллюстрирующие применение биметаллических наночастиц, нанесенных на оксид алюминия, для гидрирования пиридина и его производных. Кроме того, нет ни одного исследования систем, модифицированных хитозаном, в гидрировании пиридинов.

Синтезированные биметаллические катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, характеризуются более высокой активностью в селективном гидрировании пиридина и его производных молекулярным водородом по сравнению с монометаллическим катализатором, нанесенным на

**Таблица 1.** Результаты испытаний катализаторов в реакции гидрирования пиридина в присутствии катализаторов, представляющих собой наночастицы Pd и Pd–Cu, нанесенные на оксид алюминия и оксид алюминия, модифицированный хитозаном (60°C, давление H<sub>2</sub> 70 атм)

Пример	Катализатор	Конверсия пиридина, %	Селективность по пиперидину, %
1	1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (образец сравнения)	85	87
2	0.5%Pd/5%Chit/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	96
3	0.5%Pd–1%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97	99
4	0.5%Pd–1%Cu/5%Chit/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	100

оксид алюминия (табл. 1). Металлические частицы палладия ответственны за активацию пиридина и его производных и активацию водорода. Таким образом, частицы Pd–Cu и Pd–Ag проявляют синергетический эффект при селективном гидрировании пиридина и его производных.

Максимальная активность в жидкофазном гидрировании пиридина и его производных (60°C, давление H<sub>2</sub> 70 атм) наблюдалась для катализатора с размером нанесенных биметаллических наночастиц 2–3 нм. Эта взаимосвязь объяснена наличием низкокоординированных атомов палладия – активных центров для активации водорода и адсорбции гетероциклического соединения. Более высокая активность катализаторов, модифицированных серебром и медью, объясняется также более высокой дисперсностью и меньшим размером частиц палладия, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии: размеры частиц 2–3 нм для модифицированных катализаторов и 5–10 нм для немодифицированных катализаторов.

Таким образом, разработан эффективный катализатор для селективного гидрирования пиридина и его производных на основе биметаллических наночастиц палладия, нанесенных на оксид алюминия, содержащий предварительно сформированные наночастицы меди или серебра на носителе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-63-46013).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beletskaya I.P., Kustov L.M.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79 (6). P. 441.
2. *Zeolites and Zeolite-like Materials.* Ed. by *B.F. Sels, L.M. Kustov.* 2016. P. 1–459.
3. *Kustov L.M., Beletskaya I.P.* // Ross. Khim. Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva) 2004. V. 48 (6). P. 3.
4. *Shesterkina A.A., Kustov L.M., Strelakova A.A. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10 (10). P. 3160.
5. *Chernikova E.A., Glukhov L.M., Krasovskiy V.G. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84 (8). P. 875.
6. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F. et al.* // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 169. P. 94.
7. *Sung J.S., Choo K.Y., Kim T.H. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy 2008. V. 33 (11). P. 2721.
8. *Kalenchuk A., Bogdan V., Dunaev S. et al.* // Fuel 2020. V. 280. P. 118625.
9. *Tarasov A.L., Isaeva V.I., Tkachenko O.P. et al.* // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 176. P. 101.
10. *Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z.* // J. Petroleum Sci. Eng. 2019. V. 180. P. 773.
11. *Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2019. V. 2019 (26). P. 4159.
12. *Tkachenko O.P., Kustov L.M., Nikolaev S.A. et al.* // Topics Catal. 2009. V. 52 (4). P. 344.
13. *Redina E., Greish A., Novikov R. et al.* // Appl. Catal. A: General 2015. V. 491. P. 170.
14. *Bykov A., Matveeva V., Sulman M. et al.* // Catal. Today. 2009. V. 140 (1–2). P. 64.
15. *Redina E.A., Kirichenko O.A., Greish A.A. et al.* // Catal. Today. 2015. V. 246. P. 216.
16. *Isaeva V.I., Tkachenko O.P., Afonina E.V. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 166. P. 167.
17. *Sulman E.M., Matveeva V.G., Doluda V.Yu. et al.* // Appl. Catal. B: Environmental 2010. V. 94 (1–2). P. 200.
18. *Tursunov O., Kustov L., and Kustov A.* // Oil and Gas Sci. Technol. 2017. V. 72 (5). P. 30.
19. *Tursunov O., Kustov L., and Tilyabaev Z.* // J. Taiwan Inst. Chem. Engineers 2017. V. 78. P. 416.
20. *Chen F., Li W., Sahoo B. et al.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. V. 57 (44). P. 14488.
21. *Kokane R., Corre Y., Kemnitz E. et al.* // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 19572.
22. *Yu X., Nie R., Zhang H. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. V. 256. P. 10.
23. *Hattori T., Ida T., Tsubone A. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2015. V. 2015 (11). P. 2492.
24. *Beckers N.A., Huynh S., Zhang X. et al.* // ACS Catal. 2012. V. 2 (8). P. 1524.
25. *Buil M.L., Esteruelas M.A., Niembro S. et al.* // Organometallics 2010. V. 29 (19). P. 4375.
26. *Maegawa T., Akashi A., Yaguchi K. et al.* // Chem. A. Eur. J. 2009. V. 15 (28). P. 6953.
27. *Irfan M., Petricci E., Glasnov T.N. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2009. V. 9. P. 1327.
28. *Barwinski B., Migowski P., Gallou F. et al.* // J. Flow Chem. 2017. V. 7 (2). P. 41.

29. *Kirichenko O.A., Redina E.A., Davshan N.A. et al.* // Appl. Catal. B: Environmental 2013. V. 134–135. P. 123.
30. *Kustov L.M.* // Russ. J. Phys. Chem A 2015. V. 89 (11). P. 2006.
31. *Mamonov N.A., Fadeeva E.V., Grigoriev D.A. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82 (6). P. 567.
32. *Kustov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M. et al.* // Environment Int. 2011. V. 37 (6). P. 1053.
33. *Mikhailov M.N., Kustov L.M., and Kazansky V.B.* // Catal. Lett. 2008. V. 120 (1–2). P. 8.
34. *Ivanov A.V., Koklin A.E., Uvarova E.B. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5 (20). P. 4718–4723.
35. *Kumar N., Masloboischikova O.V., Kustov L.M. et al.* // Ultrasonics Sonochem. 2007. V. 14 (2). P. 122.
36. *Ivanov A.V., Kustov L.M.* // Ross. Khim. Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva). 2000. V. 44 (2). P. 21.
37. *Vorob'eva M.P., Greish A.A., Ivanov A.V. et al.* // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 199 (2). P. 257.
38. *Khodakov A.Yu., Kustov L.M., Kazansky V.B. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993. V. 89 (9). P. 1393.
39. *Kanazirev V., Dimitrova R., Price G.L. et al.* // J. Molec. Catal. 1991. V. 70 (1). P. 111.
40. *Kramareva N.V., Stakheev A.Yu., Tkachenko O.P. et al.* // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2004. V. 209 (1–2). P. 97.