

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

**Е.П. Гаврилова, О.В. Манаенков, О.В. Кислица,
В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман**

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

Гетерогенный катализ играет важнейшую роль в современной химической промышленности. Большое количество примеров эффективного применения гетерогенных катализаторов в разных химических процессах обусловлено их «технологичностью»: сравнительной простотой отделения и регенерации, возможностями для реализации непрерывных производственных процессов; возможностью использования в «жестких условиях», термической стабильностью и т.д. Пористые полимеры, и сверхсшитый полистирол, в частности, обладают многими необходимыми для эффективных гетерогенных катализаторов свойствами: развитой удельной поверхностью, контролируемой пористостью, исключительными адсорбционными свойствами, химической и термической стабильностью, низкой стоимостью. Очень важным обстоятельством является возможность функционализации такого рода материалов, что открывает широкие перспективы для синтеза высокоэффективных полифункциональных катализаторов. К настоящему времени исследователями предложено большое число каталитических систем на основе пористых ароматических полимеров для применения в самых различных областях катализа. Накопленный за последние несколько лет опыт фундаментального и прикладного характера требует систематизации и осмысления. Результаты обзора позволят более точно очертить перспективы использования полифункциональных катализаторов на основе пористых ароматических полимеров в промышленности.

Ключевые слова: *сверхсшитый полистирол, гетерогенный катализ, функционализация полимеров.*

Введение

В настоящее время катализ является основой огромного числа промышленных процессов и способствует не только эффективному превращению исходного сырья в полезные продукты, но и уменьшению вредного воздействия на окружающую среду. Наиболее часто в промышленности используются гетерогенные катализаторы, что обусловлено возможностью их быстрого отделения и регенерации, лучшей химической и термической стабильностью по сравнению с

гомогенными катализаторами. В данном контексте значительными перспективами обладают гетерогенные каталитические системы на основе пористых органических полимеров (POPs), в том числе, функционализированных [1]. Такого рода материалы сравнительно недавно стали позиционироваться как некая универсальная платформа для синтеза катализаторов, обладающая, с одной стороны, набором уникальных функциональных возможностей: возможностью контроля состава и пористости, контроля характера взаимодействия с полярными и неполярными растворителями, возможностью функционализации, которые выгодно отличает POPs от других типов носителей [2-4]. С другой стороны, эта платформа, не лишена пока ряда недостатков, связанных с полидисперсным распределением пор и не очень высокой (обычно) площадью поверхности [5]. В некоторых обзорных исследованиях указывается, что благодаря своим преимуществам многие гетерогенные катализаторы на основе POPs демонстрируют даже лучшие каталитические свойства, чем их гомогенные аналоги [6, 7]. Как было упомянуто, одним из преимуществ POPs является возможность тонкой настройки их свойств с помощью предсинтетической и/или постсинтетической модификации посредством включения функциональных фрагментов различной природы. Высокая стабильность POPs, химические свойства определённых функциональных групп в сочетании с возможностью контроля пористости, вследствие модульной конструкции полимерного каркаса, позволяют проектировать и синтезировать POPs, обладающие уникальными свойствами, нехарактерными или редкими для традиционных гетерогенных каталитических систем [8]. Накопленный в литературе объём данных показывает, что в состав пористого полимера либо на этапе синтеза, либо после него, достаточно легко могут быть введены функциональные группы различной природы, включая кислотные или основные группы, ионные группы, органокалитические группы, органические лиганды, а также хиральные лиганды [9, 10]. Функционализация является инструментом, позволяющим необычайно расширить области применения POPs. Функционализированные пористые полимеры используются в каталитических [11], сенсорных [12], адсорбционных технологиях [13, 14, 15], газохранилищах [16, 17], также потенциальными областями их применения являются фотокатализ и электрокатализ [18-20]. Также большие перспективы практического использования POPs, в первую очередь, в катализе, открывают модуляция размеров пор и морфологическая адаптация полимерной матрицы, направленные, в частности, на улучшение массообменных процессов на границе раздела фаз [21, 22]. При синтезе металл-

содержащих гетерогенных катализаторов очень важное значение для формирования и стабилизации металлических наночастиц имеют характер пористой структуры полимера и наличие функциональных групп на его поверхности [23, 24]. Перечисленные обстоятельства привели к тому, что ROPs в последние десятилетия стали объектом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований [25-27].

Сверхсшитый полистирол (СПС): свойства и применение

Сверхсшитый полистирол представляет собой очень жёсткие полимерные сетки с особым типом пористости (рис. 1) – размер пор достаточно невелик (около 20 Å) и, согласно номенклатуре ИЮПАК, находится на границе микро- и мезопористости [28].

