

SELEKTYWNE UWODORNIECIE α,β -NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH WOBEC KATALIZATORÓW ZAWIERAJĄCYCH METALE SZLACHETNE

dr inż. Piotr Winiarek

Katedra Technologii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska

α,β -Nienasycone związki karbonylowe są cennymi i łatwo dostępnymi półproduktami zarówno w laboratorium jak i w przemyśle chemicznym. Spośród możliwych produktów przyłączenia wodoru do wiązań podwójnych obecnych w cząsteczkach tych związków, najtrudniej otrzymuje się nienasycone alkohole. Zaliczane do klasy *fine chemicals*, znajdują one szereg zastosowań, między innymi w branżach: perfumeryjnej, spożywczej czy farmaceutycznej. W niewielkich ilościach mogą być otrzymywane na drodze redukcji związków karbonylowych wodorkami. W metodzie tej tworzą się jednak stechiometryczne ilości trudnych do utylizacji produktów przemian reduktora. Atrakcyjną alternatywą dla tych metod może być heterogeniczne uwodornienie grupy karbonylowej w cząsteczkach α,β -nienasyconych związków karbonylowych, jednak pod warunkiem opracowania wystarczająco selektywnych katalizatorów tej reakcji. Celem moich badań było określenie tych właściwości powierzchni katalizatorów metalicznych, które są odpowiedzialne za przebieg selektywnej syntezy nienasyconych alkoholi.

Zastosowanie klasycznych katalizatorów reakcji uwodornienia, zawierających metale takie, jak: Pt, Pd, Rh, Ru, Ni nie prowadzi do selektywnego uwodornienia grupy karbonylowej w cząsteczkach nienasyconych aldehydów i ketonów. Podjąłem próbę modyfikacji powierzchni katalizatorów platynowych monowarstwowymi tlenkami metali przejściowych (Zr, Ti, V, Sn, Nb). Metoda ta pozwala na wykorzystanie efektów silnego oddziaływania metal – nośnik (SMSI) i silnego oddziaływania tlenek – tlenek (SOOI) do programowania właściwości platyny. W obecności serii modyfikowanych katalizatorów platynowych przeprowadziłem reakcje uwodornienia szeregu α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów, w tym: aldehydu krotonowego, cynamonowego i furfuralu oraz ketonu metylowo-winylowego, tlenku mezytylu, izoforonu, β -jononu, benzylidenoacetonu i innych. Wzrost wydajności nienasyconych alkoholi zaobserwowałem jedynie w przypadku, gdy substratami były aldehydy (np. wobec katalizatorów 2%Pt/SiO₂ i 2%Pt/TiO_x/SiO₂ z 24% do ponad 95% w przypadku alkoholu furfurylowego, z 0,2% do 24% w przypadku alkoholu krotylowego i z 1,7% do 34% w przypadku alkoholu cynamylowego). Stwierdziłem, że wydajność nienasyconych alkoholi zmienia się w takim porządku, jak elektrojemność metali tworzących monowarstwowe tlenki. Wykazałem także korzystny wpływ rozpuszczalników wodorodonorowych na wydajność alkoholi nienasyconych. Przeprowadziłem optymalizację warunków reakcji uwodornienia.

W produktach uwodornienia α,β -nienasyconych ketonów wobec katalizatorów platynowych nie otrzymałem nienasyconych alkoholi, zaś po modyfikacji wydajność tych alkoholi nie przekraczała 2%. W przypadku zastosowania nośników o cechach kwasowych nienasycone alkohole nie były obecne w produktach reakcji. Analiza produktów reakcji pozwoliła na stwierdzenie, że platyna jest zbyt aktywna aby powodować selektywne uwodornienie grupy karbonylowej. Przeprowadziłem serię reakcji wobec układów otrzymanych w wyniku nanoszenia na układy typu Pt/nośnik kolejno kilku monowarstw tlenku metalu przejściowego i stwierdziłem, że nawet głęboka dezaktywacja platyny nie pozwala na uzyskanie katalizatora selektywnej syntezy drugorzędowych alkoholi nienasyconych.

Synteza nienasyconych alkoholi drugorzędowych na drodze uwodornienia α,β -nienasyconych ketonów w warunkach katalizy heterogenicznej została po raz pierwszy opisana dopiero w roku 2003 przez Galvagnoⁱ, który zastosował katalizator Au/ α -Fe₂O₃ zawierający krystality złota o średnicach < 5 nm. Stosując metody opisane w literaturze otrzymałem katalizatory złotowe osadzone na innych nośnikach. Niestety, układy te okazały się nieaktywne. Jedynie w obecności katalizatorów osadzonych na tlenku magnezu, prowadząc reakcje w rozpuszczalnikach wodorodonorowych otrzymywałem pożądane produkty z wysoką selektywnością. W nieobecności wodoru omawiana reakcja biegnie z niewielką wydajnością a w reakcji prowadzonej w deuterowanych rozpuszczalnikach (np. (CH₃)₂C(D)OD) ilości deuterowanych produktów uwodornienia są niewielkie. W wyniku szczegółowych badań metod preparatyki katalizatorów złotych opracowałem także procedury otrzymywania katalizatorów Au/TiO₂ i Au/ZnO, aktywnych w uwodornieniu grupy karbonylowej w cząsteczkach badanych nienasyconych ketonów (np. izoforon do izoforolu z selektywnością ponad 85%) również w nieobecności rozpuszczalnika wodorodonorowego.

Niezależnie od różnic w przebiegu badanych reakcji wobec katalizatorów platynowych i złotych ich kierunek zależy od sposobu adsorpcji nienasyconego związku karbonylowego. Wykonałem pomiary mające na celu ustalenie budowy stanów zaadsorbowanych związków karbonylowych na powierzchniach tych katalizatorów. Stwierdziłem, że zarówno na powierzchniach katalizatorów platynowych modyfikowanych monowarstwowymi tlenkami metali przejściowych jak i na powierzchniach układów zawierających nanokrystality złota dominuje adsorpcja z udziałem grupy karbonylowej. Stosując szereg technik spektroskopowych przeprowadziłem badania powierzchni katalizatorów, co pozwoliło na wskazanie centrów aktywnych, biorących udział w adsorpcji reagentów.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłem, że selektywny katalizator uwodornienia grupy karbonylowej w cząsteczkach α,β -nienasyconych związków karbonylowych powinien charakteryzować się niezbyt wysoką aktywnością, obecnością centrów aktywnych o strukturze polarnej oraz niską kwasowością powierzchni. Uzyskane dane mogą posłużyć do projektowania nowych katalizatorów tytułowej reakcji.

ⁱ C. Milone, R. Ingoglia, M. L. Tropeano, G. Neri, S. Galvagno, *Chem. Commun.*, 2003, 868