

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.478

DOI 10.26456/vtchem2023.3.7

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АРОМАТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ НА СКОРОСТЬ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

А.В. Быков, Е.С. Бахвалова, Л.Ж. Никошвили, Г.Н. Демиденко

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Исследовано влияние звена ароматического сетчатого полимера на активность каталитических систем жидкофазного гидрирования моноядерных и полиядерных ароматических субстратов и их смесей. Показана зависимость начальной приведенной скорости процесса от размера элементарного звена полимера.

Ключевые слова: гидрирование аренов, ароматические сетчатые полимеры

Каталитические системы на основе переходных металлов, стабилизированные в полимерных сетках, находят широкое применение в различных областях тонкого органического синтеза и промышленной химии. Такие полимеры применяются в качестве хроматографических фаз для жидкостной хроматографии, в качестве сорбентов для извлечения различных веществ из жидких и газообразных потоков (пестициды, бензол, толуол, этилбензол, ксилол, трихлорэтилен, цис-дихлорэтилен, фенол, пиридин, углеводороды) [1-16], привлекают внимание как резервуары для хранения газов [8, 17-24], а также как носители гетерогенных каталитических систем жидкофазного гидрирования моноядерных и полиядерных аренов, фенола, алкинолов, сахаров, окисления фенола, реакций кросс-сочетания, гидро-алкокси-присоединения, ацилирования и др. [25-45]. Большинство перечисленных направлений сосредоточено на исследовании получения и применения сшитых полистиролов, их аналогов и сшитых стирол-дивинилбензолных сополимеров.

Настоящая работа исследует возможность применения в качестве носителей каталитических систем гидрирования ароматических субстратов полимерных сеток, полученных на основе реакции сшивки ароматических субстратов метилалем в присутствии хлорида железа.

Методы и методики

Методика синтеза платиновых катализаторов на основе лабораторно-синтезированных полимеров

© Быков А.В., Бахвалова Е.С.,
Никошвили Л.Ж., Демиденко Г.Н., 2023

Полимерные сетки получены сшивкой 0,02 моль ароматического субстрата метилалем (0,06 моль) в среде 1,2-дихлорэтана в присутствии хлорида железа III. Сшивка проводилась по следующей схеме: в хорошо перемешиваемую смесь субстрата и хлорида железа III при 40 °С в течении часа по каплям прикапывали при постоянном перемешивании выдержки при температуре поднималась до 80 °С, и синтез продолжался при этой температуре 19 часов. По завершении синтеза полимеры отмывали метанолом в аппарате Сокслета в течение 24 часов, затем сушили в вакууме при 60 °С в течение суток. Субстратом для полимера С3 служила эквимолярная смесь бензола и нафталина, для С5 – нафталин, для С6 – бензол. Полученные полимеры представляют собой тонкие порошки.

Коммерчески доступный стирол-дивинилбензолный сополимер MN100 был измельчен до фракции менее 63 мкм, последовательно отмыт водой, ацетоном и высушен на воздухе при температуре 70 °С.

Каталитические системы Pt/C3, Pt/C5, Pt/C6 и система сравнения Pt/MN100, содержащие 1 массовый процент металла, были синтезированы путем пропитки порошков полимеров по влагоемкости раствором платиновой кислоты, после чего образцы сушили на воздухе при 70 °С.

Методика восстановления катализатора

Восстановление катализаторов проходило в трубчатом реакторе в токе водорода при температуре 300°С. Для этого порошок катализатора заворачивали в стеклоткань и помещали в реактор. Всю систему продували азотом для удаления воздуха и подавали водород со скоростью 100 мл/мин, затем начинали нагревание системы до 300°С. Время восстановления катализатора составляло 3 часа после достижения температуры в реакторе 300°С. По истечении времени восстановления отключали нагревание, реактор охлаждали в атмосфере водорода и вновь продували азотом.

Методика гидрирования аренов, полиаренов и их смесей

В реактор-автоклав, снабженный лопастной мешалкой, помещался 0,1000 г предварительно восстановленного катализатора. После чего добавляли рассчитанное количество субстрата (0,25 моль/л реакционной смеси) и 40 мл додекана. Реактор герметизировали, продували азотом, устанавливали давление - 3 МПа, скорость перемешивания - 1000 об/мин, и нагревали в атмосфере азота до 230°С. После достижения установленной температуры отбирали нулевую пробу, заменяли атмосферу азота водородом и устанавливали давление 5 МПа. В процессе реакции отбирали 7 проб.