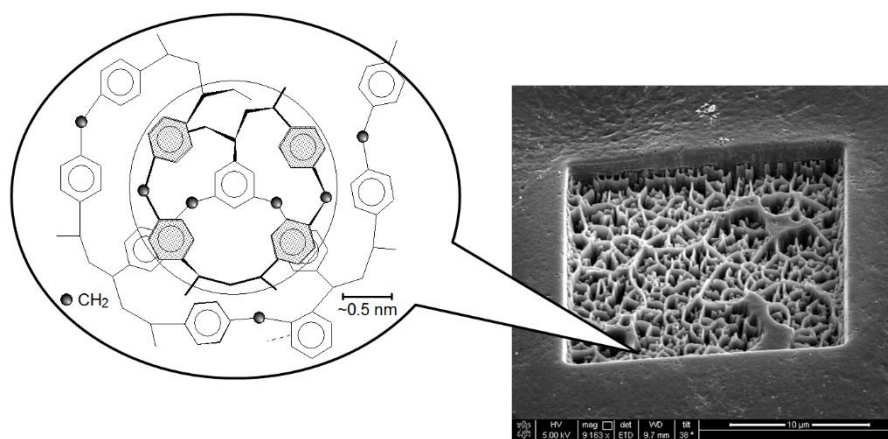


Рис.1. Структура сверхсшитого полистирола

Согласно предложенному В.А. Даванковым методу синтеза, цепи полистирола сшиваются в растворе жёсткими мостиками (сшивающими агентами) – бис-хлорметильными производными ароматических углеводородов, или монохлордиметилловым эфиром. Последний взаимодействует с полистиролом в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса в две стадии: 1) введение в полистирол хлорметильных групп; 2) связывание фенильных колец метильной группой. В результате образуется жёсткий и относительно длинный мостик, содержащий фрагмент сшивающего агента и два фенильных кольца исходного полистирола [29]. Характер пористости и удельная площадь поверхности СПС сильно зависят от характеристик исходных реагентов [30], метода синтеза полимера и составляет, в среднем, 600-2000 м²/г и даже более [31-32]. Исключительные сорбционные свойства СПС основаны, в основном,

на гидрофобных и π - π взаимодействиях [33], однако посредством функционализации возможности использования СПС в качестве сорбента значительно расширяются [34]. Его химическая модификация может осуществляться после синтеза полимера, например, обработкой концентрированной серной кислотой для сульфирования поверхности [35, 36], или же посредством введения мономеров, содержащих функциональные группы непосредственно в процессе синтеза СПС [37, 38].

Благодаря своим свойствам, за прошедшие десятилетия сверхсшитый полистирол завоевал большую популярность на коммерческом рынке. Многие компании производят его как для использования в крупнотоннажных сорбционных процессах в химической, пищевой, и водоочистной промышленности, например, Purolite (Hypersol-Macronet, серия MN), Dow Chemical (Optipore), Lanxess (Lewatit VP OC 1163 и S 7768), Jiangsu N&G Environmental Technology (NG-99 и NG-100), так и для использования в аналитических целях – International Sorbent Technology (Isolute ENV+), Merk (LiChrolut EN), Spark Holland (HySphere), Macherey Nagel (HR-P) и др. [29, 39].

Имеется значительное количество исследований по применению сорбентов на основе СПС в медицине. В частности, Tolmacheva и др. [40] использовали сверхсшитый полистирол Diapak P-3 для адсорбции катехоламинов (адреналина, норадреналина и дофамина), которые могут служить биомаркерами при изучении болезней сердца, диабета, шизофрении и др. Среднее значение извлечения катехоламинов составило 89-98 %, что показывает перспективность использования СПС Diapak P-3 для их выделения и концентрирования из водных сред (в том числе, биологических жидкостей). Гемосорбция – активно развивающийся метод удаления из организма пациента токсических веществ посредством прокачивания потока цельной крови через патрон, заполненный сорбентом, в том числе, на основе СПС [41]. Данная процедура используется не только для экстренных случаев (отравлений, тяжёлых инфекционных заболеваний), но и для лечения хронических заболеваний (астмы, аллергии, панкреатита и др.) [29,42,43].

Следует отметить, что материалы, обладающие магнитными свойствами, в том числе катализаторы, всё чаще находят применение в различных областях науки и промышленности [44, 45]. С этой точки зрения, заслуживает внимания и магнитный СПС, сочетающий все технологические удобства и преимущества магнитного материала и традиционно высокие адсорбционные свойства [40,46]. Существует несколько вариантов синтеза магнитного СПС: 1) синтез полимерной сетки в присутствии наночастиц магнетита (Fe_3O_4) [47, 48], 2) синтез

магнитных наночастиц непосредственно в матрице полимера, например, осаждением магнетита [49], 3) сорбцией предварительно синтезированных наночастиц магнетита на поверхности СПС [40]. В частности, Пастухов [50] синтезировал магнитные композиты, используя в качестве основы промышленные полимерные адсорбенты Macronet MN270, 200, 202 и 600, относящиеся к классу сверхсшитых полистиролов, стирол-дивинилбензолный сорбент Amberlite XAD₄ и сверхсшитый сополимер стирола и дивинилбензола. Магнитные сорбенты были получены иммобилизацией нанокристаллитов магнетита в порах сверхсшитых полистирольных сорбентов методом химического осаждения. Показано, что синтезированные композиты на основе промышленных бипористых сверхсшитых полистирольных сорбентов способны хорошо адсорбировать органические соединения различных классов: алифатические и ароматические углеводороды, спирты, эфиры. Величина сорбции особо токсичных органических соединений - диоксана, бензола и четыреххлористого углерода - достигает 0,8 мл/см³. Также на основе промышленного сорбента Macronet MN270, но по отличающейся методике, основанной на термодеструкции солей железа, был синтезирован магнитный композит Fe₃O₄/СПС MN270, характеризующийся высоким значением намагнитченности насыщения (4,5 эме/г) и размером частиц магнетита 40±5 нм [51], который был использован для синтеза магнитных гетерогенных катализаторов. Предложен удобный способ получения железосодержащего сверхсшитого полистирольного композита на основе отходов пенопласта [52]. Это быстрый метод, в котором используются доступные реагенты, метод решает проблему утилизации крупногабаритных отходов пенопласта. Полученный продукт может быть использован для сорбции сероводорода, токсичных органических растворителей, а также продуктов распада природных остатков - путресцина, кадаверина, индола и скатола.

