

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АТТРАКТАНТА НЕПАРНОГО ШЕЛКОПРЯДА И ЕГО ИСПЫТАНИЕ

М. Ж. Жаксубаев, к.х.н.

Казахский национальный технический университет
им. К.И. Сатпаева

Дара жубек тут кебелеп аттрактанты болып табылатын 5,17-доказадинд| гидрир-
легенде цис-5,17 доказадиен цис шыгымын камтамасыз ететж европи оксид1мен
(1-10% Ей) жалатылган стереоспецификалык модификацияланган мыс катализа-
торлары жасалган. Алынган аттрактант сынау кезшде жаксы биологиялык
белсендтш Керсеггi.

Туйшд! сездер: каталитикалык синтез, аттрактант, дара ж1бек тут кебелег1.

The stereospecific modified by europium oxide (1-10% Eu) applied copper catalysts, at
hydrogenation of 5,17-dokazadiene providing quantity output of cys-, cys-5,17 dokaza-
diene being gypsy moth attractant are developed. The attractant obtained at tests showed
a good biological activity.

Key words: catalytic synthesis, attractant, gypsy moth.

Потребность общества в лекарственных препаратах, витаминах
и синтетических феромонах вредных насекомых, применяющихся для
защиты полезных растений, с учетом охраны окружающей среды и
качества сельхозпродуктов делает проблему создания стереоспеци-
фических катализаторов весьма актуальной.

В результате стереоселективного гидрирования длинноцепоч-
ных ацетиленовых производных (C₆-C₂₂) образуются цис- или транс-
олефиновые соединения, представляющие собой компоненты или
полупродукты компонентов половых феромонов вредных насекомых.

В настоящее время известны нанесенные медные катализато-
ры, обеспечивающие конверсию ацетиленовых производных, однако
скорости реакции довольно низкие. Поэтому необходимо создание
катализаторов на основе меди, сохраняющих все достоинства мед-
ных нанесенных катализаторов и обеспечивающих высокую скорость
процесса.

Рассмотрены результаты гидрирования 5,17-докозадина на медных катализаторах, модифицированных оксидом европия (0,5-10 % Ей), гидрирование изучали в интервале давлений 6-10 МПа и диапазоне температур 373-413 К на кинетической установке высоко-го давления (табл. 1, 2).

На всех катализаторах 10 % Cu+Eu₂O₃/γ-Al₂O₃ при варьировании Ей от 0,5 до 10 % наблюдается 100 %-ный выход цис-, цис-5,17-докозадиена (табл. 1). Реакция самопроизвольно останавливается после превращения диацетиленового углеводорода в цис-, цис- 5,17-докозадиен. При этом время реакции по сравнению с таковым для 10 % Cu/γ-Al₂O₃ снижается в 5,8-4,4 раза на катализаторах, содержащих от 0,5 до 3 % Ей, в 3,5 раза - на катализаторах с 7 и 10 % Ей. Максимальное снижение времени реакции в 11,6 раза (по сравнению со стандартным катализатором [1]) и максимальная скорость гидрирования отмечаются на катализаторе с 5 % Ей, что коррелирует с результатами по термодесорбции водорода из модифицированных медных катализаторов [2].

Таблица 1

Гидрирование 5,17-докозадина в гексане при 393 К и 8 МПа на катализаторах 10 % Cu+Eu₂O₃(0,5-10 % Eu)/γ-Al₂O₃

Содержание Ей в катализаторе, мас. %	Т, мин	Состав катализата, %		
		z-,z- 5,17-докозадиен	доказан	5,17-докозадиин
Стандартный катализатор	175	100	.	.
Усовершенствованный катализатор	100	100	.	.
0,5	30	100	.	—
1,0	30	100	.	—
3,0	25	100	.	—
5,0	15	100	.	—
7,0	50	100	.	—
10,0	50	100	.	.

Катализатор с 5 % Ей характеризуется максимальным содержанием водорода, в 2,4 раза превышающим таковое для соответствующего индивидуального медного катализатора, поэтому указанный катализатор характеризуется максимальной активностью. Согласно данным РФА, во всех модифицированных катализаторах при-

сутствует металлическая медь без каких-либо примесей посторонних атомов в ее кристаллической решетке. Результаты электронно-микроскопических измерений показали, что в катализаторе 10 % $\text{Cu}/\text{j-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют как тонкодисперсные частицы размером 40-60 А, так и крупные плотные образования 200-300 А. При модифицировании оксидом европия наблюдается тенденция к снижению числа крупных плотных образований, хотя заметного повышения дисперсности не происходит.

Высокая селективность связана с тем, что теплота адсорбции олефинов на меди слишком низкая, неблагоприятная для прохождения каталитической реакции [3]. Высокая стереоселективность является следствием способности меди образовывать дигидридные комплексы, которые дают возможность присоединения двух атомов водорода с одной стороны тройной связи [4].

Время реакции на катализаторе с 5 % Ей по сравнению с таким для 10 % $\text{Cu}/\text{y-Al}_2\text{O}_3$, приготовленного по усовершенствованной методике, понижается в 6,6 раза, на катализаторах с 0,5-3 % Ей время реакции понижается в 3,3-4 раза, с 7 и 10 % европия - в 2 раза.

