

УДК 544.473:66.097.3

## **СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НОСИТЕЛЬ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОЛОВ**

**Е.А. Холкина<sup>1</sup>, Л.Ж. Никошвили<sup>1</sup>, В.Г. Матвеева<sup>1</sup>, Э.М. Сульман<sup>1</sup>,  
L. Kiwi-Minsker<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup>Тверской государственный технический университет

<sup>2</sup>Тверской государственный университет

*Региональный технологический центр*

<sup>3</sup>Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland

Рассматривается возможность применения полимерной матрицы сверхсшитого полистирола в качестве носителя для синтеза Pd-содержащих катализаторов селективного гидрирования алкинолов. Катализаторы были синтезированы при варьировании содержания металла и природы прекурсора. В ходе исследования было показано, что использование сверхсшитого полистирола позволяет обеспечить формирование наночастиц палладия диаметром 3–5 нм с узким распределением по размерам, которые проявляют высокую активность и селективность (более 97% при 100% конверсии) в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола.

**Ключевые слова:** *палладий, сверхсшитый полистирол, селективное гидрирование.*

В настоящее время селективное гидрирование алкинолов является наиболее изученным и широко распространенным процессом, применяемым в синтезе биологически активных веществ. Каталитическое гидрирование тройной  $-C\equiv C-$  связи на Pd-содержащих катализаторах – одна из основных стадий производства синтетических душистых веществ и витаминов А, Е и К [1]. Важно отметить, что при проведении гидрирования алкинолов необходимым является повышение селективности по основному продукту (алкенолу), то есть ингибирование реакции гидрирования двойной углерод-углеродной связи. Промышленным катализатором гидрирования алкинолов является катализатор Линдляра (Pd/CaCO<sub>3</sub>), модифицированный ацетатом свинца и хинолином [2]. Однако применение этих модификаторов приводит к загрязнению целевых продуктов и экологически небезопасно.

Таким образом, актуальным является создание новых активных, селективных и экологически безопасных каталитических систем, наиболее перспективными среди которых в настоящее время являются полимер-содержащие катализаторы. Кроме того, применение полимеров в

качестве носителей позволяет обеспечивать контроль над размером каталитически активных наночастиц и их монодисперсностью.

Перспективным полимерным носителем является сверхсшитый полистирол (СПС). Его уникальные свойства – огромная внутренняя поверхность (обычно около  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а также способность к набуханию, способствуют формированию наночастиц активного компонента контролируемого размера и их стабилизации в порах носителя [3; 4]. СПС получают путем химического включения метиленовых групп между соседними фенильными кольцами в растворенном гомополимере полистирола или гелеобразном поли(стирол-*n*-дивинилбензол)-сополимере в присутствии дихлорэтилена (рис.1).

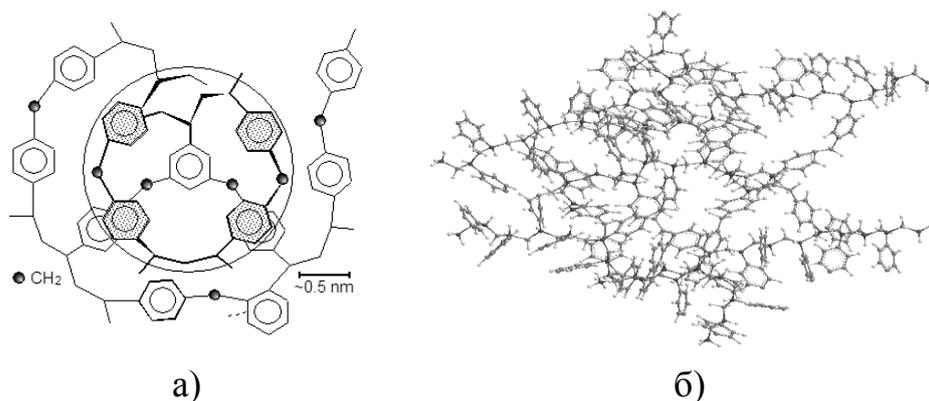


Рис. 1. Схематическое изображение внутренней структуры СПС (околообозначена отдельная пора сверхсшитой сетки) (а) и объемная модель участка СПС, образованного при сшивании трех цепей полистирола  $\text{CH}_2$ -мостиками (б) [5]

В рамках данной работы в качестве носителя для синтеза Pd-содержащих катализаторов использовался СПС марки MN-100, производимый компанией Purolite® (Великобритания), содержащий в составе аминогруппы. Необходимо подчеркнуть, что перед проведением синтеза катализаторов СПС измельчался до размеров гранул менее 60 мкм для устранения внутридиффузионных ограничений в ходе каталитического тестирования. В табл. 1 представлен анализ удельной площади поверхности для исходного и измельченного СПС.