Gui и др. [53] сообщают о синтезе сверхсшитых полистиролах (sPSs) – HCL-X, полученных из аэрогелей синдиотактического полистирола (sPS) посредством алкилирования Фриделя-Крафтса. sPSs обладает иерархически пористой структурой в трех масштабах: макропорами, соединяющими макропоры и мезопоры, мезопорами и микропорами, образованными в результате гиперсшивки. HCL-X продемонстрировал SSA до 931 м²/г и способность мгновенно поглощать большое количество органических жидкостей (до 61 мл/г). Авторы оценивают HCL-X как хорошего кандидата для удаления масел из водонефтяных смесей и для получения карбонизатов с иерархическими порами. Функционализация сверхсшитого

полистирола открывает возможности для синтеза селективных сорбентов. Например, Liao и др. [54] сообщают о синтезе сверхсшитого микропористого поли (параметоксистирола) (HCPMOS), функционализированного метоксигруппами, способного к селективному извлечению Fe^{3+} из водных растворов даже при очень низкой концентрации 10 ppm. Авторы объясняют высокую селективность HCPMOS по отношению к катионам железа их более сильным взаимодействиям с метоксигруппами по сравнению с катионами других металлов.

Весьма перспективной областью практического применения СПС является адсорбция и хранение газов, в первую очередь, диоксида углерода [55]. В частности, микросферы сверхсшитого полистирола с удельной площадью поверхности $1161 \text{ м}^2/\text{г}$ и общим объёмом пор $0,72 \text{ см}^3/\text{г}$ способны обратимо хранить до 2,27 мас.% H_2 при 1 бар/77,3 К и 14,8 мас.% CO_2 при 1 бар/273 К [56], что делает их перспективным материалом для использования в насадочных материалах для ВЭЖХ, адсорбентах органических соединений и материалах для хранения газов. Рап и др. [57] разработали недорогой и эффективный метод синтеза аминифункционализированных сверхсшитых полимерных наночастиц (АНCPNP) с четко определенной сферической морфологией, высокой удельной площадью поверхности ($507,64 \text{ м}^2/\text{г}$) и превосходной способностью к адсорбции CO_2 – 53,65 мас.% ($12,21 \text{ ммоль/г}$). Авторы показали возможность регулирования адсорбционных свойств АНCPNP посредством выбора различных диблок-сополимеров с разной молекулярной массой или регулирования соотношения исходных диблок-сополимеров и полистирола. Интересен факт, что в некоторых случаях уменьшение SSA после модификации сверхсшитого полимера не приводит к снижению его адсорбционных свойств. Так Moradi и др. [58] модифицировали поверхность СПС аминогруппами, после чего значение SSA уменьшилось почти в два раза – с $806 \text{ м}^2/\text{г}$ до $453 \text{ м}^2/\text{г}$, а способность модифицированного полимера поглощать CO_2 , напротив, увеличилась – с 301,67 до 414,41 мг/г. С учётом незначительного снижения сорбционных свойств данных адсорбентов после вторичной переработки, авторы допускают возможность применения полученных образцов в промышленности.

Сверхсшитый полистирол в гетерогенном катализе

Большой объём пор, большая удельная площадь поверхности, широкие возможности функционализации, а также возможность контроля размеров частиц активной фазы обуславливают быстрый рост

числа исследований по синтезу полимерных катализаторов, о чём убедительно свидетельствуют недавние работы [59, 60]. К настоящему времени исследователями предложено большое число каталитических систем на основе пористых полимеров для применения в самых различных областях катализа: сульфированные твёрдые кислотные катализаторы для процессов гидролиза, дегидратации, этерификации [61, 62]; системы для фотокатализа [63, 64], гидрирования [65] и многие др.

Первые сообщения о возможности стабилизации металлических наночастиц в микропористой структуре СПС были сделаны Сидоровым [66]. Пропитка СПС растворами соединений кобальта с последующим термолизом при 200 °С привели к формированию дискретных сферических наночастиц Со размером в диапазоне 1-3 нм. Исследователями было показано, что размер частиц регулируется наноразмерными полостями СПС, которые физически ограничивают увеличение их размера. Одним из первых образцов катализаторов на полимерной основе сверхсшитого полистирола стал Pt-содержащий катализатор [67]. Микропористая структура СПС позволила получить наночастицы активной фазы в пределах 1,3 нм. Катализатор был использован в реакции окисления L-сорбозы до 2-кетто-L-гулоновой кислоты, продемонстрировав селективность по целевому продукту 98 % при 100 % конверсии. В дальнейших исследованиях по синтезу катализаторов на основе коммерческих микро/макропористых образцов СПС Macronet NM (Purolite Int., Великобритания), а также других благородных металлов, показали, что каталитическая активность таких систем зависит, в частности, от наличия макропор [68], химической природы прекурсора активной фазы катализатора [69], наличия функциональных групп в структуре СПС [70], типа растворителя, используемого для проведения реакции [71]. В целом, такие каталитические системы показали большую эффективность по сравнению с катализаторами на традиционных подложках.