Методика анализа катализата

Катализат анализировали с помощью метода газовой хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометре PQ-2010s, оснащенном капиллярной колонкой HP-1MS, по следующей

температурной программе: 50 °С (8 мин) → 15 °С /мин (180 °С). Температуры испарителя, интерфейса хроматограф-масс-спектрометр и камеры ионизации составляли 200 °С. Газом-носителем являлся гелий с линейной скоростью 20,6 см/с.

Методика исследования методом ИК-спектроскопии диффузного отражения

Порошок катализатора помещался в стальную кювету приставки диффузного отражения DRS-8000 инфракрасного спектрометра с Фурье преобразованием IR-Prestige-21. Регистрация спектров проводилась в диапазоне 4000 – 240 см⁻¹. В качестве фонового образца использовался материал зеркала оптической системы приставки DRS-8000. Число сканов спектра 100 с разрешением 4 см⁻¹.

Методика анализа поверхности методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Фотоэлектронные спектры были получены с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС – 2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии PHOIBOS 100-5MCD (производство Specs GmbH, Германия) и рентгеновским источником MgKα/AlKα XR-50 (производство Specs GmbH, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое излучение MgKα мощностью 250 Вт. Спектры записаны при давлении не выше 3*10⁻⁶ Па. Обзорные спектры были получены в диапазоне 1100-0 эВ с шагом по энергии 0,5 эВ и выдержкой в точке 0,4 с; энергия пропускания анализатора составляла 40 эВ. Спектры высокого разрешения получены с шагом по энергии 0,05 эВ; энергия пропускания анализатора составляла 7 эВ.

ПЭМВР-исследование

Исследование структуры и микроструктуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) – на электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0,07 нм. Запись изображений осуществлялась с помощью ПЗС матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, USA). Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) SuperX (Thermo Fisher Scientific, USA) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ.

Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносились на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных или молибденовых сетках, с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2, что позволяло добиться равномерного распределения частиц по поверхности подложки. Образец помещается в спирт, нанесенный на ультразвуковой диспергатор, после этого

происходило испарение и последующее осаждение частиц образца на медную сеточку.

Результаты и их обсуждение

В ходе исследования было проведено изучение активности каталитических систем в жидкофазном гидрировании бензола, толуола, антрацена, а также эквимольной смеси бензол-толуол в их растворе в н-додекане. Начальные приведённые скорости процесса для каждого субстрата приведены в таблице 1.

В ходе гидрирования бензола, толуола и их смесей образуются только продукты полного насыщения циклов водородом – циклогексан и метилциклогексан. Основным продуктом гидрирования антрацена во всех случаях является продукт насыщения водородом центрального цикла 9,10-дигидроантрацен. При 90% конверсии антрацена интегральная селективность по 9,10-дигидроантрацену составила 86,4, 80,3, 80,1 и 79,5% для Pt/MN100, Pt/C3, Pt/C5 Pt/C6, соответственно.

Как следует из полученных данных, приведённая скорость гидрирования растворов бензола и толуола для системы Pt/MN100 оказывается наибольшей из изученных при гидрировании толуола и наименьшей из изученных при гидрировании бензола.

Для каталитических систем на основе синтезированных полимерных сеток приведённая скорость гидрирования бензола и толуола увеличивается в ряду Pt/C3<Pt/C5<Pt/C6, в то время как для трёхядерного антрацена начальная приведённая скорость гидрирования в том же ряду уменьшается.

