

УДК 544.478  
DOI 10.26456/vtchem2025.1.2

## Стабильность контакта «кластер металла – ароматический полимер» каталитических систем гидрирования в жидкой фазе

А.В. Быков, Г.Н. Демиденко

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

Методом молекулярной динамики исследована стабильность контакта ароматических звеньев стирол-дивинилбензолных сополимеров с кластерами Pd<sub>19</sub> в среде жидкого бензола в условиях, приближенных к реальным, для реакций гидрирования ароматических и гетероароматических субстратов. Показано, что при скорости движения жидкой фазы бензола порядка 10 м/с возможна адсорбция или десорбция отдельных ароматических звеньев с их переориентацией в ближайшее химическое окружение или из него. Показана зависимость этого процесса от центра адсорбции кластера.

**Ключевые слова:** *стабильность систем металл-полимер, кластеры палладия, адсорбция, жидкая фаза.*

### Введение

Каталитические процессы вовлечены в производство широкого ряда продуктов как основного, так и тонкого органического синтеза. Стабильность металлосодержащих каталитических систем, сопряжённая с миграцией материала активной фазы, ростом кристаллов активной фазы, смывом активной фазы в реакционную среду, является предметом изучения при разработке стабильных в повторных операционных циклах каталитических систем [1-7]. Однако изучение этих процессов в реальных условиях реакции на уровне кластеров и наночастиц или сильно затруднено, или невозможно. Задача становится ещё более сложной в случае, если носителем каталитической системы является полимерная сетка. Такой носитель при правильном синтезе позволяет получать малые наночастицы, кластеры и, в некоторых случаях, рассеянные по полимеру атомы металла, координированные со звеньями ароматического полимера.

В настоящей работе оценивалась стабильность адсорбции кластеров металлов на стирол-дивинилбензолном сополимере в среде жидкого бензола при температуре 230 °С и давлении среды 50 атм при наличии импульса в среде жидкой фазы.

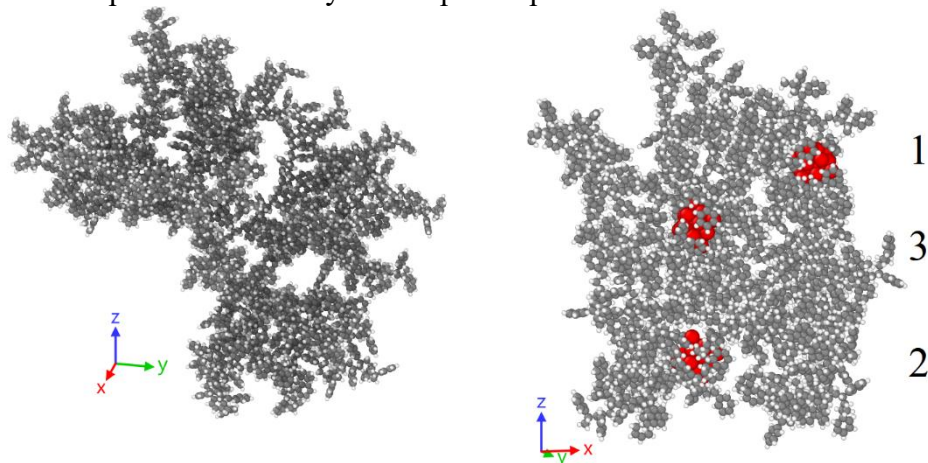
### Методы и методики

#### Методика проведения эксперимента молекулярной динамики

Исследование адсорбции кластеров на стирол-дивинилбензольном сополимере проводилось методом молекулярной динамики с применением DREADING потенциала [8] в гармоническом приближении в NPT-условиях в программе LAMMPS. Для описания взаимодействия металл-металл в кластерах и метал-элемент (C.sp<sup>2</sup>, C.sp<sup>3</sup>, H.sp<sup>2</sup>, H.sp<sup>3</sup>) полученных по данным квантово-химических расчётов [9] были подобраны потенциалы Ленарда-Джонса, которые воспроизводят энергию когезии кластера, энергию адсорбции бензольных колец и длины связей метал-метал и метал-C.sp<sup>2</sup>. DREADING-потенциалы для взаимодействия углерод-углерод и углерод-водород были подстроены для воспроизведения плотности жидкого бензола при нормальных условиях. Моделирование методом молекулярной динамики проведено с применением баростата и термостата Нозе-Хувера. Временной шаг 0,1 фс. Кадры регистрировались с интервалом 100 фс.

