УДК 54

ОБРАЗОВАНИЕ ТРАНС-ДИГИДРОКАРВОНА В ХОДЕ ГИДРИРОВАНИЯ КАРВОНА НА PD/AL_2O_3

FORMATION OF TRANS-DIHYDROCARVONE IN HYDROGENATION OF CARVONE ON PD/AL_2O_3

Осадчая Т.Ю.
Ивановский государственный
химико-технологический университет
osadchayatyu@gmail.com

Афинеевский А.В.
Ивановский государственный
химико-технологический университет

Прозоров Д.А.
Ивановский государственный
химико-технологический университет

Аннотация. Исследовано жидкофазное гидрирование карвона до дигидрокарвона с использованием катализатора Pd/Al_2O_3 в температурном интервале от 273–323К и давлении до 20 атмосфер. Карвон, обладающий тремя различными функциональными группами, является сложным объектом для селективного гидрирования, эндо- и экзо- >C=C<-связи и карбонильная группа обладают различной реакционной способностью. Целью исследования являлось увеличение селективности по дигидрокарвона – ценному интермедиату и ингредиенту пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслей. Установлены оптимальные условия гидрирования карвона до дигидрокарвона – растворитель этанол, температура 273 К и давление 20 атмосфер. Показано, что селективность по дигидрокарвону под давлением до 20 атмосфер достигает 42 %. Результаты демонстрируют потенциал применения катализатора Pd/Al_2O_3 для эффективного и селективного гидрирования карвона в промышленности.

Ключевые слова: каталитическая активность, селективность, нанесенные палладиевые катализаторы, карвон, карвакрол, карвоментон, карватанацетон, карвеол, дигидрокарвон.

Osadchaya T.Yu.
Ivanovo State University
of Chemistry and Technology
osadchayatyu@gmail.com

Afineevsky A.V.
Ivanovo State University
of Chemistry and Technology

Prozorov D.A.
Ivanovo State University
of Chemistry and Technology

Annotation. Liquid-phase hydrogenation of carvone to dihydrocarvone using Pd/Al_2O_3 catalyst in the temperature range from 273–323 K and pressure up to 35 atmospheres was studied. Carvone, which has three different functional groups, is a complex object for selective hydrogenation, endo- and exo- >C=C<-bonds and carbonyl group have different reactivity. The aim of the study was to increase the selectivity for dihydrocarvone, a valuable intermediate and ingredient in the food, perfumery and pharmaceutical industries. Optimum conditions for carvone hydrogenation to dihydrocarvone were established: ethanol solvent, temperature of 273 K and pressure of 20 atmospheres. It was shown that the selectivity for dihydrocarvone under pressure up to 20 atmospheres reaches 42 %. The results demonstrate the potential of using the Pd/Al_2O_3 catalyst for efficient and selective hydrogenation of carvone in industry.

Keywords: supported catalysts, catalytic activity, selectivity, supported palladium catalysts, carvone, carvacrol, carvomentone, carvatanacetone, dihydrocarvone.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2025 год.

Селективное гидрирование >C=C<-связи карвона применяют для синтеза дигидрокарвона, ценного интермедиата и ингредиента, широко используемого в пищевой и парфюмерной промышленности для получения различных коммерческих композиций душистых веществ и феромонов [1, 2]. Дигидрокарвон имеет два диастереомера (*транс*- и *цис*-), которые хорошо различаются хроматографически [3]. Причём преимущественно получают и используют *транс*-дигидрокарвон [3].

Карвон представляет собой моноциклический монотерпеноид, содержащий *экзо*- и *эндо*- двойные связи «углерод-углерод» (>C=C<) и карбонильную группу (>C=O). Себестоимость карвона низкая, так как обычно он производится путём биопреобразования отходов цитрусовых или паровой перегонки масла мяты [4]. В [5] показано, что в условиях конкурирующих маршрутов присоединения водорода по двойным связям >C=O, >C=C< изопропенильного заместителя и >C=C<-связи, сопряженной с кар-

бонильной группой, происходит преимущественное присоединение по последней группе [3]. Впервые было проведено исследование жидкофазного гидрирования карвона на катализаторе Pd/Al_2O_3 (d = 3.0 нм) под давлением до 20 атмосфер в температурном интервале от 273 до 323 К в полярных и неполярных растворителях.

Повышение же давления до 20 атмосфер незначительно повышает выход дигидрокарвона до 43 % при 60 % конверсии карвона, далее селективность падает, потому что накапливается карвакрол (рис. 1).