Таблица 1

Начальные приведённые скорости гидрирования
[моль(субстрата)/(моль(Pt)*л*с)]

| | Субстрат полимера | Чистые | | | Смесь | |
|----------|-------------------|--------|--------|----------|--------|--------|
| | | Бензол | Толуол | Антрацен | Бензол | Толуол |
| Pt/MN100 | - | 0,17 | 1,37 | 0,72 | 0,44 | 0,55 |
| Pt/C-3 | Бензол+нафталин | 0,97 | 0,67 | 1,17 | 1,29 | 0,81 |
| Pt/C-5 | Нафталин | 1,03 | 1,03 | 0,92 | 3,88 | 2,97 |
| Pt/C-6 | Бензол | 1,39 | 1,08 | 1,01 | 1,75 | 0,25 |

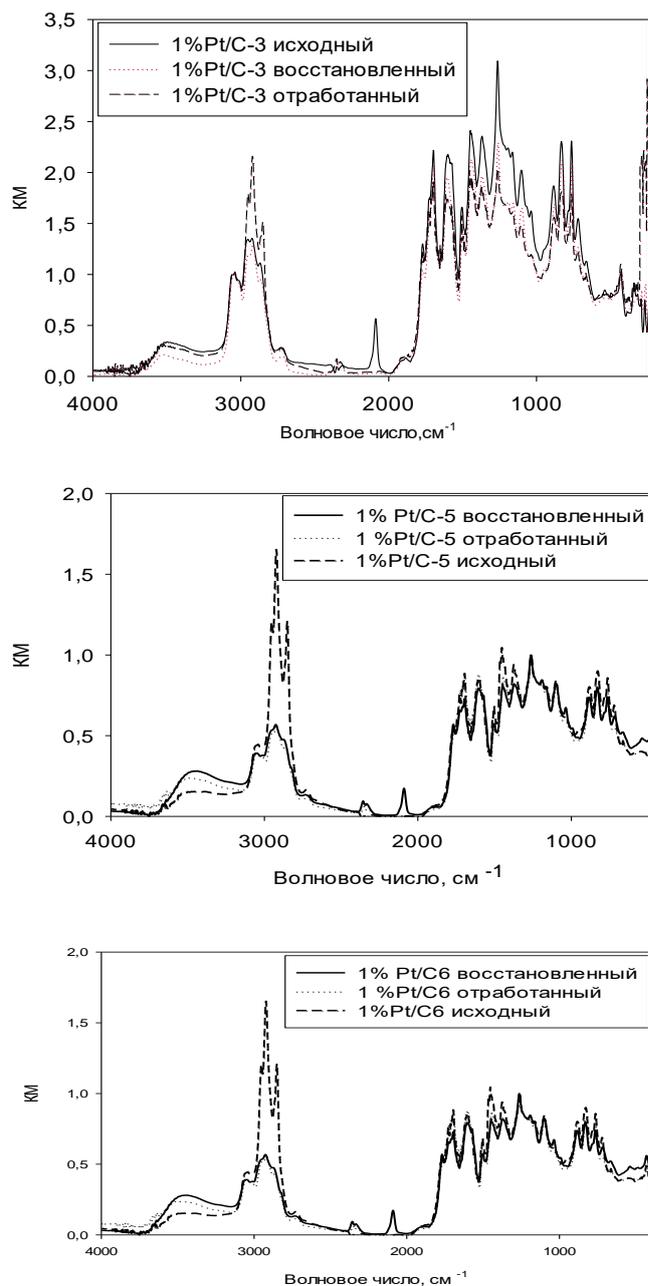
Отношение начальных приведённых скоростей гидрирования бензол/толуол в растворах их эквимольных смесей располагается в ряд 0,8:1,3:1,6:7 для систем Pt/MN100:Pt/C5:Pt/C3:Pt/C6, что для синтезированных полимеров соответствует переходу от полимера на основе сшитого нафталина, через эквимольную смесь нафталин+бензол к полимеру на основе сшитого чистого бензола, что уменьшает элементарный строительный блок полимера, но увеличивает

конформационную подвижность конечной полимерной сетки. Таким образом, полимерная сетка с малым элементарным блоком позволяет повысить селективность гидрирования бензола относительно толуола, в то время как увеличение единичного блока до нафталинового приводит к преимущественному гидрированию толуола.

Исследование исходных Pt/C3, Pt/C5 и Pt/C6, а также восстановленных в токе водорода при 300 °С, и каталитических систем после реакции гидрирования антрацена методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения показывает, что во всех случаях системы имеют ароматическую природу использованного для синтеза полимера субстрата и алкановую составляющую, что выражается наличием полос поглощения в областях 3041, 1602, 1506, 886, 829, 761 см⁻¹ для ароматической составляющей полимера и 2950, 2921, и ниже 1500 см⁻¹ для алкановой составляющей. Также во всех случаях фиксируется наличие >C=O в составе карбонильной и сложноэфирной группы (области около 1690 и 1773 см⁻¹). Поглощения в области 3600-3200 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям спиртовых и фенольных ОН-групп, а также карбоксильным группам.