### Результаты и обсуждение

Для исследования адсорбции кластеров металла на рыхлых участках стирол-дивинилбензольного полимера в движущейся жидкой среде была выбрана структура полимера из 8115 атомов, построенная по алгоритму, представленному в [10]. Структура полимера в отсутствие растворителя приведена на рис. 1. Поскольку энергии адсорбции молекул бензола кластерами палладия и платины схожи [9], для оценки поведения кластеров был выбран один металл – палладий. Три его кластера Pd<sub>19</sub> были размещены внутри периферийной ветки (1), на контакте субветвей в общей ветви (3) и в области корня ветвей полимера (2), сбалансированного в отсутствие растворителя.



Р и с. 1. Структура молекулы полимера 8115 атомов и расположение кластеров палладия в полимере после стабилизации в жидком бензоле (растворитель исключён для ясности)

В кубе, содержащем 26084 молекулы бензола, была создана полость, в которую был помещён полимер и кластеры, после чего полость была закрыта созданием давления, и вся система была сбалансирована при давлении 50 атм и температуре 230 °С

Эксперимент состоял из трёх частей. На первом этапе на атомы молекул растворителя было приложено усилие, создающее перемещение среды со скоростью  $1 \cdot 10^{-4}$  Å/фс (10 м/с) и динамика системы регистрировалась в течении 100 пс. На втором этапе к атомам растворителя было приложено то же усилие в обратном направлении, для остановки молекулы полимера и начала возвратного движения. На третьем этапе было продолжено возвратное движение с тем же усилием на атомы молекул растворителя.

Для оценки стабильности адсорбции ароматических звеньев полимера на кластерах на поверхности каждого кластера случайным образом было выбрано по четыре адсорбированных ароматических кольца полимера. Оценка подвижности адсорбированных ароматических колец проводилась по изменениям расстояния Pd-C.sp<sup>2</sup>. Для исключения неоднозначности выбирался sp<sup>2</sup>-гибридный атом углерода, осуществляющий связь с алкановой частью полимера.

