

Н. А. ДОЛЯ, А. К. ЖАРМАГАМБЕТОВА, Б. Х. МУСАБАЕВА, С. Е. КУДАЙБЕРГЕНОВ

ИММОБИЛИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСА ЛИНЕЙНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕНИМИН-[PdCl₄]⁻² В МАТРИЦУ ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО ГИДРОГЕЛЯ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫМ НАНОКАТАЛИЗАТОРОМ

Введение. Разработка методов получения полимер-протектированных и гель-иммобилизованных наночастиц металлов с целью использования их в качестве нанокатализаторов, антибактериальных препаратов, электропроводящих и магниточувствительных материалов представляет большой научно-практический интерес [1-9].

Существуют множество способов получения наночастиц металлов, стабилизированных водорастворимыми и водонабухающими полимерами [10-14]. Наиболее простой из них состоит в восстановлении в основном металлов платиновой группы гидрофильными полимерами в органических растворителях или водно-органических смесях [15-17]. Однако, полученные таким образом коллоидные растворы неустойчивы и со временем склонны к агрегации и осаждению. Второй способ заключается в сорбции ионов металлов функциональными гидрогелями и дальнейшем восстановлении их до нульвалентного состояния путем обработки молекулярным водородом или борогидридом натрия [18]. Главным недостатком этого способа является миграция наночастиц в объеме геля и их вымывание в окружающую среду из-за больших размеров пор сетки.

Одним из эффективных методов иммобилизации наночастиц металлов в матрицу гидрогелей является создание полузаимпроникающих сеток (ПВПС) – пространственных структур, состоящих из линейных и сшитых макромолекул [19]. Одним из примеров такого ПВПС является полиакриламидный гель, в сетку которого диспергированы нанокомпозиты поливинилпирролидон-серебро [20].

Путем иммобилизации наночастиц металлов в матрицу стимулчувствительных гидрогелей, способных изменять свои объемно-фазовые свойства в зависимости от внешних факторов, удается тонко регулировать морфологию и размеры пор пространственной сетки, что в конечном итоге

может привести к целенаправленному управлению поведением наночастиц металлов [21-23].

Ранее [24, 25] нами сообщалось о получении, свойствах и каталитической активности гидрогель-иммобилизованных наночастиц палладия. В настоящей работе рассматривается одностадийный метод получения наночастиц палладия в матрице ПААГ, суть которого заключается в восстановлении комплекса ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² до ЛПЭИ-Pd⁰ в процессе формирования ПААГ. Полученные таким путем наночастицы палладия в объеме гидрогеля показали высокую каталитическую активность в реакции гидрирования аллилового спирта по сравнению с гель-иммобилизованным комплексом ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻².

Экспериментальная часть

В качестве комплексообразующего полимерного лиганда использовали линейный полиэтиленимин (ЛПЭИ) фирмы “Aldridge” с молекулярной массой 25·10³ Дальтон. Акриламид (ААм), N,N-метиленбисакриламид (МБАА) и персульфат аммония (ПСА) фирмы “Aldridge” использовали без дополнительной очистки. Аллиловый спирт, этанол, пропанол и ацетон очищали перегонкой при атмосферном давлении.

Тетрахлорпалладиевую кислоту H₂PdCl₄ с концентрацией 0,1 моль/л получали путем растворения навески PdCl₂ в трехкратном избытке концентрированной соляной кислоты и дальнейшим разбавлением дистиллированной водой. Состав комплекса ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² определяли кондуктометрическим титрованием на комбинированном pH/кондуктометре «Меттлер-Толедо MPC-227» (Швейцария).

