

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Е.И. Шиманская, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

Приведены физико-химические свойства золотосодержащих каталитических систем, синтезированных пропиткой по влагеомкости различными прекурсорами полистирола марки MN-270. В качестве прекурсоров применяли $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и Ph_3PAuCl . Полученные каталитические системы были использованы в синтезе 2-метил-1,4-нафтохинона (синтетического витамина К3). Высокую активность и селективность в данном процессе проявила каталитическая система 1% Au/MN-270, синтезированная на основе Ph_3PAuCl (75% селективности при 96% конверсии субстрата). Также в работе представлены данные ИК-Фурье спектроскопии адсорбции субстрата на поверхности синтезированных систем, исследования композитов методами низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

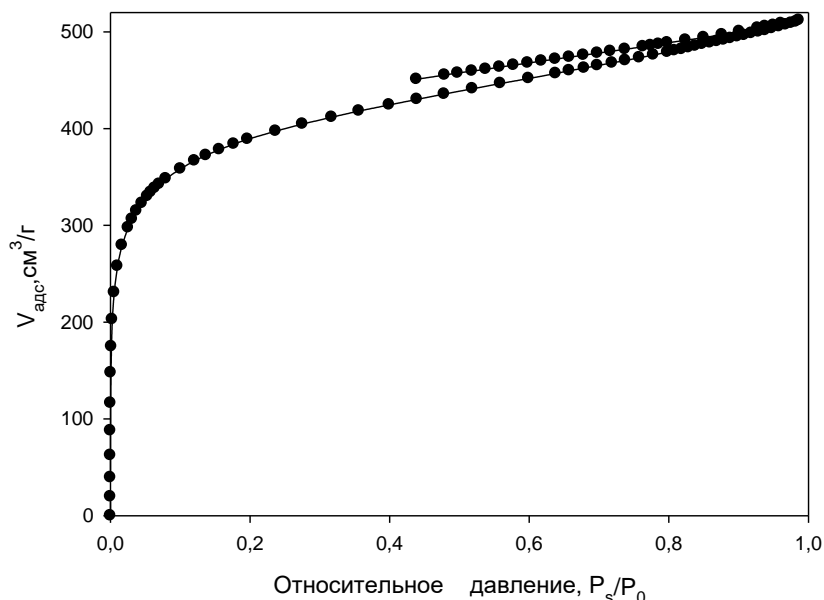
Ключевые слова: окисление, 2-метилнафталин, катализатор, сверхсшитый полистирол.

Выбор сверхсшитого полистирола (СПС) в качестве носителя для приготовления каталитических систем обусловлен его свойствами. СПС представляет собой полимер, у которого каждое мономерное звено связано как минимум с одной, а чаще с двумя соседними полимерными молекулами. В результате образуется объемная сетка с жесткой взаимной фиксацией фрагментов. Это позволяет распределить металл не на поверхности гранул носителя, а в его объеме, что в сочетании со свойствами сверхсшитого полистирола обеспечивает высокую доступность частиц металла в процессе реакции [1–3].

Каталитические системы были приготовлены следующим образом: определенное количество СПС оставляют под вакуумом на 10 мин, затем приливают раствор прекурсора в тетрагидрофуране (ТГФ). Полученную смесь оставляют под вакуумом на сутки. Затем сушат в течение 6 ч при температуре 70 °С, обрабатывают содой. После этого вновь оставляют под вакуумом на сутки, сушат течение 6 ч и промывают водой до $\text{pH} = 7$. Таким образом, были синтезированы золотосодержащие гетерогенные системы с содержанием золота 1 и 5 %.

Определение физико-химических свойств синтезированных катализаторов

Методом низкотемпературной адсорбции были получены изотермы адсорбции-десорбции синтезированных каталитических систем и носителя (рис. 1, 2).



Р и с . 1 . Изотермы адсорбции-десорбции для СПС марки MN-270

Данные виды кривых адсорбции-десорбции относятся к изотермам IV типа, которые характерны для мезопористых веществ. При низких температурах на изотермах данного типа наблюдаются петли гистерезиса формы H_4 , которые обычно соответствуют адсорбентам, имеющим узкие щелевидные поры [4; 5]. После однократного применения происходит уменьшение общей сорбционной емкости вследствие блокировки пор.