Дальнейшие направления исследований каталитических возможностей систем на основе СПС были связаны с синтезом катализаторов с различной природой активной фазы, с разными функциональными группами, с разной пористостью, а также с расширением числа реакций, в которых можно использовать катализаторы такого типа. Так, 1 % Pd на СПС был использован в реакции гидродеоксигенирования стеариновой кислоты выходом гептадекана до 97 % [72]. Предложен новый метод синтеза Pd-содержащих катализаторов на основе бипористого СПС (Macronet MN200, Purolite, Great Britain) посредством восстановления $[Pd(\pi-$

аллил)Cl]₂ водородом в сверхкритическом CO₂ [73]. Полученный таким образом катализатор проявил высокую активность в реакции гидрирования бензола и был использован двенадцать раз подряд без заметного снижения скорости конверсии. Отмечается возможность использования катализатора для гидрирования других субстратов: толуола, тетралина и фенола. Промышленный сшитый сополимер MN100, функционализированный аминогруппами, содержащий нанокластеры Rh, показал высокую каталитическую активность в процессе гидроформилирования олефинов в сверхкритическом CO₂ в течение шести каталитических циклов без потери скорости конверсии [74]. Ru-содержащие наночастицы смешанного состава, содержащие как оксидные, так и металлические компоненты, диспергированные в матрице СПС (Macronet MN200, Purolite, Great Britain), были протестированы в реакции окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты [75]. Максимальная селективность по D-глюконовой кислоте составила 99,8 % при конверсии D-глюкозы 99 %. Авторы объясняют высокую каталитическую активность наличием пор различного размера, которые облегчают массоперенос, а высокую стабильность композита – наличием небольших мезопор, которые обладают высокой сорбционной способностью и препятствуют миграции наночастиц. Sapunov и др. исследовали кинетику гидрирования D-глюкозы в D-сорбит на подобном катализаторе {Ru/СПС MN270} и предложили два пути реакции: 1) классическое взаимодействие сорбированной на поверхности катализатора D-глюкозы субстрата с водородом из реакционной среды; 2) взаимодействие D-глюкозы с водородом, перетекшим с поверхности катализатора [76]. Ru-содержащие катализаторы на основе СПС, модифицированные магнетитом (Fe₃O₄) и диоксидом кремния (SiO₂), показали высокую каталитическую активность в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша с выходом жидких углеводородов C₆-C₁₂ до 82 % [77]. Модифицированные, обладающие магнитными свойствами, катализаторы Ru-Fe₃O₄-СПС были испытаны в реакции деоксигенации стеариновой кислоты в среде сверхкритического н-гексана [78]. Катализатор показал селективность по C₁₇₊ более 86 %, что значительно больше, чем аналогичные катализаторы на оксидах Si и Ce. Было обнаружено, что каталитическая система на носителе СПС сохраняет свою каталитическую активность и селективность в течение как минимум 10 последовательных циклов, при этом количество свободного катализатора оценивается менее чем 0,05 мас. %.

Таким образом, очевидным является то, что область применения гетерогенных каталитических систем на основе СПС достаточно

широка и число примеров их практического использования со временем будет расти.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 25-79-20018).

Список литературы

1. Vivek M. Porous Polymer for Heterogeneous Catalysis / M. Vivek, A. Simran, P. Shubham // Porous Polymer Science and Applications – 2022. – P. 91-120.
2. Sun Q. Specific Design of Porous Polymer Heterogeneous Catalysts beyond Homogeneous Counterparts / Q. Sun, Z. Dai, X. Meng, [и др.]. // ACS Catal – 2015. – V. 5 – P. 4556–67.
3. Amsal S., Porous materials: Covalent Organic Frameworks (COFs) as game-changers in practical applications, a review / S. Amsal, A. Khalil, Q. Khizar, M. Hammad [и др.]. // Reviews in Inorganic Chemistry – 2024. – V. 44 - № 1 – P. 117-133.
4. Hongbin Xu S. T. Porous organic polymers and frameworks: from synthesis to applications / S. T. Hongbin Xu, D. Jiang, A. I. Cooper // *Chem. Rev.* – 2016 – V. 439 – P. 1–51.
5. Kaur P. Porous Organic Polymers in Catalysis: Opportunities and Challenges / P. Kaur, JT. Hupp, ST. Nguyen // ACS Catal – 2011. – V.1 – P. 819–35.
6. Sun Q. Specific Design of Porous Polymer Heterogeneous Catalysts beyond Homogeneous Counterparts / Q. Sun, Z. Dai, X. Meng, L. Wang, F-S. Xiao // ACS Catal – 2015. – V.5 – P. 4556–67.
7. Kramer S. Porous Organic Polymers Containing Active Metal Centers as Catalysts for Synthetic Organic Chemistry / S. Kramer, NR. Bennedsen, S. Kegnæs // ACS Catal – 2018. – V. 8 – P. 6961–82.
8. Slater AG. Porous Materials. Function-led Design of New Porous Materials / AG. Slater, AI. Cooper // Science – 2015. – V. 348 – P. aaa8075.
9. Zhang Y. Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis / Y. Zhang, SN. Riduan // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V. 41 – P. 2083–94.
10. Dong K. Strategies for the Design of Porous Polymers as Efficient Heterogeneous Catalysts: from Co-polymerization to Self-polymerization / K. Dong, Q. Sun, X. Meng, F-S. Xiao // Catal. Sci. Technol. – 2017. – V. 7 – P. 1028–39.
11. Barkan-Öztürk H. Simultaneous Hypercrosslinking and Functionalization of PolyHIPEs for Use as Coarse Powder Catalyst Supports / H. Barkan-Öztürk, A. Menner, A. Bismarck, RT. Woodward // Chem. Eng. Sci. – 2022. – V. 264 – P. 118151.
12. Xue Y-Q. Electrochemical Impedimetric Aptasensors Based on Hyper-Cross-Linked Porous Organic Frameworks for the Determination of Kanamycin / Y-Q. Xue, H. Zhang, Z-Y. Han, H. He // J. Mater. Chem. C. - 2021. – V. 9 – P. 12566–72.