Изменение давления от 6 до 10 МПа не изменяет стереоспецифичности катализаторов с 5 % Ей, выход цис-, цис-докозадиена в

Таблица 2

**Гидрирование 5,17-декозадиена в гексане
на катализаторах 10 % Си + Еи₂О₃ (0,5-10 % Ей) / у- Al₂О₃**

Содержание Ей в катализаторе, мас. %	Т, К	P, МПа	t, реакции, мин	Состав катализатора, %		
				Z-,Z-5,17 j E-,E-5,17 докозадиен	докозан	5,17- докоза- диин
0	373		190	100		
0	393	8	175	100		
0	413		120	100		
5	373		30		■	■
5	393	8	15	100		
5	413		15		■	■
0		6	280	86		
0	393	8	175	100		
0		10	175	100		
5		6	30	100		
5	393	8	15	100		
5		10	15	100		

этом интервале давления составляет 100 % (табл. 2). На 10 % $\text{Si} + \text{Ei}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 6 МПа и 393 К конверсия составляет 86 %, в катализате обнаруживается 86 % цис-, цис-5,17-докозадиена и 14 % исходного ацетиленового спирта. Под давлением водорода 8 и 10 МПа время реакции сокращается в 11,6 раза. При варьировании температуры от 373 до 413 К в случае проведения реакции под давлением водорода 8 МПа выход цис-, цис-5,17-докозадиена не изменяется и составляет 100 %. При P_{H_2} - 8 МПа время реакции сокращается при 373 К в 6,3 раза по сравнению с 10 % $\text{Si} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при 393 К - в 11,6 раза, при 413 К - в 8,4 раза по сравнению со стандартным катализатором.

Таким образом, разработаны модифицированные медные катализаторы 10 % $\text{Si} + \text{Ei}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Eи-0,5-10 %), обеспечивающие полную конверсию 5,17-докозадиена и 100 %-ный выход цис-, цис-5,17-докозадиена, при проведении процесса в интервале температур 393-413 К в диапазоне давлений 6-10 МПа. При этом возрастает скорость и сокращается время реакции в 11,6-4,4 раза по сравнению со стандартным катализатором в зависимости от содержания европия и условий проведения процесса.

Порядок реакции по непредельному соединению нулевой, судя по постоянной скорости гидрирования при варьировании концентрации непредельного соединения. Повышение давления от 8 до 10 МПа не влияет на скорость процесса, т. е. порядок реакции по водороду становится нулевым, 8 МПа является «предельным» давлением.

Продукт стереоселективного гидрирования 5,17-докозадиена является аттрактантом непредельного шелкопряда. Препарат прошел натурные испытания на экспериментальной базе КазНИИЗР и в хозяйстве «Алатау» в плодовом саду. Для испытания препаративные формы аттрактанта помещали на поверхность вкладыша, смазанного клеем «Пестификс». Ловушки «Атракон АА» с учетной поверхностью 200 см² развешивали на высоте 1-1,2 м над уровнем почвы и на расстоянии 500 м друг от друга. Осмотр ловушек проводили один раз в неделю. Повторность опыта пятикратная.

За время испытания препаратов численность непарного шелкопряда в садах была низкой. Осенний запас яйцекладок в среднем составлял 0,3 экз. на 1 пог. метр побега. Бабочек в среднем от 2 до 10 экз/пог.метр. Но несмотря на такую численность, результаты полевых испытаний показали, что аттрактивными для вредителя были препараты 2а, 3б, 2в. В среднем из 5-ти повторностей на одну ловуш-

ку вылавливалось 5-7 экз. Таким образом, даже при низкой численности вредителя ловушки с препаратами 2а, 3б, 2в отлавливают достаточное количество бабочек для определения начала сроков проведения защитных мер, т. е. синтезированный аттрактант проявляет хорошую биологическую активность.

Литература

1. Пак А. М., Слепое С. К., Картоножкина О. И. Катализатор для получения высокомолекулярных цис-этиленовых изомеров: Патент РК № 5229 // Бюл. изобр. - 1999. - № 8.

2. Пак А. М., Кильдибекова Г. А., Ермолаев В. Н. и др. Физико-химические и каталитические свойства нанесенных модифицированных катализаторов // Изв. АН РК. Сер. хим. - 1998. - № 1. - С. 59-64.

3. Закумбаева Г. Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. - Алма-Ата: Наука, 1978. - 304 с.

4. Yefremenko J. G., Zilberberg J. L, Zhidomirov G. M., Pak A. M., Hydrogen activation on copper catalytic sites in stereoselective alkyne hydrogenation // React. Catal. Lett. - 1995. - № 56. - № 1. - P. 77.

ИНФОРМАЦИЯ

НТ2008К2101

КАЗАХСКИЙ ТИП БУРОГО МОЛОЧНОГО СКОТА АКЫРЫС

Массив желательного типа составляет 6193 гол. Средний удой коров 5182 кг молока. Определены желательные варианты кровности. Отобраны 60 бычков собственной репродукции.

Состояние защиты

Патент(ы)

Вид делового предложения

Совместное производство

Организация-разработчик

Научно-производственный
центр животноводства и ветеринарии

J