Из представленных данных (табл. 1) видно, что после измельчения СПС площадь поверхности MN-100, вычисленная по модели БЭТ, снижается с  $904 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $793 \text{ м}^2/\text{г}$ . Вероятно, это связано с разрушением пор в процессе измельчения полимера.

Полученная изотерма адсорбции – десорбции (рис. 2) для измельченного СПС, согласно классификации ИЮПАК [6], относится к типу I, который характерен для микропористой структуры. Форма петли

гистерезиса близка к типу  $H_4$ , который также указывает на наличие микропористости.

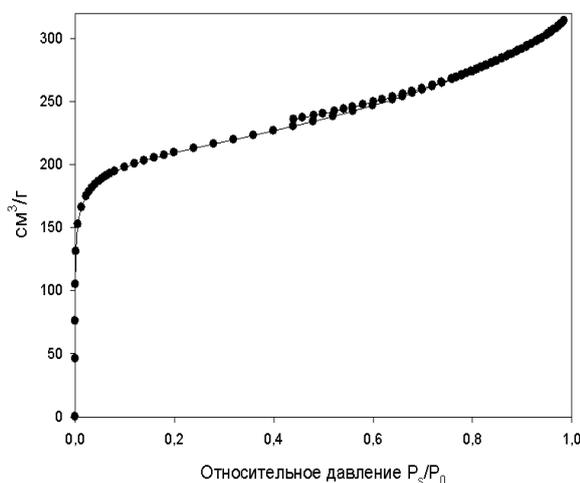
Таблица 1

Влияние измельчения на значение удельной площади поверхности СПС

| Образец          | Удельная площадь поверхности, $m^2/g$ |            |               |
|------------------|---------------------------------------|------------|---------------|
|                  | Модель Ленгмюра                       | Модель БЭТ | t-график      |
| СПС исходный     | 964                                   | 904        | 198*<br>707** |
| СПС измельченный | 839                                   | 793        | 189*<br>603** |

\* – удельная площадь поверхность по расчету модели t-график;

\*\* – удельная площадь поверхности микропор.



Р и с . 2. Изотерма адсорбции–десорбции измельченного СПС

Важно отметить, что высокая микропористость СПС обеспечивает возможность его эффективной пропитки соединениями металлов. Таким образом, в рамках данной работы методом импрегнации были синтезированы образцы катализаторов при варьировании природы прекурсора палладия  $(CH_3CN)_2PdCl_2$  и  $Pd(CH_3COO)_2$  и содержания Pd (от 0.1% до 1.5%(масс.)). Все катализаторы перед началом тестирования подвергались жидкофазному восстановлению водородом в течение 60 мин в условиях реакции. Кроме того, было исследовано влияние предварительного восстановления палладия из  $Pd^{2+}$  в  $Pd^0$  в токе водорода. В случае использования метода газофазного восстановления в токе водорода необходимо знать границы температурной стабильности выбранного

полимера. Для установления термической стабильности MN-100 было проведено термогравиметрическое (ТГ) исследование полимерной матрицы (рис. 3). Как следует из рис. 3, полимерная матрица MN-100 устойчива до 300 °С, однако при более высоких температурах разрушается с потерей порядка 60% массы.