Полученные изотермы адсорбции-десорбции были обработаны с применением модели полимолекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Тейлора и модели t-графика, а также был определен общий объем микропор с применением модели Дубинина ТОЗМ (табл. 1). Как видно из табл. 1, увеличение содержания металла не влияет существенно на удельную площадь. Для систем после однократного применения характерно уменьшение удельной площади макро- и микропор, а также их общего объема. Вероятно, в процессе реакции происходит адсорбция реагирующих веществ и продуктов в порах катализатора, причем существенное снижение удельной площади

поверхности микропор свидетельствует о том, что адсорбция происходит в основном в микропорах катализатора.

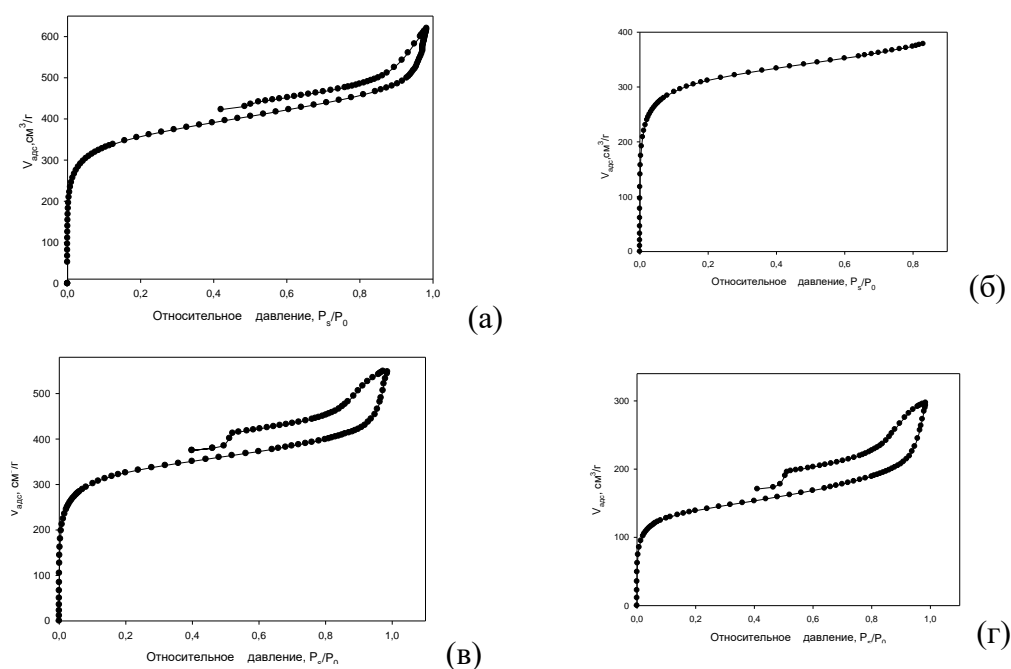
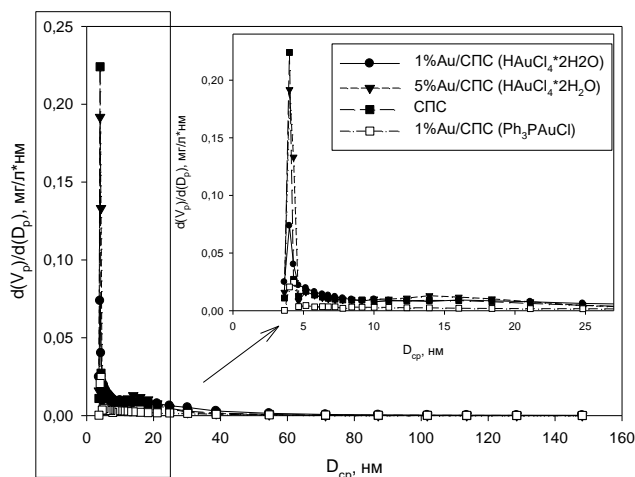
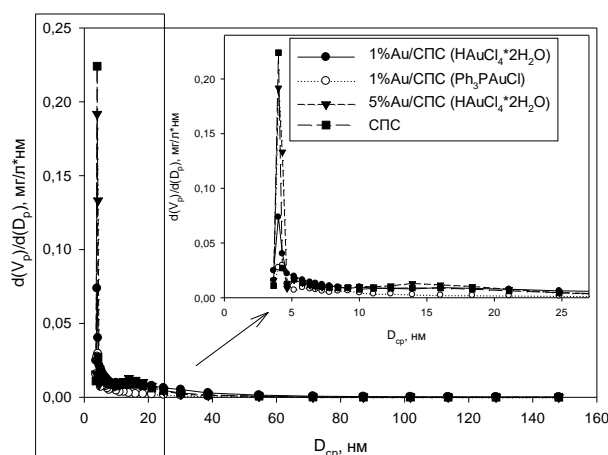


