

А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА, А.С. АУЕЗХАНОВА,
К.С. СЕЙТКАЛИЕВА, Б.Н. КАСЫМХАНОВ,

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИСАХАРИДАМИ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ

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

В работе рассмотрены катализитические свойства нанесенных на оксид цинка наночастиц палладия, стабилизированных полисахаридами (ПС). Содержание палладия в образцах варьировалось от 0,1 до 1,0%. Оптимальную активность, селективность и стабильность в процессе гидрогенизации сложного ацетиленового спирта – 3,7,11,15-тетраметилдодекин-1-ола-3 до олефинового производного показал 0,5% Pd-ПС/ZnO катализатор. Методом электронной микроскопии показаны изменения поверхности образцов катализаторов при многократном проведении реакции гидрогенизации.

Селективное гидрирование сложных ацетиленовых спиртов применяется для получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ различного действия [1,2]. Эти процессы обычно осуществляются в жестких условиях, с достаточно низким выходом целевых продуктов – олефиновых спиртов. В связи с этим создание эффективных, высокоселективных и стабильных гетерогенных катализаторов гидрирования в мягких условиях является важной практической задачей.

В последнее десятилетие наблюдается существенный прогресс в направлении создания модельных катализаторов с заранее заданными свойствами (наноразмерными частицами активной фазы определенной формы и структуры) [3]. Особенностью таких частиц является их чувствительность к наличию примесей, а также к повышению концентрации и температуры; под влиянием любого из этих факторов наночастицы необратимо связываются друг с другом [4]. Низкая стабильность из-за высокой реакционной способности и стремление к агломерации является одним из препятствий к широкому применению наночастиц в катализе. Пассивация наночастиц с сохранением высокой активности катализатора решается путем стабилизации металла на определенных стадиях приготовления катализитической системы. В качестве стабилизаторов используют как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные органические соединения. Изучение катализитических свойств наноразмерных частиц благородных металлов, стабилизированных вnanoструктурированной матрице полимера, показало перспективность применения этих систем в реакциях селективного гидрирования [3-9].

Экспериментальная часть

Палладийсодержащие комплексы Pd(II) готовились методом адсорбции водного раствора соли палладия ($PdCl_2$) на полимермодифицированную поверхность оксида цинка при комнатной температуре и постоянном перемешивании по разработанной ранее методике [10, 11]. В качестве полимеров-модификаторов были использованы пектин (пектовая кислота ПК) и геллан (Γ), формулы которых представлены на рисунке 1.

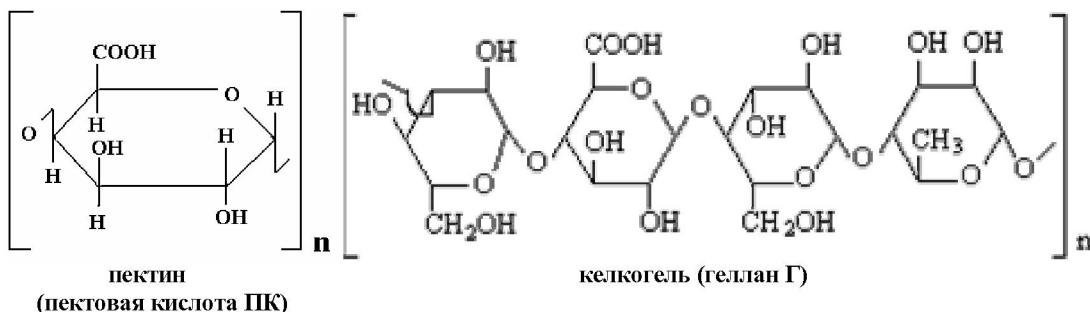


Рис. 1. Формулы полимеров – модификаторов

Количество палладия в катализаторах варьировалось от 0,1 до 1,0%. Разработанные катализитические системы тестировались в гидрировании 3,7,11,15-тетраметилдодекин-1-ола-3 (ацетиленового спирта C_{20}) в мягких условиях при атмосферном давлении водорода и температуре 40°C . Гидрирование ацетиленовых спиртов проводили на установке для жидкофазного гидрирования при атмосферном давлении водорода. Навеску катализатора (0,05г) помещали в реактор «утку», вносили 25 мл растворителя (этанол), промывали систему водородом (1литр), затем катализатор при встряхивании насыщали водородом в течение получаса и вводили гидрируемое вещество (ацетиленовый спирт C_{20}). Определение скорости реакции осуществляли волюметрическим методом по поглощении водорода. Анализ ацетиленового спирта C_{20} и продуктов его гидрирования проводили по методике на газожидкостном хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали универсальную капиллярную колонку для органических соединений из меди длиной 50 м и внутренним диаметром 0,20мм. Температура термостата 90°C , испарительной камеры – 180°C , газ-носитель – гелий. Величина вводимой пробы – 0,2 мкл.

Результаты и их обсуждение

Процесс гидрирования C_{20} ацетиленового спирта на 1%Pd-ПК/ZnO катализаторе протекает с высокими скоростями и достаточно высокой стабильностью (табл. 1). Однако селективность процесса по олефиновому спирту достаточно низкая (49,9%), т.е. 3,7,11,15-тетраметилгексадецен-1-ола-3 без десорбции в реакционную среду из-за диффузионных ограничений полимерной сеткой восстанавливается до 3,7,11,15-тетраметилгексадеканола-3.

Уменьшение содержания металла в катализаторах с 1,0 до 0,1 приводит к значительному снижению скорости реакции, но селективность процесса проходит через максимум, приходящийся на 0,5%-ный катализатор (табл. 1).