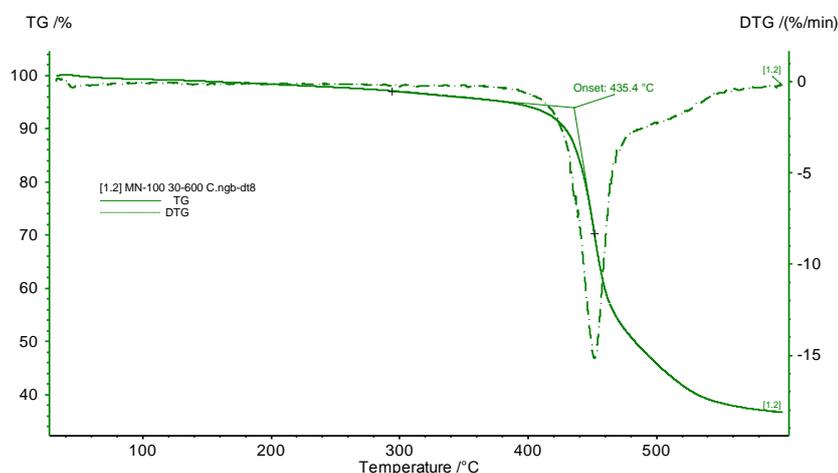


Рис. 3. ТГ-кривая СПС (MN-100)

Таким образом, катализаторы на основе СПС могут быть обработаны в токе водорода при температуре 300 °С без риска разрушения внутренней структуры полимера.

Образцы катализаторов были протестированы в реакции селективного гидрирования тройной связи (рис. 4) 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) – промежуточного продукта в синтезе терпеноидов (линалоола, изофитола и др.).

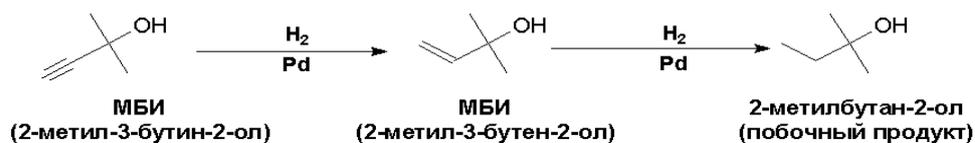


Рис. 4. Схема селективного гидрирования МБИ

Реакция проводилась при температуре 90 °С в термостатируемом стеклянном реакторе при атмосферном давлении водорода с использованием толуола в качестве растворителя. Катализат анализировали методом газовой хроматомасс-спектрометрии (Shimadzu GCMS-QP2010S).

В табл. 2 представлены результаты тестирования синтезированных катализаторов.

Таблица 2

Результаты тестирования Pd-содержащих катализаторов на основе СПС

| Катализатор  | Прекурсор                               | Селективность, % | Конверсия, % | ТОФ,*мольМБИ/(моль Pd · с) |
|--|---|------------------|--------------|----------------------------|
| 0.1%-Pd/СПС  | $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$    | 95.0             | 99.4         | 4.2                        |
|  | $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ | ~100             | 10.9         | 0.3                        |
| 0.5%-Pd/СПС  | $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$    | 96.7             | 98.4         | 2.4                        |
|  | $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ | 96.4             | 97.5         | 2.8                        |
| 0.5%-Pd/СПС<br>восстанов-<br>ленный в токе<br>водорода | $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ | 94.6             | 98.6         | 4.2                        |
| 1.5%-Pd/СПС  | $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$    | 97.5             | 99.4         | 3.7                        |
|  | $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ | 97.9             | 95.0         | 3.1                        |
| Катализатор Линдляра<br>(2%-Pd/ $\text{CaCO}_3$ )      |   | 94.6             | 99.0         | 2.4                        |

\*ТОФ (turnover frequency) =  $(C_{\text{МБИ}} \cdot \alpha) / (C_{\text{Pd}} \cdot t \cdot 100)$ , где  $\alpha$  конверсия, %,  $t$  – время до достижения конверсии, с.

В ходе варьирования содержания металла было обнаружено, что наилучшие результаты по селективности достигаются при использовании 1.5% Pd, что может быть связано с наибольшим количеством активных центров и равномерным их распределением в матрице СПС. В случае 0.1%-Pd/СПС ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) наблюдалась наиболее низкая активность, при достижении высокой селективности, однако, этот результат является неудовлетворительным.

Также был проведен опыт в аналогичных условиях реакции с промышленным катализатором Линдляра (2%-Pd/ $\text{CaCO}_3$ ). Показано, что катализаторы на основе СПС проявляют более высокую активность и селективность в реакции гидрирования тройной связи МБИ.