Рис. 2. Сравнение изотерм адсорбции-десорбции для катализаторов до и после однократного использования: а) 1 % Au/СПС ($\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), б) 1 % Au/СПС ($\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) после реакции, в) 1 % Au/СПС (Ph_3PAuCl), г) 1 % Au/СПС (Ph_3PAuCl) после реакции

На основании модели БЭТ было построено распределение пор по объему как для полимера, так и для синтезированных катализаторов (рис. 3, 4). Уменьшение гидрофильности прекурсора способствует его лучшей диффузии в полимер, что в свою очередь приводит к увеличению мелких мезопор с диаметром 3–5 нм. Исходя из полученных данных по низкотемпературной адсорбции азота, можно сделать вывод о том, что все представленные образцы имеют мезопористую структуру со средним диаметром пор порядка 4–5 нм. Кроме того, для них характерно наличие пор в диапазоне 10–20 нм. Уменьшение гидрофильности прекурсора способствует улучшению его диффузии в полимер, что в свою очередь приводит к увеличению доли мелких мезопор с диаметром 3–5 нм.



Р и с . 3. График распределения объема пор исходных гетерогенных систем и полимерного носителя в зависимости от их диаметра



Р и с . 4. График распределения объема пор в зависимости от их диаметра для гетерогенных систем после однократного использования

При проведении электронно-микроскопического исследования золотых катализаторов на основе сверхсшитого полистирола были получены микрофотографии наночастиц золота (рис. 5, а, б, в) [6]. На рис. 5, г, д, е представлены гистограммы распределения частиц золота по размерам. Для образца 5 % Au/СПС ($\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) средний диаметр частиц составил 11 ± 7 нм. Также в катализаторе наблюдается большое количество мелких наночастиц. Для катализатора 1 % Au/СПС ($\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) средний диаметр частиц составил 9 ± 6 нм. Основное количество частиц находится в диапазоне от 5 до 9 нм. В случае катализатора 1 % Au/СПС (Ph_3PAuCl) средний диаметр частиц составил 8 ± 5 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении

концентрации золота до 5 % средний диаметр частиц увеличивается, а от использования различных прекурсоров величина среднего диаметра не зависит.

Т а б л и ц а 1

Значения удельной площади поверхности исследуемых катализаторов
и общий объем микропор

Образец	Удельная площадь поверхности		Объем микропор
	Модель БЭТ	t-график	
	$S_{\text{вЭТ}}$, м ² /г	S_t , м ² /г	V , см ³ /г
СПС	1492.0	288.0* 1122.0**	30.0
5% Au/СПС (HAuCl ₄ ·2H ₂ O)	1134.0	290.0* 892.0**	34.0
5% Au/СПС*** (HAuCl ₄ ·2H ₂ O)	550.0	180.0* 384.0**	30.0
1% Au/СПС (HAuCl ₄ ·2H ₂ O)	1260.0	310.0* 987.0**	33.0
1% Au/СПС*** (HAuCl ₄ ·2H ₂ O)	407.0	171.0* 226.0**	33.0
1% Au/СПС (Ph ₃ PAuCl)	1112.0	242.0* 909.0**	28.0
1% Au/СПС*** (Ph ₃ PAuCl)	337.0	147.0* 184.0**	20.0

Примечания:

* – удельная площадь поверхности макропор; ** – удельная площадь поверхности микропор; *** – образец катализатора после однократного использования; V – объем микропор (метод ТОЗМ Дубинина); $S_{\text{вЭТ}}$ – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S_t – удельная площадь поверхности (t-график).