Из ИК-спектров на рисунке 1 следует, что в ходе восстановления Pt/C3 наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы 1266 см⁻¹, отвечающей связи C_{ар}-O-C_{алк}, что говорит об ожидаемо неполной из-за избытка конверсии сшивающего агента метилаля в ходе синтеза в метиленовые мостики сшивки. Кроме того, для всех систем в ходе восстановления наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения 3600-3100 см⁻¹, связанной с удалением воды и содержащих гидроксил радикалов полимерной сетки, являющихся результатом неполной конверсии метилаля в метиленовые мостики. В остальном полимерные сетки стабильны в ходе восстановления. Следует отметить, что увеличение полосы поглощения в области 3000-2800 см⁻¹ для систем после реакции объясняется частичным удержанием ими n-додекана и не связано с изменениями в полимерной сетке.

Анализ поверхности каталитических систем до и после восстановления каталитических систем в токе водорода (таблица 2) показывает, что поверхность систем содержит хлор в концентрации от 2,5 до 3,8 %ат, что связано с введением в полимер гексахлороплатиновой кислоты и её разрушения в полимере в процессе синтеза катализатора. В ходе восстановления содержание хлора на поверхности уменьшается. Для всех каталитических систем в ходе восстановления наблюдается уменьшение энергии связи фотоэлектронного подуровня Pt 4f с 73,7 до 71,8 эВ, что связано с восстановления суммы окисленных соединений платины до металлической платины [46].



Р и с . 1. ИК-спектры диффузного отражения исходной, восстановленной и отработанной каталитических систем Pt/C3, Pt/C5, Pt/C6 в реакции гидрирования бензола

Для установления размеров активной фазы в объёме полимера было выполнено исследование методом просвечивающей растровой электронной микроскопии. ПРЭМ-изображения для восстановленных каталитических систем Pt/MN100 и Pt/C3, как типичного представителя

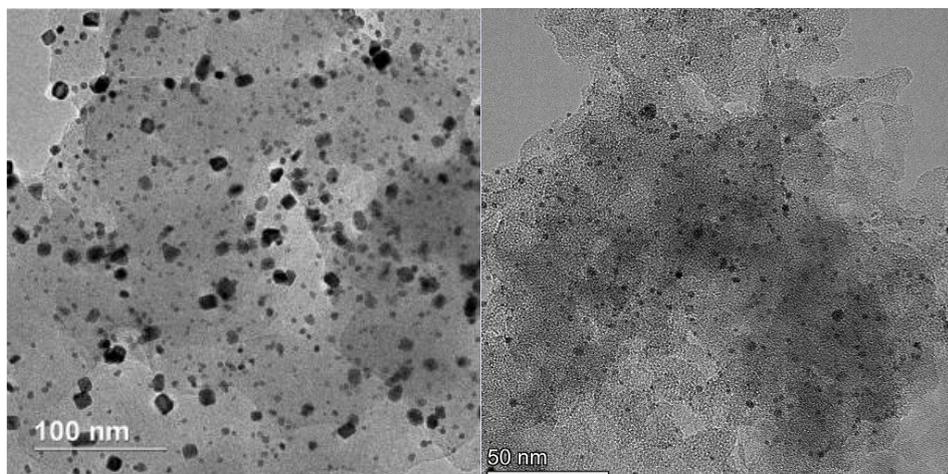
катализатора на основе синтезированных полимеров, представлены на рисунке 2.