13. Sang K. Hypercrosslinked Phenylalaninol for Efficient Uranium Adsorption from Water / K. Sang, Y. Wang, Y. Wang, [и др.]. // *Sep Purif Technol.* – 2023. – V. 305. – P. 122292.
14. Bai J. Novel Functional Porous Organic Polymer for the Removal of Uranium from Wastewater / J. Bai, X. Ma, H. Yan, [и др.]. // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2020. – V. 306 – P. 110441.
15. Peng X. Synthesis, Adsorption and Molecular Simulation Study of Methylamine-modified Hypercross-linked Resins for Efficient Removal of Citric Acid from Aqueous Solution / X. Peng, P. Yang, K. Dai, [и др.]. // *Sci. Rep.* – 2020. – V. 10 – P. 9623.
16. Shang Q. Constructing Novel Hyper-Crosslinked Conjugated Polymers through Molecular Expansion for Enhanced Gas Adsorption Performance / Q. Shang, Y. Cheng, Z. Gong, [и др.]. // *J Hazard Mater* – 2022. – V. 426 – P. 127850.
17. Liu Q. Hypercrosslinked polystyrene microspheres with ultrahigh surface area and their application in gas storage. / Q. Liu, B. Xia, J. Huang, [и др.]. // *Mater Chem Phys* – 2017. – V. 199 – P. 616–22.
18. Xu C. Porous Organic Polymers: An Emerged Platform for Photocatalytic Water Splitting / C. Xu, W. Zhang, J. Tang, [и др.]. // *Front. Chem.* – 2018. – V. 6 – P. 592.
19. Sharma RK. Recent Development of Covalent Organic Frameworks (COFs): Synthesis and Catalytic (Organic-electro-photo) Applications / RK. Sharma, P. Yadav, M. Yadav, [и др.]. // *Mater Horiz* – 2020. – V. 7 – P. 411–54.
20. Li H. Porous Organic Polymers-Based Single-Atom Catalysts for Sustainable Energy-Related Electrocatalysis. / H. Li, F. Pan, C. Qin, [и др.]. // *Adv Energy Mater* – 2023. – V. 13 – P. 2301378.
21. Luo Y. Hyper-Crosslinked Porous Organic Nanomaterials: Structure-Oriented Design and Catalytic Applications / Y. Luo, Y. Mei, Y. Xu, K. Huang // *Nanomaterials* – 2023. – V. 13 – P. 2514.
22. Liu C. Highly Efficient Thermal Energy Storage Using a Hybrid Hypercrosslinked Polymer / C. Liu, J. Zhang, J. Liu, [и др.]. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60 – P. 13978–13987.
23. Le Droumaguet B. Metallic Nanoparticles Adsorbed at the Pore Surface of Polymers with Various Porous Morphologies: Toward Hybrid Materials Meant for Heterogeneous Supported Catalysis / B. Le Droumaguet, R. Poupart, M. Guerrouache, [и др.]. // *Polymers.* – 2022. – V. 14 – P. 4706.
24. Poupart, R. Porous polymers and metallic nanoparticles: A hybrid wedding as a robust method toward efficient supported catalytic systems / R. Poupart, D. Grande, B. Carbonnier, B. Le Droumaguet // *Prog. Polym. Sci.* – 2019. – V. 96 – P. 21–42.
25. Yuan Y. Multifunctional porous aromatic frameworks: State of the art and opportunities / Y. Yuan, Y. Yang, G. Zhu // *Energy Chem.* – 2020. – V. 2 – P. 100037.