Синтезированные катализаторы были использованы в реакции окисления 2-метилнафталина пероксидом водорода в уксусной кислоте с получением 2-метил-1,4-нафтохинона (синтетического витамина К3). Данная реакция является неселективной, образуется большое количество побочных продуктов. Было показано, что золотосодержащие системы позволяют достичь высокой конверсии и селективности (табл. 2).

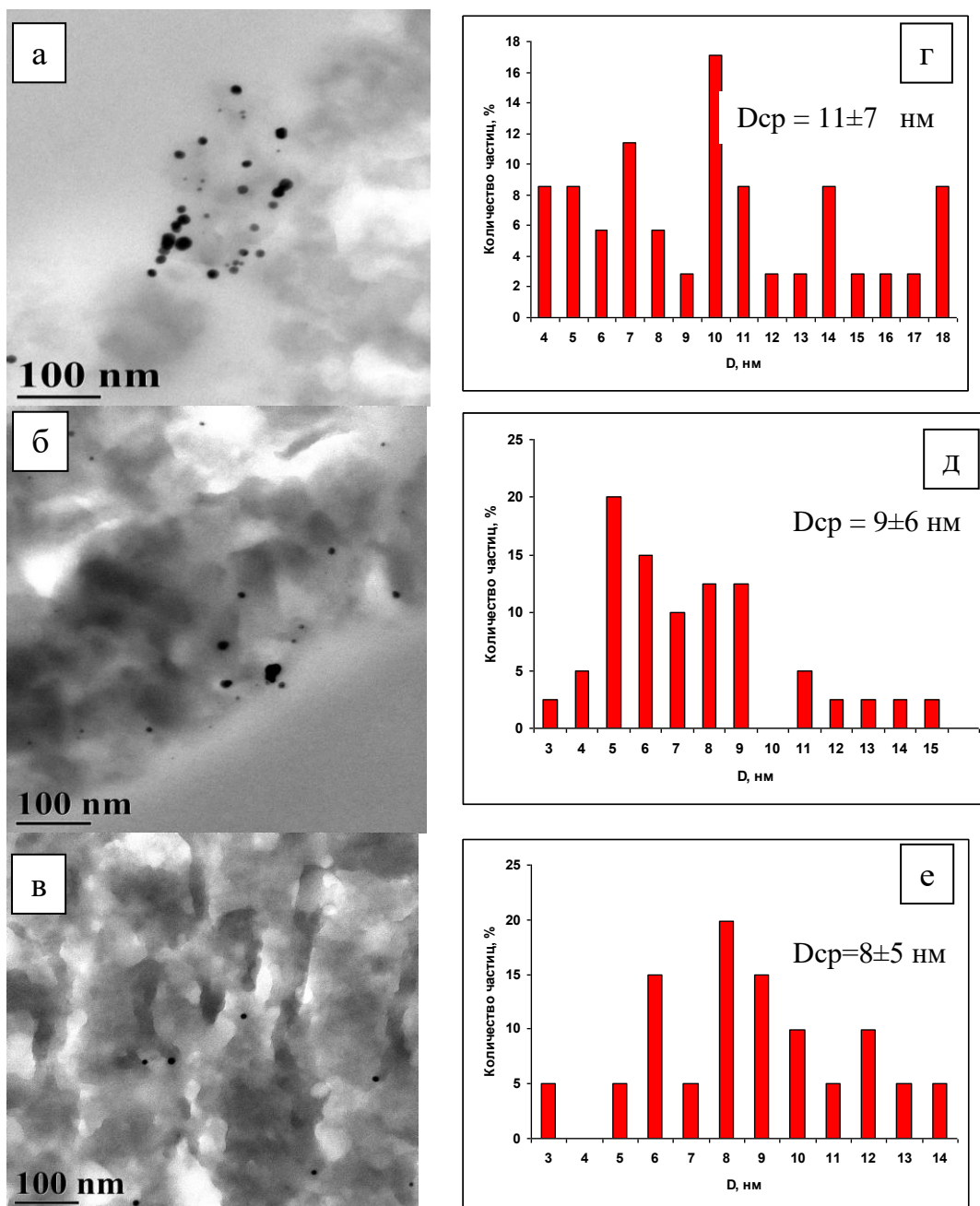


Рис. 5. Микрофотографии катализаторов: а) 5 % Au/СПС ($\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); б) 1 % Au/СПС ($\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); в) 1 % Au/СПС (Ph_3PAuCl) и гистограммы распределения наночастиц по размерам для катализаторов; г) 5 % Au/СПС ($\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); д) 1 % Au/СПС ($\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); е) 1 % Au/СПС (Ph_3PAuCl)