Таблица 2

Содержание элементов на поверхности исходных и восстановленных каталитических систем по данным РФЭС, %ат.

| | Pt/MN100 | | Pt/C3 | | Pt/C5 | | Pt/C6 | |
|----|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Исх. | Вост. | Исх. | Вост. | Исх. | Вост. | Исх. | Вост. |
| C | 89,04 | 93,72 | 91,20 | 93,38 | 90,87 | 92,50 | 90,98 | 91,52 |
| N | 1,25 | 0,93 | - | - | - | - | - | - |
| O | 5,93 | 4,25 | 4,21 | 4,78 | 5,05 | 4,67 | 6,30 | 6,74 |
| Cl | 3,1 | 0,45 | 2,77 | 1,74 | 3,89 | 2,75 | 2,51 | 1,55 |
| Pt | 0,68 | 0,65 | 0,25 | 0,11 | 0,20 | 0,10 | 0,21 | 0,20 |
| Si | - | - | 1,57 | - | - | - | - | - |

Каталитическая система на основе промышленной стирол-дивинилбензолного сополимера имеет бимодальное распределение наночастиц платины по размерам с максимумами около 3,9 и 11,7 нм. В объёме системы Pt/C3 наблюдается мономодальное распределение наночастиц в диапазоне 1,2-2,5 нм, а также агрегаты этих частиц. Таким образом, синтезированные полимеры позволяют получить и стабилизировать металлосодержащие системы более высокой дисперсности, чем промышленные стирол-дивинилбензолные сополимеры.



Р и с . 2. ПРЭМ изображения восстановленных каталитических систем Pt/MN100 (слева) и Pt/C3 (справа)

Заключение

Каталитические системы на основе сшитых метилалем бензола, нафталина и их смесей могут быть использованы в качестве носителей каталитических систем, проявляющих более высокую активность в реакциях жидкофазного гидрирования как моноядерных, так и

полиядерных ароматических субстратов по сравнению с каталитическими системами на основе того же металла, стабилизированного в промышленных стирол-дивинилбензольных смолах, а выбор субстрата для синтеза такого полимера влияет на активность процесса гидрирования.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00090.

Список литературы

1. Tsyurupa M. P., Tarabaeva O. G., Pastukhov A. V., Davankov V. A. Sorption of ions of heavy metals by neutral hypercrosslinked polystyrene // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials.* – 2003. – Т. 52, № 5. – С. 403-414.
2. Fontanals N., Marcé R. M., Borrulla F., Cormack P. A. G. Hypercrosslinked materials: preparation, characterisation and applications // *Polym. Chem.* – 2015. – Т. 6, № 41. – С. 7231-7244.
3. Fontanals N., Marce R. M., Cormack P. A. G., Sherrington D. C., Borrull F. Monodisperse, hypercrosslinked polymer microspheres as tailor-made sorbents for highly efficient solid-phase extractions of polar pollutants from water samples // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – Т. 1191, № 1-2. – С. 118–124.
4. Fontanals N., Cormack P. A. G., Sherrington D. C. Hypercrosslinked polymer microspheres with weak anion-exchange character Preparation of the microspheres and their applications in pH-tuneable, selective extractions of analytes from complex environmental samples // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – Т. 1215, № 1-2. – С. 21-29.
5. Fontanals N., Cormack P. A. G., Sherrington D. C., Marcé R. M., Borrull F. Weak anion-exchange hypercrosslinked sorbent in on-line solid-phase extraction–liquid chromatography coupling to achieve automated determination with an effective clean-up // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – Т. 1217, № 17. – С. 2855–2861.
6. Bratkowska D., Marcé R. M., Cormack P. A. G., Sherrington D. C., Borrull F., Fontanals N. Synthesis and application of hypercrosslinked polymers with weak cation-exchange character for the selective extraction of basic pharmaceuticals from complex environmental water samples // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – Т. 1217, № 10. – С. 1575–1582.
7. Bratkowska D., Fontanals N., Borrull F., Cormack P. A. G., Sherrington D. C., Marcé R. M. Hydrophilic hypercrosslinked polymeric sorbents for the solid-phase extraction of polar contaminants from water // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – Т. 1217, № 19. – С. 3238–3243.
8. Chang C.-F., Chang C.-Y., Hsu K. E., Lee S.-C., Holl W. Adsorptive removal of the pesticide methomyl using hypercrosslinked polymers // *Journal of Hazardous Materials.* – 2008. – Т. 155, № 1-2. – С. 295–304.
9. Davankov V., Tsyurupa M., Ilyin M., Pavlova L. Hypercross-linked polystyrene and its potentials for liquid chromatography: a mini-review // *Journal of Chromatography A.* – 2002. – Т. 965. – С. 65–73.