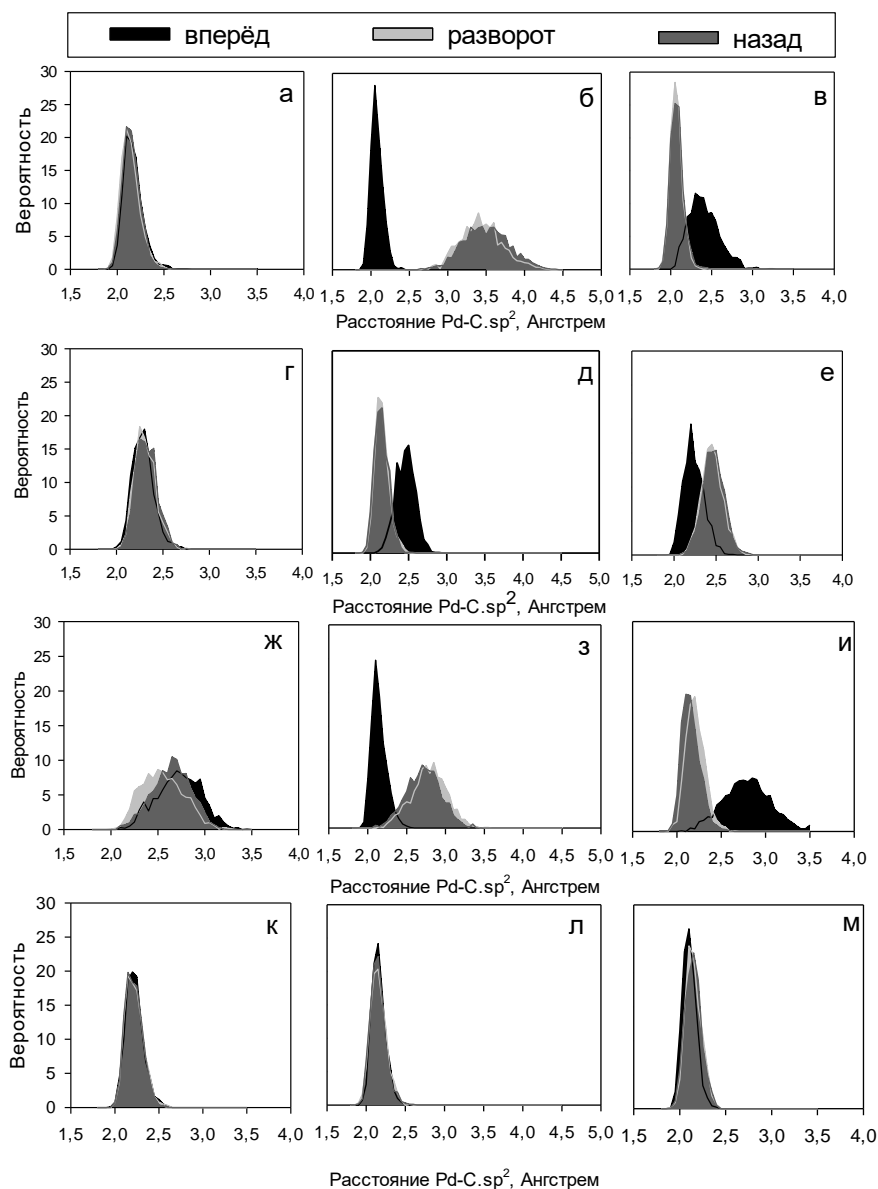
Типично считается, что кластеры благородных металлов сильно связываются носителем. И это утверждение согласуется с данными о распределении расстояний Pd-C.sp<sup>2</sup> для кластера (1), размещённого внутри периферийной ветки полимера: ускорение модельной молекулы полимера до 10 м/с средой, её торможение и возвратное ускорение до 10 м/с не привели ни к десорбции адсорбированных изначально ароматических звеньев полимера (рис. 2а, г, к), ни к адсорбции дополнительных звеньев. Фенильный радикал, адсорбированный наклонно, также остался адсорбированным наклонно.

В случае кластеров, размещённых в областях контакта отдельных веток разветвлённого полимера, независимо от того, находился ли кластер в области контакта субветвей одной ветви (3), или в области корня ветвей (2) полимера, наблюдались процессы как адсорбции, так и десорбции отдельных ароматических звеньев полимера.

В случае адсорбции частицы в области контакта субветвей одной ветви полимера (рис. 2в, е, и, м) можно заметить, что в процессе торможения молекулы полимера средой происходит как процесс адсорбции (рис. 2 и), переориентации из наклонной адсорбции с плоскую (рис. 2в), так и процесс переориентации из плоской адсорбции к наклонную (рис. 2е), при этом некоторые фенильные радикалы остаются адсорбированными (рис. 2м).

Ароматические кольца полимера вокруг кластера, расположенного в области контакта крупных ветвей полимера, также могут переходить из плоско-адсорбированной в наклонно-

адсорбированную форму (рис. 2з), адсорбироваться в ходе торможения молекулы полимера средой в следствии конформационного движения ветви полимера (рис. 2д) или оставаться плоско-адсорбированными, как бензольные кольца позади кластера относительно направления движения полимера в процессе его торможения растворителем (рис. 2л).



Р и с. 2. Распределение расстояний Pd-C.sp<sup>2</sup> для ароматический звеньев полимера на Pd<sub>19</sub> (1) – а, г, ж, к, Pd<sub>19</sub> (2) – б, д, з, л, Pd<sub>19</sub> (3) – в, е, и, м

Кроме того, в случае кластера, расположенного в корне крупных ветвей, наблюдается процесс полной десорбции фенильного радикала в

процессе торможения полимера средой (рис. 2б). Такое явление возникает в следствии значительного взаимодействия молекул ароматического растворителя и ароматических звеньев полимера, что порождает усилия вязкого трения и давления среды на сами крупные ветви, порождающее коллективное конформационное движение, стремящееся развести ветви в стороны. Это создаёт значительные усилия в области схождения ветвей у центра адсорбции, что и приводит к десорбции отдельных звеньев.