Принимая во внимание термостабильность СПС при высоких температурах (рис. 3), для катализатора 0.5%-Pd/СПС ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) была изучена зависимость накопления продукта реакции (МБЕ) от времени при предварительном восстановлении катализатора (рис. 5).

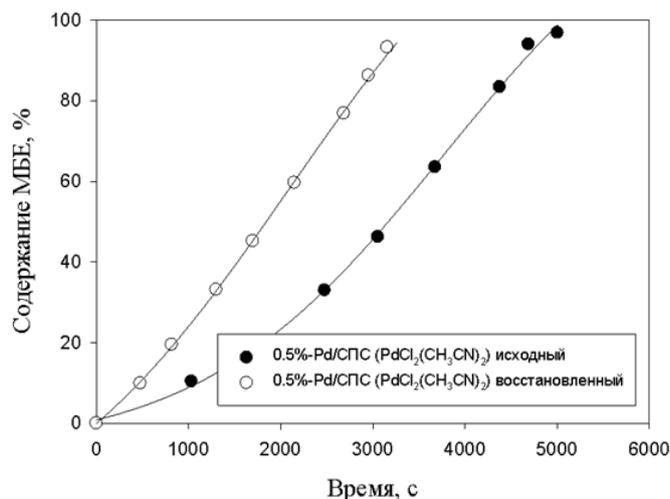
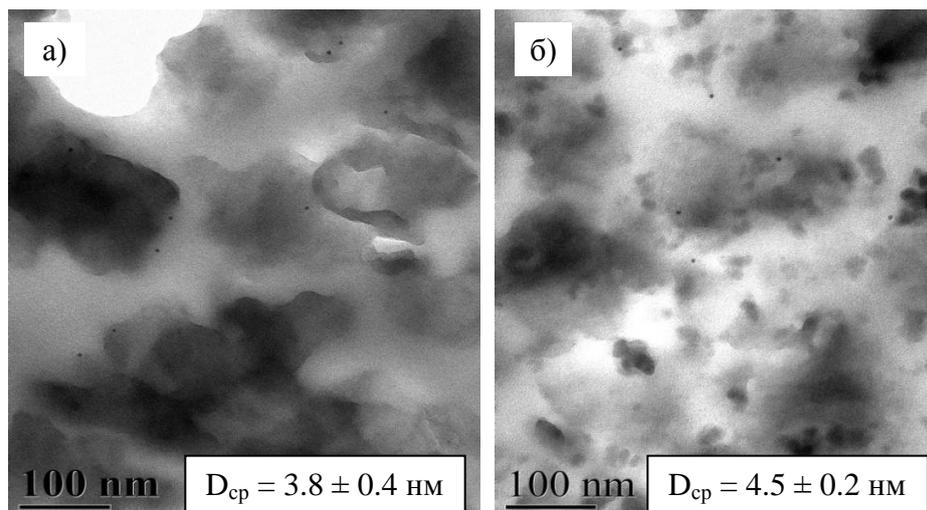


Рис. 5. Влияние восстановления катализатора 0.5%-Pd/СПС ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) в токе водорода на накопление МБЕ

Очевидно, что после восстановления катализатора в токе водорода ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность 2 ч) скорость реакции возрастает почти в два раза по сравнению с образцом, восстановленным в жидкой фазе. Также можно заметить, что у исходного катализатора наблюдается период индукции, вероятно связанный с формированием активных центров. При этом восстановленный катализатор проявляет более низкую селективность по сравнению с исходным, что, вероятно, связано с формированием в газовой фазе мелких кластеров Pd. Таким образом, восстановление катализатора предпочтительнее проводить в жидкой фазе в условиях реакции. Данное предположение подтверждается микрофотографиями катализаторов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

На рис. 6 представлены микрофотографии катализаторов на основе СПС с расчетным содержанием Pd 0.5% (масс.), синтезированных с использованием ацетата палладия (а) и бис(ацетонитрил)дихлорида палладия (б). В случае использования  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в качестве прекурсора формируется множество мелких наночастиц Pd со средним диаметром  $3.8 \pm 0.4\text{ нм}$  (а), тогда как при использовании  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  средний диаметр частиц составляет  $4.5 \pm 0.2\text{ нм}$  (б).