10. Li B., Su F., Luo H.-K., Liang L., Tan B. Hypercrosslinked microporous polymer networks for effective removal of toxic metal ions from water // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2011. – Т. 138. – С. 207–214.
11. Valderrama C., Gamisans X., de las Heras F. X., Cortina J. L., Farra'n A. Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200 // *Reactive & Functional Polymers*. – 2007. – Т. 67. – С. 1515–1529.
12. PRODUCT DATA SHEET Macronet MN200. – 2023. – URL: <https://www.purolite.com/product-pdf/MN200.pdf> (дата обращения: 29.07.2023.2023).
13. Purolite. Polymeric Adsorbent Resins for Industrial Applications. – 2023. – URL: <https://www.purolite.com/dam/jcr:f016decb-bf8a-4b06-b5f7-1673fad6b255/industrial-adsorbents-brochure.pdf> (дата обращения: 29.07.2023.2023).
14. Urban J., Svec F., Fréchet J. M. J. Hypercrosslinking: New approach to porous polymer monolithic capillary columns with large surface area for the highly efficient separation of small molecules // *J Chromatogr A*. – 2010. – Т. 1217, № 52. – С. 8212–8221.
15. Huang J., Wang X., Wang X., Huang K. Hyper-cross-linked Polystyrene-co-divinylbenzene Resin Modified with Acetanilide: Synthesis, Structure, and Adsorptive Removal of Salicylic Acid from Aqueous Solution // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – Т. 50. – С. 2891–2897.
16. Rahmatpour A., Soleimani P., Karamian S., Dadvand R. Use of a cross-linked polystyrene/titanium tetrachloride tightly bound coordination complex as catalyst for the production of petroleum resins // *React. Chem. Eng.* – 2023. – Т. 8. – С. 1583-1597.
17. Wood C. D., Tan B., Trewin A., Niu H., Bradshaw D., Rosseinsky M. J., Khimyak Y. Z., Campbell N. L., Kirk R., Sto'ckel E., Cooper A. I. Hydrogen Storage in Microporous Hypercrosslinked Organic Polymer Networks // *Chem. Mater.* – 2007. – Т. 19, № 8. – С. 2034-2048.
18. Lee J.-Y., Wood C. D., Bradshaw D., Rosseinsky M. J., Cooper A. I. Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers // *Chem. Commun.* – 2006. – Т. 25. – С. 2670-2672.
19. Wood C. D., Tan B., Trewin A., Su F., Rosseinsky M. J., Bradshaw D., Sun Y., Zhou L., Cooper A. I. Microporous Organic Polymers for Methane Storage // *Adv. Mater.* – 2008. – Т. 20, № 10. – С. 1916-1921.
20. Zhou H., Rayer C., Antonangelo A. R., Hawkins N., Carta M. Adjustable Functionalization of Hyper-Cross-Linked Polymers of Intrinsic Microporosity for Enhanced CO₂ Adsorption and Selectivity over N₂ and CH₄ // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2022. – Т. 14. – С. 20997–21006.
21. Canti L., Fraccarollo A., Gatti G., Errahali M., Marchese L., Cossi M. An atomistic model of a disordered nanoporous solid: Interplay between Monte Carlo simulations and gas adsorption experiments // *AIP ADVANCES* – 2017. – Т. 7, № 4. – С. 045013-1 - 045013-15.
22. Hart K. E., Abbott L. J., Colina C. M. Analysis of force fields and BET theory for polymers of intrinsic microporosity // *Molecular Simulation*. – 2013. – Т. 39, № 5. – С. 397–404.