Таким образом, в рыхлой части полимера стабильность контакта адсорбированного фенильного радикала и кластера структурно чувствительна к локальной конформационной подвижности полимера вокруг частицы и топологии адсорбции – адсорбция внутри одного структурного фрагмента или на месте контакта структурно изолированных фрагментов полимера.

В первом случае кластер (1), захваченный в полости одной ветви, остаётся адсорбирован на полимерной матрице, и десорбции фенильных радикалов не наблюдается по сравнению с кластером (2), захваченным двумя субветвями, обладающими некоторой конформационной подвижностью относительно друг друга. Наибольшая вероятность десорбции отдельных фенильных радикалов с кластера наблюдается в области контакта крупных ветвей полимера (3), поскольку воздействие сил вязкого трения и механических усилий на крупные ветви могут создать достаточное усилие для десорбции отдельных фенильных радикалов с поверхности кластера, что создаёт предпосылки для вероятной переадсорбции кластера на молекулы растворителя, способные подменить собой структурные фрагменты полимера.

Таким образом, поведение кластеров металлов, адсорбированных в рыхлых участках стирол-дивинилбензольного полимера, характерных для его поверхности, при высоких температурах отличается в зависимости от того является среда газообразной или жидкой. В первом случае наблюдается только статистически малозначимая переадсорбция из плоско-адсорбированного состояния в наклонно-адсорбированное [9], во втором случае структурная подвижность химического окружения и его топология влияют на явления адсорбции и десорбции отдельных звеньев полимера на кластер металла.

### **Заключение**

При высоких температурах стабильность контакта металл-полимер для стирол-дивинилбензольных сополимеров и кластеров металла в жидкой среде при наличии интенсивного движения этой среды зависит от структурной подвижности химического окружения кластера и топологии этого окружения.

Адсорбция кластера в области схождения крупных ветвей полимера создаёт предпосылки для его частичной десорбции с ароматических звеньев в случае наличия сильных турбулентных потоков в жидкой среде.

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

### **Список литературы**

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard W.A. III DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations // *J. Phys Chem.* – 1990. – Т. 94. – С. 8897–8909.
9. Bykov A.V., Demidenko G.N. Flexibility and Coordination of M<sub>4</sub>, M<sub>9</sub>, and M<sub>19</sub> Metal Clusters in Styrene-Divinylbenzene Copolymer in the Absence of Solvent // *Chemical Engineering Transactions* – 2024. – Т. 114. – С. 127-132.

10. Bykov A.V., Demidenko G.N., Stepachova A.A., Markova M.E. Temperature effect on tension formation in styrene–divinylbenzene copolymers // *Polymer International* – 2024. – Т.73. – С. 852-863.

*Об авторах:*

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

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

## **Sability of "metal cluster-aromatic polymer" contact of catalytic systems in the liquid phase hydrogenation**

**A.V. Bykov, G.N. Demidenko**

*Tver State Technical University, Tver*

The stability of contact of aromatic units of styrene-divinylbenzene copolymers with Pd<sub>19</sub> clusters in a liquid benzene medium under conditions close to real conditions for hydrogenation reactions of aromatic and heteroaromatic substrates has been studied by the method of molecular dynamics. It is shown that during the movement of the liquid phase of benzene in the order of 10 m/s, adsorption or desorption of individual aromatic units with their reorientation to or from the nearest chemical environment is possible. The dependence of this process on the cluster adsorption center is shown.

**Keywords:** *stability of metal-polymer systems, palladium clusters, adsorption, liquid phase hydrogenation.*

Дата поступления в редакцию: 16.01.2025.

Дата принятия в печать: 23.01.2025.