Для приготовления 2 мл водного раствора комплекса ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² смешивали 0,22 мл 0,1M раствора H₂PdCl₄ и 1,78 мл 0,1M раствора ЛПЭИ при постоянном перемешивании в течение часа. Полимерметаллический комплекс ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² иммобилизовали в матрицу поли-

акриламидного гидрогеля (ПААГ) следующим образом. ААм (200 мг), МБАА (10 мг) и ДАК (5 мг) растворяли в 1 мл дистиллированной воды. К этому раствору добавляли 1 мл свежеприготовленного комплекса ЛПЭИ- $[PdCl_4]^{2-}$ при мольном соотношении исходных компонентов 8:1. Полученную смесь продували инертным газом в течение 2-3 мин, помещали в пластиковую трубку диаметром 1 см и высотой 5 см и термостатировали при 70 °C в течение 30 мин. Монолитный прозрачный гель промывали дистиллированной водой в течение 1 недели для удаления золь-фракций.

Аналогичным образом получали нанокомпозит ЛПЭИ- Pd^0 , только в отличие от системы ЛПЭИ- $[PdCl_4]^{2-}$ в процессе приготовления H_2PdCl_4 использовали 25-кратный избыток соляной кислоты. При этом полученный образец имел черный цвет, характерный для наночастиц палладия.

Степень набухания гидрогелей определяли по формуле $\alpha = m - m_0/m_0$ (где m и m_0 массы набухшего и сухого образца). Кинетику набухания образцов определяли по формуле: $M/M_\infty = kt^n$, где M масса жидкости, поглощенной за время t ; M_∞ масса жидкости, поглощенной в равновесно-набухшем состоянии, т.е. при $t \rightarrow \infty$; k характеристическая константа гидрогеля; n характеристический

экспонент, описывающий механизм диффузии жидкости в объем геля [26].

Относительную степень набухания образцов в водно-органической смеси определяли как отношение массы геля, набухшего в водно-органической смеси ($m_{\text{в}}$) и воде ($m_{\text{в}}$), и выражали как $m_{\text{в}}/m_{\text{в}}$.

Гидрирование аллилового спирта проводили в термоститированном реакторе при атмосферном давлении водорода и температуре 313К. Сухую навеску катализатора (30 мг), диспергированную в 20 мл воды, вносили в реактор и систему продували 400 см³ водорода для удаления воздуха. Затем катализатор насыщали водородом в течение 30 мин. Добавляли 0,15 мл аллилового спирта в расчете на поглощение 50 см³ водорода. В каждом эксперименте содержание палладия в 30 мг катализатора не превышало 0,35 мг.

Результаты и обсуждение

Взаимодействие ЛПЭИ с H_2PdCl_4 происходит по схеме 1. При этом мономерное звено ЛПЭИ заряжается положительно, а в качестве противоиона выступает комплексный анион $[PdCl_4]^{2-}$, который играет роль сшивющего агента между соседними и удаленными по цепи положительно-заряженными звеньями ЛПЭИ.

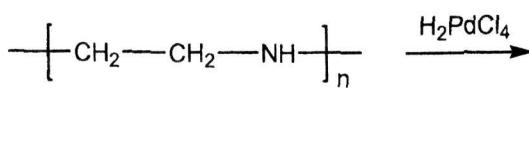


Схема 1. Образование полимерметаллического комплекса ЛПЭИ- $[PdCl_4]^{2-}$

Дальнейшая иммобилизация ЛПЭИ- $[PdCl_4]^{2-}$ в матрицу ПААГ протекает в процессе полиме-

ризации ААм и его сшивания МБАА в условиях *in situ* (схема 2).

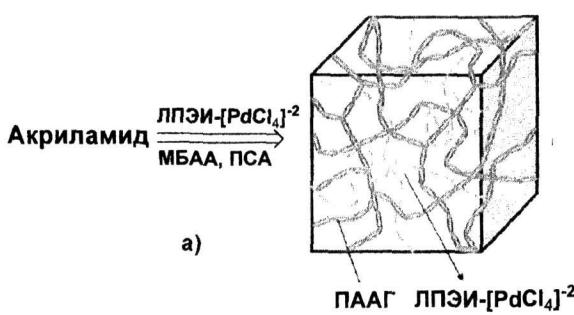


Схема 2. Пространственная структура ПААГ-иммобилизованного ЛПЭИ- $[PdCl_4]^{2-}$ (а) и ЛПЭИ- Pd^0 (б)

Восстановление комплекса ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² до ЛПЭИ-Pd⁰ в ходе формирования ПААГ приводит к образованию наночастиц палладия, которые распределяются равномерно по всему объему монолитного образца (схема 2). На рис. 1 показаны фотографии ПААГ, в матрицу которых иммобилизованы ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² и ЛПЭИ-Pd⁰.