Согласно данным, полученным L. Kiwi-Minsker с соавт. [7] в ходе исследования влияния формы и размеров наночастиц Pd на активность и селективность катализаторов гидрирования МБИ, строение наночастиц практически не оказывает влияния на селективность при конверсии 50%, тогда как влияние размера частиц заметно сказывается на характеристиках катализатора (максимальная активность наблюдалась для частиц диаметром 3–4 нм).



Р и с . 6. ПЭМ микрофотографии катализаторов 0.5%-Pd/СПС ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) (а) и 0.5%-Pd/СПС ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) (б), взятых после однократного использования в реакции селективного гидрирования МБИ

На основании представленных данных можно сделать вывод, что, независимо от типа прекурсора, использование СПС в качестве носителя позволяет синтезировать наночастицы Pd с диаметрами, близкими к оптимальным, и узким распределением по размерам.

Таким образом, в ходе проведенного исследования было показано, что синтезированные катализаторы на основе СПС проявляют высокую активность и селективность (более 97% при 100% конверсии субстрата) в реакции селективного гидрирования тройной связи МБИ и могут быть рекомендованы для дальнейшего исследования с целью возможного промышленного использования в реакциях тонкого органического синтеза.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 15-19-20023).

### Список литературы

1. Bonrath W., Eggersdorfer M., Netscher T. // *Catal. Today*. 2007. V. 121. P. 45–57.
2. Tschan R., Schubert M.M., Baiker A., Bonrath W. et al. // *Catalysis Letters*. 2001. V. 75. P. 31–36.
3. Sulman E.M., Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Tyamina I.Yu. et al. // *Top. Catal.* 2012. V. 55. P. 492–497.
4. Валецкий П.М., Сульман М.Г., Бронштейн Л.М., Сульман Э.М. и др. // *Рос. нанотехнологии*. 2009. № 9–10. С. 94–108.
5. Пастухов А.В. Физико-химические свойства и структурная подвижность сверхсшитых полистиролов: дис. . . д-ра хим. наук. М.: . 2009. 385 с.
6. IUPAC, Recommendation // *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. P. 1739–1758.
7. Kiwi-Minsker L., Crespo-Quesada M. // *Top. Catal.* 2012. V. 55. P. 486–491.

### HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE AS A PROMISING SUPPORT FOR THE DEVELOPMENT OF PALLADIUM CATALYSTS OF SELECTIVE HYDROGENATION OF ALKYNOLS

E.A. Kholkina<sup>1</sup>, L.Zh. Nikoshvili<sup>1</sup>, V.G. Matveeva<sup>1</sup>, E.M. Sulman<sup>1</sup>,  
L. Kiwi-Minsker<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Tver State Technical University, *Chemistry and Technology Department*

<sup>2</sup>Tver State University, *Regional Technological Centre*

<sup>3</sup>Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland

The possibility of the use of polymeric matrix of hypercrosslinked polystyrene as a support for the synthesis of Pd-containing catalysts of selective alkynol hydrogenation is considered in this work. The catalysts were synthesized at variation of metal content and precursor nature. During the investigation, the use of hypercrosslinked polystyrene was shown to allow providing formation of palladium nanoparticles with diameter of 3-5 nm and narrow particle size distribution, which revealed high activity and selectivity (higher than 97% at 100% conversion) in hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol.

**Key words:** *palladium, hypercrosslinked polystyrene, selective hydrogenation.*

*Об авторах:*

ХОЛКИНА Екатерина Андреевна – студентка магистратуры 1-ого года обучения по направлению 18.04.01 Химическая технология, Тверской государственный университет, химико-технологический факультет, e-mail: [kessy15@mail.ru](mailto:kessy15@mail.ru)

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственной технической университет, химико-технологический факультет, e-mail: [nlinda@science.tver.ru](mailto:nlinda@science.tver.ru)

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственной технической университет, химико-технологический факультет, e-mail: [matveeva@science.tver.ru](mailto:matveeva@science.tver.ru)

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственной технической университет, химико-технологический факультет, e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)

KIWI-MINSKER Lioubov – кандидат химических наук, профессор, Тверской государственной университет, Региональный технологический центр; Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Швейцария), e-mail: [lioubov.kiwi-minsker@epfl.ch](mailto:lioubov.kiwi-minsker@epfl.ch)