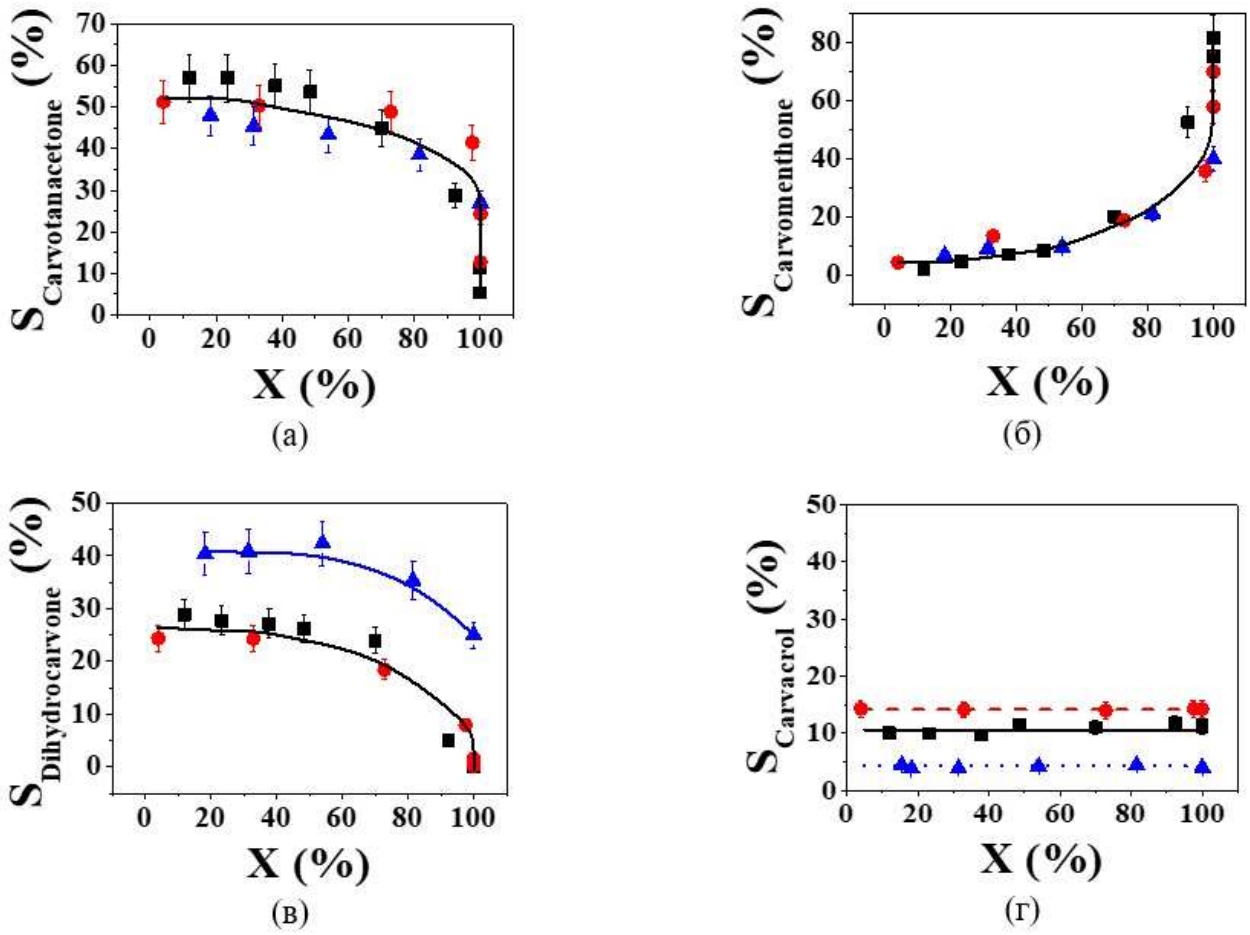

Рисунок 1 – Изменение селективности S карвотанацетона (а), карвоментона (б), дигидрокарвона (в), карвакрола (г) от конверсии карвона Хкарвон в реакционной смеси при Р=20 атм в среде этанола при различных температурах: ■ – 300К, ● – 323К, ▲ – 273К

В данных условиях селективность по транс-дигидрокарвону достигла 42 %. Тем не менее, это выше полученных ранее результатов более чем на 25 % только при 60 % конверсии карвона. Результаты исследования показали, что селективность по *транс*-дигидрокарвону сильно зависит от растворителя и от температуры: в полярных растворителях (в частности, этаноле) образование *транс*-дигидрокарвона при давлении 20 атмосфер и температуре 273К селективность достигала 42 %, при атмосферном давлении и 273К – 40 %, что говорит о незначительном влиянии давления на селективность. В неполярных растворителях, в которых растворимость водорода высокая, при повышении температуры селективность реакции по транс-дигидрокарвону достигает 40 %, так как преимущественно реакция гидрирования идёт по двойной связи углерод-углерод с образованием карвакрола.