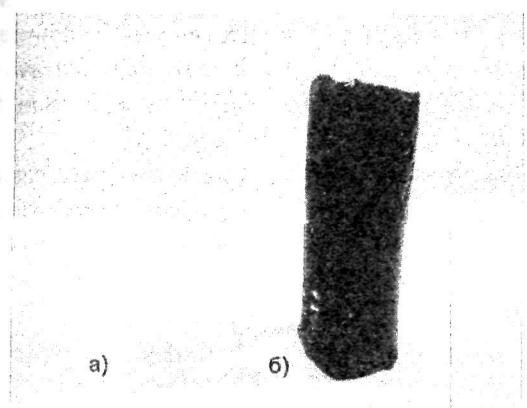


Рис. 1. Образцы ПААГ-иммобилизованных ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² (а) и ЛПЭИ-Pd⁰ (б)

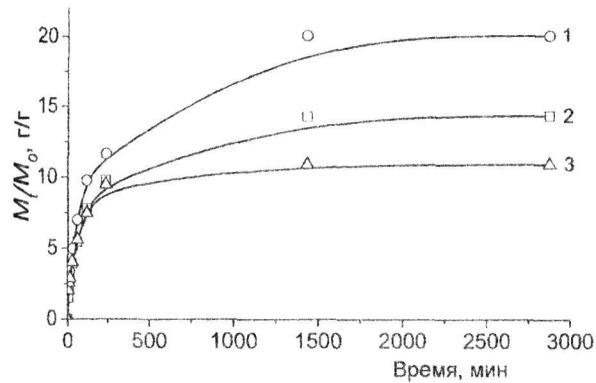


Рис. 2. Кинетика набухания ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ (1), ПААГ (2) и ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² (3) в воде

Кинетика набухания исходного ПААГ, ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² и ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ в воде представлена на рис. 2, а значения n и k , определяющие механизм диффузии растворителя в гидрогелевую матрицу – в таблице.

Величины равновесной степени набухания, n и k образцов гидрогелей

Гидрогель	α , г/г	N	$k \cdot 10^{-2}$
ПААГ	14,3	0,49	5
ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl ₄] ⁻²	11,0	0,44	8,4
ПААГ/ЛПЭИ-Pd ⁰	20,1	0,35	6

Из данных рис. 2 и табл. 1 видно, что максимальную равновесную степень набухания имеет ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰, а минимальную – ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻². Это, по-видимому, объясняется тем, что полимерметаллический комплекс ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻², находящийся в сетке ПААГ имеет клубкообразную конформацию из-за образования внутримолекулярных ионных «мостиков», роль которых играют палладат ионы. Восстановление ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² до ЛПЭИ-Pd⁰, имеющее место в объеме ПААГ, приводит к разрушению внутриионных контактов и высвобождению ЛПЭИ в протонированной форме. Заряженные цепи ЛПЭИ в результате полиэлектролитного эффекта растягивают нейтральную сетку ПААГ, что в конечном итоге увеличивает равновесную степень набухания системы.

Согласно [26] при $n=0,5$ процесс диффузии растворителя внутрь геля подчиняется закону Фика, при $n>0,5$ (или $n<0,5$) происходит аномальный транспорт, а при $n=1$ реализуется релаксационно-контролируемый транспорт воды в объем сетки. Значение $n=0,49$ для ПААГ приближается к закону Фика, а величины $n < 0,5$ для ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² и ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ указывают на аномальный тип диффузии воды в гидрогелевую матрицу.