23. Kugan G., Abbott L. J., Hart K. E., Colina C. M. Modeling Amorphous Microporous Polymers for CO₂ Capture and Separations // *Chem. Rev.* – 2018. – Т. 118. – С. 5488–5538.
24. Tsyurupa M. P., Davankov V. A. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review // *Reactive & Functional Polymers.* – 2006. – Т. 66, № 7. – С. 768-779.
25. Sulman E., Doluda V., Lakina N., Bykov A., Matveeva V., Bronstein L. Polymer-based nanocatalysts for phenol CWAO // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 2010. – Т. 175. – С. 361-364.
26. Sulman E. M., Grigorev M. E., Doluda V. Y., Wärnå J., Matveeva V. G., Salmi T., Murzin D. Y. Maltose hydrogenation over ruthenium nanoparticles impregnated in hypercrosslinked polystyrene // *Chemical Engineering Journal.* – 2015. – Т. 282. – С. 37-44.
27. Doluda V. Y., Sulman E. M., Matveeva V. G., Sulman M. G., Lakina N. V., Sidorov A. I., Valetsky P. M., Bronstein L. M. Kinetics of phenol oxidation over hypercrosslinked polystyrene impregnated with Pt nanoparticles // *Chemical Engineering Journal.* – 2007. – Т. 134, № 1-3. – С. 256-261.
28. Doluda V. Y., Sulman E. M., Matveeva V. G., Sulman M. G., Bykov A. V., Lakina N. V., Sidorov A. I., Valetsky P. M., Bronstein L. M. Phenol Catalytic Wet Air Oxidation Over Ru Nanoparticles Formed in Hypercrosslinked Polystyrene // *Topics in Catalysis.* – 2013. – Т. 56, № 9. – С. 688-695.
29. Bykov A. V., Alekseeva D. V., Demidenko G. N., Vasiliev A. L., Nikoshvili L., Kiwi-Minsker L. New Approach to Synthesis of Tetralin via Naphthalene Hydrogenation in Supercritical Conditions Using Polymer-Stabilized Pt Nanoparticles // – 2020. – Т. 10, № 11. – С. 1362.
30. Bakhvalova E. S., Pinyukova A. O., Mikheev A. V., Demidenko G. N., Sulman M. G., Bykov A. V., Nikoshvili L. Z., Kiwi-Minsker L. Noble Metal Nanoparticles Stabilized by Hyper-Cross-Linked Polystyrene as Effective Catalysts in Hydrogenation of Arenes // – 2021. – Т. 26, № 15. – С. 4687.
31. Sidorov S. N., Volkov I. V., Davankov V. A., Tsyurupa M. P., Valetsky P. M., Bronstein L. M., Karlinsey R., Zwanziger J. W., Matveeva V. G., Sulman E. M., Lakina N. V., Wilder E. A., Spontak R. J. Platinum-Containing Hyper-Cross-Linked Polystyrene as a Modifier-Free Selective Catalyst for l-Sorbose Oxidation // *Journal of the American Chemical Society.* – 2001. – Т. 123, № 43. – С. 10502-10510.
32. Antony A., A. A. P., Varkey J. T. 1, 6-Hexanediol Diacrylate Cross-linked Polystyrene-A novel catalyst support system-Its synthesis, swelling capacity studies and surface morphological analysis // *Materials Today: Proceedings.* – 2019. – Т. 9. – С. 105-110.
33. Bykov A. V., Demidenko G. N., Nikoshvili L. Z., Kiwi-Minsker L. Hyper-Cross-Linked Polystyrene as a Stabilizing Medium for Small Metal Clusters // *Molecules.* – 2021. – Т. 26, № 17. – С. 5294 1-14.
34. Himadi P., Sumit B., Goutam K. L. Effect of cross-linking on catalytic performance of polystyrene supported platinum carbonyl clusters // *Indian Journal of Chemistry.* – 2003. – Т. 42A. – С. 2392-2397.
35. Dijs I. J., van Ochten H. L. F., van der Heijden A. J. M., Geus J. W., Jennekens L. W. The catalytic performance of sulphonated cross-linked