Таблица 2

Результаты исследования синтезированных каталитических систем
в реакции окисления 2-метилнафталина

Гетерогенная система	Конверсия 2-метилнафталина, %	Селективность по 2-метил-1,4- нафтохинону, %
5 % Au/СПС $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98	52
1 % Au/СПС $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	94	61
1 % Au/СПС Ph_3PAuCl	96	75

Для изучения адсорбции 2-метилнафталина было проведено исследование образцов катализаторов, предварительно обработанных раствором 2-метилнафталина в уксусной кислоте, методом ИК-Фурье-спектроскопии. Субстрат 2-метилнафталин и сверхсшитый полистирол имеют одинаковую ароматическую природу. 2-метилнафталин представляет собой два сопряженных кольца с полярным заместителем в *орто*-положении ($-\text{CH}_3$ группа). Присутствие ароматической группы обнаруживается по полосам 3030 и 1600–1500 см^{-1} , характер замещения определяется по сильному поглощению ниже 900 см^{-1} . Также иногда используют полосы обертонов и составных частот при 2000–1600 см^{-1} . Полосы в области 1225–950 см^{-1} имеют второстепенное значение [7]. При нанесении субстрата на исходный СПС и на золотосодержащий СПС полоса поглощения C–H валентных колебаний с волновым числом 3030 см^{-1} сдвигается в сторону меньших частот на величину до 30 см^{-1} . При нанесении субстрата на полимерную матрицу волновое число уменьшается на 20 см^{-1} , а при нанесении на каталитическую систему наблюдаемый сдвиг составляет 30 см^{-1} .

Таким образом, в ходе проведенного исследования было показано, что синтезированные катализаторы на основе СПС проявляют высокую активность и селективность в реакции селективного окисления 2-метилнафталина с получением 2-метил-1,4-нафтохинона и могут быть рекомендованы для дальнейшего исследования с целью использования в различных реакциях тонкого органического синтеза.

Список литературы

1. Sulman E.M., Matveeva V.G., Doluda V.Yu. et al // Appl. Cat. B: Environm. 2010. V. 94. P. 200–210.
2. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // React. Func. Polym. 2006. V. 66, № 7. P. 768–779.
3. Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Груздева А.Н. и др. // Тр. VIII Регион. конф. «Проблемы химии и химической технологии». Воронеж, 2000. С. 99–101.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость. М.: Мир, 1984. С. 311.

5. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W. // Pure Appl. Chem. 1994. V. 66, № 8. P. 1739–1758.
6. Власов А.И. Елсуков К.А., Косолапов И.А. Электронная микроскопия. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. С. 168.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: пер. с англ. М.: Мир, 1965. С. 219.

PHYSICS-CHEMICAL PROPERTIES OF Au-CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS ON THE BASE OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE

E.I. Shimanskaya, V.Yu. Doluda, E.M. Sulman

Tver State Technical University, Tver

In this work physics-chemical properties of gold-containing catalytic systems synthesized by wet impregnation of polystyrene MN-270 with different precursors are shown. As metal precursors $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Ph_3PAuCl were used. The obtained catalytic systems were used in the synthesis of 2-methyl-1,4-naphthoquinone (synthetic vitamin K3). Catalytic system 1% Au/MN-270 synthesized on the base of Ph_3PAuCl showed high activity and selectivity in the studied process (75 % selectivity at 96 % conversion of 2-methylnaphthalene). Current work presents data of catalysts analysis by FTIR spectroscopy, low-temperature nitrogen physisorption, transmission electron microscopy (TEM).

Keywords: *oxidation, 2-methylnaphthalene, catalyst, hypercrosslinked polystyrene.*

Об авторах:

ШИМАНСКАЯ Елена Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры БТиХ, Тверской государственной технической университет (ТвГТУ), e-mail: shimanskaya-tstu@yandex.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры БТиХ, ТвГТУ, e-mail: doludav@yandex.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловная – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры БТиХ, ТвГТУ, e-mail: sulman@online.tver.ru