Результаты гидрирования аллилового спирта в присутствии ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² и ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ показаны на рис. 3, 4. Катализическая активность ПААГ-иммобилизованных ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² и ЛПЭИ-Pd⁰ проходит через явно выраженный максимум. Это связано с тем, что в начальный момент времени в гидрировании субстрата участвуют каталитически активные центры, расположенные преимущественно на

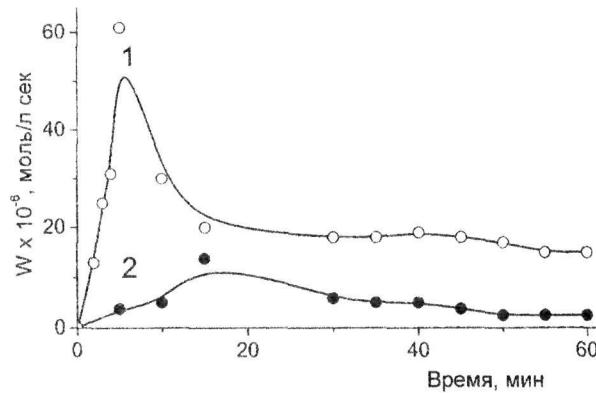


Рис. 3. Гидрирование аллилового спирта в присутствии ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ (1) и ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² (2)

поверхности гидрогелей. В последующем в катализическую реакцию вовлекаются активные центры, которые находятся в объеме сетки. Следует отметить, что по мере накопления продукта гидрирования аллилового спирта–пропанола в реакционной среде происходит постепенное сжатие пространственной сетки в результате ухудшения термодинамического качества растворителя по отношению к матрице ПААГ. Об этом также свидетельствует постепенное снижение активности катализаторов при гидрировании последовательных порций аллилового спирта (рис. 4). В случае ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]²⁻ активность катализатора снижается до нуля после гидрирования шести порций субстрата, а в случае ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ активность катализатора сохраняется до десяти порций аллилового спирта.

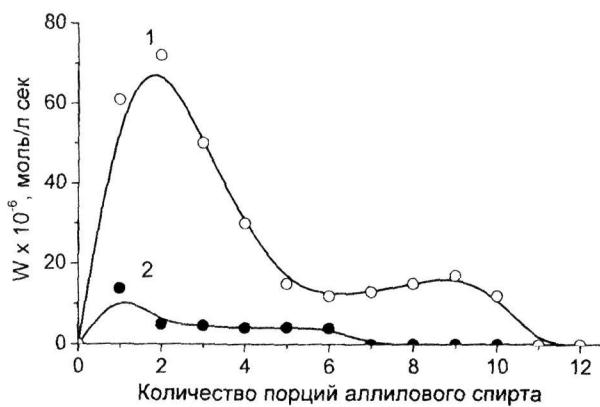


Рис. 4. Гидрирование последовательных порций аллилового спирта в присутствии ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ (1) и ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]²⁻ (2)

Поведение ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ изучено в смеси водно-органических растворителей (рис. 5). Постепенное уменьшение размеров образцов с

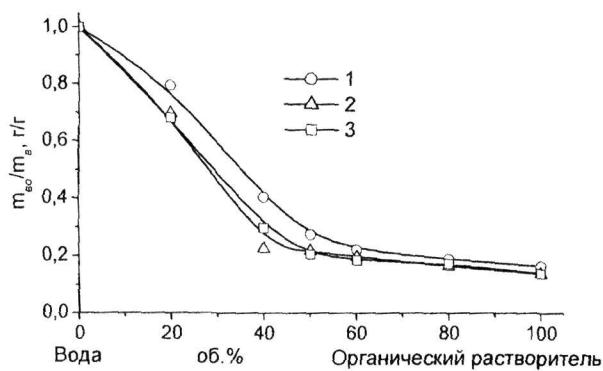


Рис. 5. Сжатие ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ в смеси вода-этанол (1), вода-ацетон (2) и вода-пропанол (3)

увеличением содержания органических растворителей в смеси обусловлено постепенным ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к матрице ПААГ. Эти результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными по катализитическому гидрированию аллилового спирта и подтверждают предположение о том, что по мере обогащения реакционной среды органическим компонентом (например, пропанолом) диффузия субстрата к каталитическим центрам затрудняется из-за постоянного уменьшения размеров пор сетки.