26. Gu Y. Low-Cost Hypercrosslinked Polymers by Direct Knitting Strategy for Catalytic Applications / Y. Gu, S.U. Son, T. Li, B. Tan // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – P. 2008265.
27. Ji W. Porphyrin- and phthalocyanine-based porous organic polymers: From synthesis to application / W. Ji, [и др.]. // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 439 – P. 213875.
28. Tsyurupa M.P. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review / M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov // *React. Func. Polym.* – 2006. – V. 66 – P. 768–779.
29. Tsyurupa M.P. Hypercrosslinked polystyrene is half a century old: from a non-trivial idea to industrial implementation / M.P. Tsyurupa, Z.K. Blinnikova, L.A. Pavlova, [и др.]. // *Laboratory and production.* – 2020. – V. 1(11) – P. 86–96.
30. Ratvijitvech T. The effect of molecular weight on the porosity of hypercrosslinked polystyrene / T. Ratvijitvech, M. Barrow, A.I. Cooper, D.J. Adams // *Polym. Chem.* – 2015. – V. 6 – P. 7280–7285.
31. Šálek P. Hypercrosslinked polystyrene microspheres by suspension and dispersion polymerization / P. Šálek, D. Horák // *e-Polymers* – 2011. – V. 11 – P. 64.
32. Ahn J.-H. Rapid generation and control of microporosity, bimodal pore size distribution, and surface area in Davankov-type hyper-cross-linked resins / J.-H. Ahn, J.-E. Jang, C.-G. Oh, [и др.]. // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39(2) – P. 627–632.
33. Penner N. A. Investigation of the properties of hyper-crosslinked polystyrene as a stationary phase for high-performance liquid chromatography / N. A. Penner, P. N. Nesterenko, M. M. Ilyin, [и др.]. // *Chromatographia* – 1999. – V. 50(9) – P. 611–620.
34. Tsyurupa M.P. Hypercrosslinked Polystyrene: The First Nanoporous Polymeric Material / M.P. Tsyurupa, Z.K. Blinnikova, N.A. Proskurina, [и др.]. // *Nanotechnologies in Russia* – 2009. – V. 4 – P. 665–675.
35. Davankov V. Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials: Synthesis, Properties, Structure, and Applications / V. Davankov, M.P. Tsyurupa // Elsevier: Amsterdam, Netherlands – 2010. – V. 56 – P. 3–354.
36. Branchi M. Highly ion selective hydrocarbon-based membranes containing sulfonated hypercrosslinked polystyrene nanoparticles for vanadium redox flow batteries / M. Branchi, M. Gigli, B. Mecheri, [и др.]. // *J. Membrane Sci.* – 2018. – V. 563 – P. 552–560.
37. Fu Y. Phenolic hydroxyl functionalized hyper-crosslinked polymers and their efficient adsorption / Y. Fu, Y. Kong, Y. Wang, [и др.]. // *Sep. Purif. Technol.* – 2023. – V. 318 – P. 123817.
38. Fontanals N. Synthesis of Davankov-type hypercrosslinked resins using different isomer compositions of vinylbenzyl chloride monomer, and application in the solid-phase extraction of polar compounds / N. Fontanals,

- J. Cortes, M. Galia, [и др.]. // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* – 2005. – V. 43(8) – P. 1718–1728.
39. Dmitrienko S.G. Application of Hypercrosslinked Polystyrenes to the Preconcentration and Separation of Organic Compounds and Ions of Elements / S.G. Dmitrienko, T.I. Tikhomirova, V.V. Apyari, [и др.]. // *J. Anal. Chem.* – 2018. – V. 73 – P. 1053–1063.
40. Tolmacheva V.V. Adsorption of catecholamines from their aqueous solutions on hypercrosslinked polystyrene / V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, O.N. Serdiuk, [и др.]. // *React. Func. Polym.* – 2018. – V. 131 – P. 56–63.
41. Davankov, V.A.; Tsyurupa, M.P.; Pavlova, L.A. Detoxification of blood and plasma by means of hypercrosslinked polymeric hemosorbents. In: *Immunopathogenesis of Sepsis and Use of the Hemosorption for Treatment of Cancer Patients with Sepsis*, Anisimova N.Yu. Eds.; NOVA Publishers, New York, USA, 2014, pp. 57–113.
42. Ankawi G. A New Series of Sorbent Devices for Multiple Clinical Purposes: Current Evidence and Future Directions / G. Ankawi, W. Fan, D. Pomarè Montin, [и др.]. // *Blood Purif.* – 2019. – V. 47 – P. 94–100.
43. CytoSorbents Corporation (CTSO-NASDAQ), Zacks Small Cap Research, Zacks Investment Research. 2018, P. 1–18, 2018, USA Chicago, scr.zacks.com. rside Plaza, t7.
44. Li Q. Efficient removal of Cu(II) and citrate complexes by combined permanent magnetic resin and its mechanistic insights / Q. Li, H. Song, R. Han, [и др.]. // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 366 – P. 1–10.
45. Li Q. Wettable magnetic hypercrosslinked microporous nanoparticle as an efficient adsorbent for water treatment / Q. Li, Z. Zhan, S. Jin, B. Tan // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 326 – P. 109–116.
46. Pastukhov A.V. Structure and sorption properties of hypercrosslinked polystyrenes and magnetic nanocomposite materials based on them / A.V. Pastukhov, V.A. Davankov, V.V. Volkov, [и др.]. // *J. Polym. Res.* – 2014. – V. 21 – P. 406.
47. Gao Q. Magnetic solid-phase extraction using magnetic hyper-crosslinked polymer for rapid determination of illegal drugs in urine / Q. Gao, C.-Y. Lin, D. Luo, [и др.]. // *J. Sep. Sci.* – 2011. – V. 34(21) – P. 3083–3091.
48. Zhang M. Effect of pore size distribution on tetracycline adsorption using magnetic hypercrosslinked resins / M. Zhang, A. Li, Q. Zhou, [и др.]. // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2014. – V. 184 – P. 105–111.
49. Tolmacheva V.V. Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of organic compounds / V.V. Tolmacheva, V.V. Apyari, E.V. Kochuk, S.G. Dmitrienko // *J. Anal. Chem.* – 2016. – V. 71 – P. 321–338.
50. Pastukhov A.V. Magnetic sorbents based on hypercrosslinked copolymers of styrene and divinylbenzene with immobilized iron oxides / A.V. Pastukhov // *React. Func. Polym.* – 2021. – V. 160 – P. 104823.