- polystyrene beads in the formation of isobornyl acetat // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Т. 241. – С. 185–203.
36. Rahmatpour A., Alinejad S. A Novel Nanoencapsulated Zirconium(IV) Chloride Using Non-cross-linked Polystyrene as a Recyclable Lewis Acid Catalyst: Synthesis, Characterization, and Performance Towards Acylation of Alcohols and Phenols // *Catal Lett*. – 2022. – Т. 152. – С. 3655–3668.
37. Nikoshvili L. Z., Nemygina N. A., Khudyakova T. E., Tiamina I. Y., Bykov A. V., Stein B. D., Sulman E. M., Kiwi-Minsker L. Pd Nanoparticles Stabilized by Hypercrosslinked Polystyrene Catalyze Selective Triple C-C Bond Hydrogenation and Suzuki Cross-Coupling // *Journal of Nanomaterials*. – 2019. – Т. 2019. – С. 1-7.
38. Nemygina N. A., Nikoshvili L. Z., Bykov A. V., Sidorov A. I., Molchanov V. P., Sulman M. G., Tiamina I. Y., Stein B. D., Matveeva V. G., Sulman E. M., Kiwi-Minsker L. Catalysts of Suzuki Cross-Coupling Based on Functionalized Hyper-cross-linked Polystyrene: Influence of Precursor Nature // *Org. Process Res. Dev*. – 2016. – Т. 20. – С. 1453–1460.
39. Groppo E., Agostini G., Borfecchia E., Wei L., Giannici F., Portale G., Longo A., Lamberti C. Formation and Growth of Pd Nanoparticles Inside a Highly Cross-Linked Polystyrene Support: Role of the Reducing Agent // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Т. 118, № 16. – С. 8406-8415.
40. Choi M. K.-W., Yu W.-Y., So M.-H., Zhou C.-Y., Deng Q.-H., Che C.-M. A Non-Cross-Linked Soluble Polystyrene-Supported Ruthenium Catalyst for Carbenoid Transfer Reactions // *Chem. Asian J*. – 2008. – Т. 3. – С. 1256 – 1265.
41. Malinovsky A., Matveeva V., Sulman E., Doluda V., Stepacheva A., Rebrov E. D-glucose Hydrogenation over Ni Based Hypercrosslinked Polysterene // *Chemical Engineering Transactions*. – 2017. – Т. 61. – С. 613-618.
42. Mashkovskiy I. S., Tarasov A. L., Kustov L. M., Tsyurupa M. P., Davankov V. A. Catalysts with noble metals based on Super-Cross-linked polystyrene for the hydrogenation of aromatic hydrocarbons // *Catalysis in Industry*. – 2012. – Т. 4, № 3. – С. 155-161.
43. Dutra R. C., Martins T. V. S., Da G. Rocha D., Meneghetti M. R., Meneghetti S. M. P., Sulman M. G., Matveeva V. G., Suarez P. A. Z. Doped Ruthenium/Hypercrosslinked Polystyrene (HPS) Catalysts in the Modification of Fatty Acid Methyl Esters // *Catalysts*. – 2023. – Т. 13, № 3. – С. 630 1-20.
44. Sulman E. M., Nikoshvili L. Z., Matveeva V. G., Tyamina I. Y., Sidorov A. I., Bykov A. V., Demidenko G. N., Stein B. D., Bronstein L. M. Palladium Containing Catalysts Based on Hypercrosslinked Polystyrene for Selective Hydrogenation of Acetylene Alcohols // *Topics in Catalysis*. – 2012. – Т. 55, № 7. – С. 492-497.
45. Protsenko I. I., Abusuek D. A., Nikoshvili L. Z., Bykov A. V., Matveeva V. G., Sulman E. M. The Use of the Ru-Containing Catalyst Based on Hypercrosslinked Polystyrene in the Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolacton // *Catalysis in Industry*. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 301-312.
46. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20. / Naumkin A. V., Kraut-Vass A.,

Gaarenstroom S. W., Powell C. J. – Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology, 2000.

Об авторах:

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: bykovav@yandex.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: nlinda@science.tver.ru

БАХВАЛОВА Елена Сергеевна – аспирант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: bakhvalova.es@mail.ru

ДЕМИДЕНКО Галина Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: xt345@mail.ru

INFLUENCE OF THE NATURE OF AROMATIC POLYMER NETWORK ON THE RATE OF LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF AROMATIC AND POLYAROMATIC SUBSTRATES

A.V. Bykov, E.C. Bakhvalova, L.Zh. Nikoshvili, G.N. Demidenko

Tver State Technical University, Tver

The influence of the aromatic network polymer link the activity of catalytic systems of liquid-phase hydrogenation of mononuclear and polynuclear aromatic substrates and their mixtures is investigated. The dependence of the initial reduced speed of the process on the size of the elementary link of the polymer is shown.

Keywords: *hydrogenation of arenes, aromatic network polymers*

Дата поступления в редакцию: 29.06.2023.

Дата принятия в печать: 04.09.2023.