Заключение. Полувзаимопроникающие сетки на основе ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]²⁻ и ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ получены в одной стадии путем проведения реакции полимеризации в условиях *in situ*. Механизм взаимодействия ЛПЭИ с H₂PdCl₄ имеет электростатический характер. Восстановление ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]²⁻ до ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ идет в процессе формирования сетки ПААГ. Диффузия растворителя в объем ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]²⁻ и ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ в имеет аномальный характер. ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ в реакции гидрирования аллилового спирта проявляет лучшую катализическую активность и стабильность по сравнению с ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]²⁻. Скорость гидрирования аллилового спирта зависит от доступности каталитических центров и контролируется диффузией субстрата в пространственную сетку ПААГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК (Контракт № 201).

ЛИТЕРАТУРА

- Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. Катализ полимерами. Алма-Ата: Наука, 1986.
- Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металло-комплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
- Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E. Catalysis by polymers. Heidelberg: Huthig and Wepf Verlag, 1996.
- Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рес. хим. ж. 2002. Т. 46. С. 64-73.
- Koetz J., Kossmella S. Polyelectrolytes and Nanoparticles, Berlin: Springer-Verlag, 2007. 105 p.
- Bergbreiter D. E., Case B. L., Liu Y-S., Caraway J.W. Poly(N-isopropylacrylamide) soluble polymer supports in catalysis and synthesis // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 6053 -6062.
- Mohan Y. M., Lee K., Premkumar T., Geckeler K. E. Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications // Polymer. 2007. V. 48. P. 158-164.

8. *Dagani R.* Polymeric "smart" materials respond to changes in their environment // Chem. Eng. News. 1995. V. 73. P. 30-33.
9. *Francois N.J., Allo S., Jacobo S.E., Daraio M.E.* Composites of polymeric gels and magnetic nanoparticles: Preparation and drug release behavior // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. P. 647-655.
10. *Liz-Marzan L. M.* Nanometals: formation and color // Materials Today. 2004. V. 2. P. 26-31.
11. *Jun Chan* Polymer protected gold nanoparticles // PhD Dissertation. University of Helsinki, 2006. 41 p.
12. *Hussain I., Brust M., Papworth A.J., Cooper A.I.* Preparation of acrylate-stabilized gold and silver hydrosols and gold-polymer composite films // Langmuir, 2003. V. 19. P. 4831-4835.
13. *Mallick K., Witcomb M. J., Scurrell M. S.* Palladium nanoparticles in poly(o-phenylenediamine): synthesis of a nanostructured 'metal-polymer' composite material // J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem. 2006. V. 43. P. 1469-1476.
14. *Svergun D. I., Shtykova E. V., Dembo A. T., Bronstein L. M., Platonova O. A., Yakunin A. N., Valetsky P. M., Khokhlov A. R.* Size distributions of metal nanoparticles in polyelectrolyte gels // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 11109-11116.
15. *Hirai H., Nakao Y., Toshima N.* Preparation of colloidal rhodium in poly(vinyl alcohol) by reduction with methanol // J. Macromol. Sci. Chem. 1978. V. A12. P. 1117-1141.
16. *Hirai H.* Formation and catalytic functionality of synthetic polymer-noble metal colloid // J. Macromol. Sci. Chem. 1979. V. A13. P. 633-649.
17. *Mayer A.B.R.* Colloidal metal nanoparticles dispersed in amphiphilic polymers // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 96-106.
18. *John M., Jose J., Mathew B.* Synthesis, characterization, and catalytic activity of 4 mol % N,N-methylene bisacrylamide crosslinked poly(acrylic acid)-metal complexes // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. P. 272-279.
19. *Kudaibergenov S.E., Dolya N., Tatykhanova G., Ibraeva Zh.E., Musabaeva B.Kh., Yashkarova M.G., Bimendina L.A.* Semi-interpenetrating polymer networks of polyelectrolytes // Eurasian Chemical Technological Journal. 2007. V. 9. P. 1-16.
20. *Murthy P.S.K., Mohan Y.M., Varaprasad K., Sreedhar B., Raju K.M.* First successful design of semi-IPN hydrogel-silver nanocomposites: A facile approach for antibacterial application // J. Colloid and Interface Sci. 2008. V. 318. P. 217-224.
21. *Wang C., Flynn N.T., Langer R.* Morphologically well-defined gold nanoparticles embedded in thermo-responsive hydrogel matrices // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. V. 820. P. R2.2.1-R2.2.6.
22. *Chun-Wei Chen; Akashi M.* Temperature-responsive catalytic activity of poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)-protected Au/Pt bimetallic nanoparticles in aqueous solutions // Polym. Adv. Technol. 1999. V. 10. P. 127-133.
23. *Wang G., Kuroda K., Enoki T., Grosberg A., Masamune S., Oya T., Takeoka Y., Tanaka T.* Gel catalysts that switch "on and off" // Proc. US Natl. Acad. Sci. 2000. V. 97. P. 9861-9864.
24. *Ибраева Ж.Е., Жармагамбетова А.К., Кемч И., Бектурев Е.А., Кудайбергенов С.Е.* Получение, свойства и каталитическая активность гидрогель-иммобилизованных наночастиц палладия // Известия научно-технического общества «Кахак». 2007. №17. С. 233-235.
25. *Ибраева Ж.Е., Жармагамбетова А.К., Кемч И., Бектурев Е.А., Кудайбергенов С.Е.* Получение, свойства и каталитическая активность гидрогель-иммобилизованных наночастиц палладия // Химический журнал Казахстана. 2008 (в печати)
26. *Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A.* Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels for protein delivery // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. P. 1606-1613.