51. Manaenkov O. Synthesis of Polymeric Sorbents with Magnetic Properties / O. Manaenkov, O. Kislitsa // *Int. J. Chem. Eng. Mater.* – 2022. – V. 1 – P. 25–29.
52. Lyubimov S.E. Iron-Containing Hypercrosslinked Compo-site Prepared from Polystyrene Foam Plastic in the Sorption of Toxic and Foul-Smelling Substances / S.E. Lyubimov, A.A. Zvinchuk, A.Yu. Popov, [и др.]. // *INEOS OPEN* – 2021. – V. 4(1) – P. 20–23.
53. Gui H. Nanofibrous, hypercrosslinked polymers with multiscale pores through post-crosslinking of emulsion-templated syndiotactic polystyrene aerogels / H. Gui, S. Ji, T. Zhang, [и др.]. // *Eur. Polym. J.* – 2020. – V. 135 – P. 109880.
54. Liao G. Direct synthesis of hypercrosslinked microporous poly (para-methoxystyrene) for removal of iron (III) ion from aqueous solution / G. Liao, L. Zhong, C.S. Cheung, [и др.]. // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2020. – V. 307 – P. 110469.
55. Fu Z. Novel adsorbents derived from recycled waste polystyrene via cross-linking reaction for enhanced adsorption capacity and separation selectivity of CO₂ / Z. Fu, I. M. A. Mohamed, J. Li, C. Liu // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* – 2019. – V. 97 – P. 381–388.
56. Liu Q. Hypercrosslinked polystyrene microspheres with ultra-high surface area and their application in gas storage / Q. Liu, B. Xia, J. Huang, [и др.]. // *Mater. Chem. Phys.* – 2017. – V. 199 – P. 616–622.
57. Pan Y. Novel Amino-functionalized Hypercrosslinked Polymer Nanoparticles Constructed by Commercial Macromolecule Polystyrene via Two-step strategy for CO₂ Adsorption / Y. Pan, Z.-Q. Xu, W. Tan, [и др.]. // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44 – P. 21125–21133.
58. Moradi M.R. Amine functionalized benzene based hypercross-linked polymer as an adsorbent for CO₂/N₂ adsorption / M.R. Moradi, A. Torkashvand, H. Ramezanipour Penchah, A. Ghaemi // *Sci. Rep.* – 2023. – V. 13 – P. 9214.
59. Luo Y. Hyper-Crosslinked Porous Organic Nanomaterials: Structure-Oriented Design and Catalytic Applications / Y. Luo, Y. Mei, Y. Xu, K. Huang // *Nanomaterials* – 2023. – V. 13 – P. 2514.
60. He J. Efficient Synthesis of Ultrafine Gold Nanoparticles with Tunable Sizes in a Hyper-Cross-Linked Polymer for Nitrophenol Reduction / J. He, S. Razzaque, S. Jin, [и др.]. // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2019. – V. 2 – P. 546–553.
61. Zhang J. Catalytic upgrading of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural using SO₃H functionalized hyper-cross-linked polymer based carbonaceous materials / J. Zhang, K. Dong, W. Luo, H. Guan // *Fuel* – 2018. – V. 234 – P. 664–673.
62. Blocher A. One-pot route to fine-tuned hyper-crosslinked polymer solid acid catalysts / A. Blocher, F. Mayer, P. Schweng, [и др.]. // *Mater. Adv.* – 2022. – V. 3 – P. 6335.