В целом эффект растворителя может быть связан в основном со спецификой взаимодействия растворителя с реагентами и катализаторами. Корреляции растворимости водорода в жидкой фазе и селективностью дигидрокарвона в данной реакции гидрирования карвона не обнаружено. В дальнейшем планируются работы по повышению показателя селективности по *транс*-дигидрокарвону с одновременным снижением выхода по побочному продукту – карвотанацетону, с применением модифицирующих добавок, а также исследования в других диапазонах температур.

На рисунке 2 представлены кинетические кривые реакции жидкофазного гидрирования карвона при 300 К на катализаторе Pd/Al_2O_3.

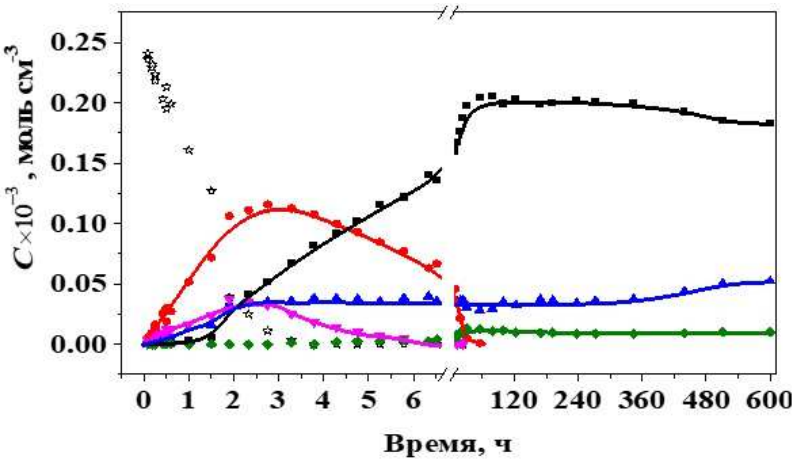

Рисунок 2 – Зависимость содержания продуктов реакции от времени:
☆ – карвон, ■ – карвоментон, ● – карвотанацетон,
▲ – карвакрол, ▼ – дигидрокарвон, ♦ – карвоментол.
Условия реакции: 300 К, этанол, катализатор Pd/Al_2O_3

Из экспериментальных данных следует, что карвон быстро расходуется в течение 2 ч с образованием карвотанацетона. Максимальное содержание карвотанацетона на кинетической кривой соответствует времени 2.5 ч, после чего происходит превращение карвотанацетона в другие продукты. Максимальное содержание дигидрокарвона на кинетической кривой также соответствует времени 2.5 ч.

Таким образом, видно, что карвотанацетон и дигидрокарвон являются промежуточными веществами, которые быстро накапливаются вначале реакции, а затем быстро расходуются почти полностью. В то же время, только после накопления значительной концентрации этих веществ начинает расти концентрация карвоментона. Карвон же расходуется равномерно, и его концентрация приближается к нулю в области экстремума концентраций карвотанацетона, дигидрокарвона и области, где концентрация карвакрола выходит на локальное плато.

Список литературы / List of references:

1. Flavors and fragrances Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / K.-G. Fahlbusch [et al.]. // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA. – Weinheim, 2003. – Vol. 15. – P. 73–198.
2. Ishmuratov G.Y. [et al.]. Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2012. – Vol. 38. – P. 667–688.
3. Demidova Yu.S. [et al.]. Catalysis Today. – 2015. – Vol. 241. – P. 189–194.
4. Bicas J.L. Bio-oxidation of terpenes: an approach for the flavor industry / J.L. Bicas, A.P. Dionísio, G.M. Pastore // Chem. Rev. – 2009. – Vol. 109. – № 9. – P. 4518–4531.
5. Milone C. [et al.]. Journal of Catalysis. – 2004. – Vol. 222. – P. 348–356.