Резюме

Сызықты полиэтиленимин-[PdCl₄]⁻²(СПЭИ-[PdCl₄]⁻²) полимер-метал комплексі және полиэтиленимин-Pd⁰ (СПЭИ-Pd⁰) нанокомпозит-полиакриламид гидрогелінің матрицасына полимеризация реакциясын *in situ* жағдайында жүргізу арқылы иммобилденген. ПААГ, ПААГ/ЛПЭИ-[PdCl₄]⁻² және ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰ ісіну кинетикасы суда зерттелген. Судын гидрогель матрицасына диффузиясын сипаттайтын *n* және *k* параметрлері анықталды. ПААГ-иммобилденген комплекстердің және нанокомпозиттердің ісінуі және жырылуы су-органикалық еріткіштер косасында зерттелді. Аллил спиртін гидрлеуде ПААГ/ЛПЭИ-Pd⁰-дың нәтижелілігі ПААГ/ЛПЭИ-Pd²⁺-мен салыстырғанда едөүір жоғары екендігі көрсетілді.

Summary

Polymer-metal complexes of linear polyethyleneimine-[PdCl₄]⁻² (LPEI-[PdCl₄]⁻²) and polyethyleneimine-Pd⁰ (LPEI-Pd⁰) nanocomposites were immobilized within polyacrylamide hydrogel (PAAG) matrix *in situ* conditions. Swelling kinetics of PAAG, PAAG/LPEI-[PdCl₄]⁻² and PAAG/LPEI-Pd⁰ was studied in water. Parameters *n* and *k* describing the mechanism of water diffusion into hydrogel matrix were determined. Swelling-shrinking behavior of PAAG-immobilized complex and nanocomposite was studied in water-organic solvent mixtures. It was shown that PAAG/LPEI-Pd⁰ exhibits better catalytic activity in hydrogenation of allyl alcohol in comparison with PAAG/LPEI-[PdCl₄]⁻².

УДК 541.64+678.744

Институт полимерных материалов и технологий, г. Алматы;

Семипалатинский государственный университет им. Шакарима, г. Семей;

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, г. Алматы

Поступила 3.01.08г.