63. Schukraft G.E.M. Hypercrosslinked polymers as a photocatalytic platform for visible-light-driven CO₂ photoreduction using H₂O / G.E.M. Schukraft, R.T. Woodward, S. Kumar, [и др.]. // *ChemSusChem* – 2021. – V. 14 – P. 1720–1727.
64. Wang S. Porous hypercrosslinked polymer-TiO₂-graphene composite photocatalysts for visible-light-driven CO₂ conversion / S. Wang, M. Xu, T. Peng, [и др.]. // *Nat. Commun.* – 2019. – V. 10 – P. 676.
65. Malinovsky A. D-glucose hydrogenation over Ni based hypercrosslinked polystyrene / A. Malinovsky, V. Matveeva, E. Sulman, [и др.]. // *Chem. Eng. Trans.* – 2017. – V. 61 – P. 613–618.
66. Sidorov S.N. Cobalt nanoparticle formation in the pores of hyper-cross-linked polystyrene: Control of nanoparticle growth and morphology / S.N. Sidorov, L.M. Bronstein, V.A. Davankov, [и др.]. // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11 – P. 3210–3215.
67. Sidorov S.N. Platinum-Containing HyperCross-Linked Polystyrene as a Modifier-Free Selective Catalyst for L-Sorbose Oxidation / S.N. Sidorov, I.V. Volkov, V.A. Davankov, [и др.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123 – P. 10502–10510.
68. Bronstein L.M. Structure and catalytic properties of Pt-modified hyper-cross-linked polystyrene exhibiting hierarchical porosity / L.M. Bronstein, G. Goerigk, M. Kostylev, [и др.]. // *J. Phys. Chem. B* – 2004. – V. 108 – P. 18234–18242.
69. Tsvetkova I.B. Pd(II) nanoparticles in porous polystyrene: Factors influencing the nanoparticle size and catalytic properties / I.B. Tsvetkova, V.G. Matveeva, V.Y. Doluda, [и др.]. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22 – P. 6441–6448.
70. Sulman M. Influence of the Mesoporous Polymer Matrix Nature on the Formation of Catalytically Active Ruthenium Nanoparticles / M. Sulman, V. Doluda, M. Grigoryev, [и др.]. // *Bul. Chem. React. Eng. Cat.* – 2015. – V. 10(3) – P. 313–323.
71. Nikoshvili L. Selective hydrogenation of 2-methyl-3-buten-2-ol over Pd-nanoparticles stabilized in hypercrosslinked polystyrene: Solvent effect / L. Nikoshvili, E. Shimanskaya, A. Bykov, [и др.]. // *Catal. Today* – 2015. – V. 241 – P. 179–188.
72. Sapunov V.N. Stearic acid hydrodeoxygenation over Pd nanoparticles embedded in mesoporous hypercrosslinked polystyrene / V.N. Sapunov, A.A. Stepacheva, E.M. Sulman, [и др.]. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2017. – V. 46 – P. 426–435.
73. Lyubimov S.E. Palladium Nanoparticles in Hyper-crosslinked Polystyrene: Synthesis and Application in the Hydrogenation of Arenes / S.E. Lyubimov, A.A. Zvinchuk, A.A. Korlyukov, [и др.]. // *Petrol. Chem.* – 2021. – V. 61(1) – P. 76–80.
74. Lyubimov S.E. Rhodium-containing hypercross-linked polystyrene as a heterogeneous catalyst for the hydroformylation of olefins in supercritical

- carbon dioxide / S.E. Lyubimov, E.A. Rastorguev, K.I. Lubentsova, [и др.]. // Tetrahedron Lett. – 2013. – V. 54 – P. 1116–1119.
75. Sulman E. Catalytic properties of Ru nanoparticles introduced in a matrix of hypercrosslinked polystyrene toward the low-temperature oxidation of D-glucose / E. Sulman, V. Doluda, S. Dzwigaj, [и др.]. // J. Mol. Catal. A Chem. – 2007. – V. 278 – P. 112–119.
76. Sapunov V.N. D-Glucose hydrogenation over Ru nanoparticles embedded in mesoporous hypercrosslinked polystyrene / V.N.; Sapunov M.Y. Grigoryev, E.M. Sulman, [и др.]. // J. Phys. Chem. A – 2013. – V. 117 – P. 4073–4083.
77. Stepacheva A.A. Modification of the hypercrosslinked polystyrene surface. New approaches to the synthesis of polymer-stabilized catalysts / A.A. Stepacheva, M.E. Markova, O.V. Manaenkov, [и др.]. // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – V. 69(4) – P. 721–730.
78. Stepacheva A.A. Magnetically separable Ru-containing catalysts in supercritical deoxygenation of fatty acids / A.A. Stepacheva, Y.V. Lugovoy, O.V. Manaenkov, [и др.]. // Pure Appl. Chem. – 2020. – V. 92(6) – P. 817–826.

Об авторах:

ГАВРИЛОВА Евгения Павловна – магистрант 1 года обучения, кафедра Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: ga.evgenya@yandex.ru

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: ovman@yandex.ru

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: kislitza@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: valen-matveeva@yandex.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: science@science.tver.ru

PROSPECTS FOR THE USE OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE IN HETEROGENEOUS CATALYSIS

**E.P. Gavrilova, O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, V.G. Matveeva,
M.G. Sulman**

Tver State Technical University, Tver

Heterogeneous catalysis plays a crucial role in the modern chemical industry. A large number of examples of the effective use of heterogeneous catalysts in various chemical processes are due to their "manufacturability": comparative ease of separation and regeneration, opportunities for continuous production processes, the possibility of use in "harsh conditions", thermal stability, etc. Porous polymers, and hypercrosslinked polystyrene, in particular, have many properties necessary for effective heterogeneous catalysts: a developed specific surface area, controlled porosity, exceptional adsorption properties, chemical and thermal stability, and low cost. A very important circumstance is the possibility of functionalization of such materials, which opens up broad prospects for the synthesis of highly efficient multifunctional catalysts. To date, researchers have proposed a large number of catalytic systems based on porous aromatic polymers for use in various fields of catalysis. The fundamental and applied experience gained over the past few years requires systematization and reflection. The results of the review will make it possible to more accurately outline the prospects for the use of multifunctional catalysts based on porous aromatic polymers in industry.

Keywords: *hypercrosslinked polystyrene, heterogeneous catalysis, functionalization of polymers.*

Дата поступления в редакцию: 02.06.2025.
Дата принятия в печать: 11.06.2025.