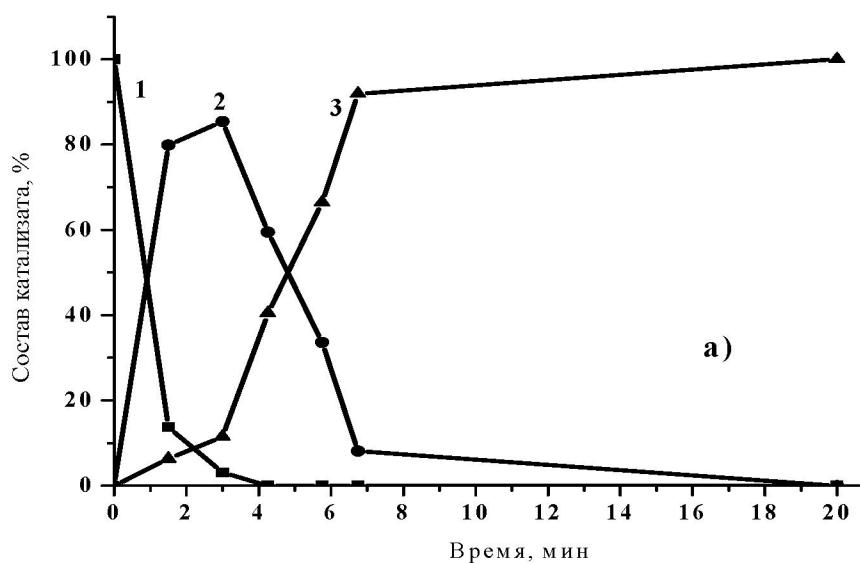
По данным хроматографического анализа уже через 4 минуты после начала реакции весь ацетиленовый спирт восстановился до олефинового (рис. 2), содержание предельного спирта к моменту максимального образования алканола не превышает 10-12%.

Таблица 1. Гидрирование C_{20} ацетиленового спирта (0,75 мл) в присутствии Pd-ПК/ZnO и Pd-Г/ZnO катализаторов

% содержание палладия	$\text{W} \cdot 10^2$, моль/с	S, %	TON
Pd-ПК/ZnO			
0,1	0,8	66,1	-
0,3	1,7	58,3	550
0,5	6,6	85,4	33000
1,0	14,8	49,9	10000
Pd-Геллан/ZnO			
0,5	4,7	96,2	27000
Примечание – катализатор-0,05г; растворитель этанол-25мл; Т- 40°C ; Р-1атм			

После заметного снижения скорости реакции (после введения 39 порции алкинола) катализатор извлекался из реактора и промывался водой, после чего скорость процесса значительно возрастила (с $5,2 \cdot 10^{-2}$ моль/с до $15,1 \cdot 10^{-2}$ моль/с). Аналогичная процедура осуществлялась и после гидрирования 57 и 64 порции C_{20} . Количество катализитических циклов на 1 атом палладия (TON) на данном катализаторе достигает 33000 (табл. 1). Всего на 0,05 г 0,5%Pd-ПК/ZnO катализатора прогидрировано 64 порций, что составляет 48 мл субстрата на навеске катализатора 0,05 г.

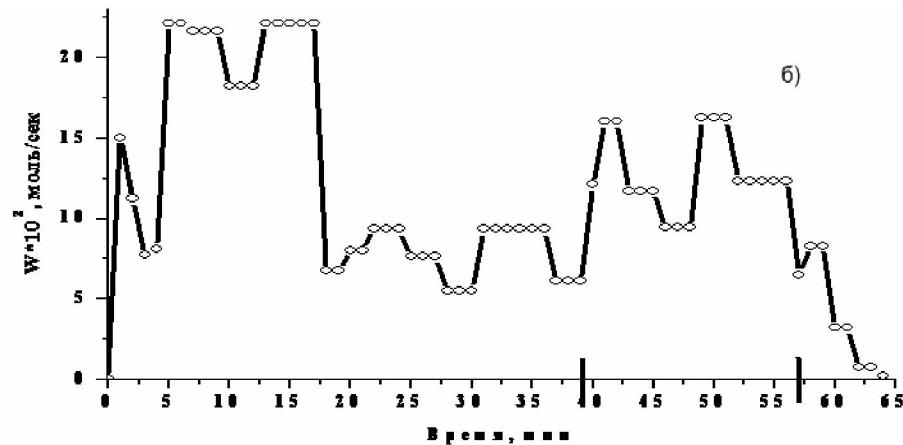
Геллановый комплекс палладия, нанесенный на оксид цинка содержание Pd 0,5%, активнее и селективнее пектинового (табл.1). Данный катализатор также показал высокую стабильность (TON= 27 000).



Условия опыта: катализатор-0,05г; растворитель этанол-25мл; T-40°C; P-1атм, 1 порция субстрата – 0,75 мл

Рис. 2. Диаграмма состава реакционной смеси гидрирования C_{20} ацетиленового спирта в присутствии 0,5%Pd-ПК/ZnO

Данный катализатор показал и наивысшую стабильность при многократном использовании в процессе гидрирования последовательных порций ацетиленового спирта C_{20} (рис. 3).



Условия опыта: катализатор-0,05г; растворитель этанол-25мл; T-40°C; P-1атм

Рис. 3. Скорость гидрирования последовательных порций ацетиленового спирта C_{20} в присутствии 0,5%Pd-ПК/ZnO катализатора

Исследования 0,5%Pd-ПК/ZnO системы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что в исходной системе палладий встраивается в объемную полимерную матрицу, закрепленную на носителе в виде равномерно распределенных частиц металла с размерами 1-2 нм (рис. 4, а). На микрофотографиях образцов, снятых после гидрирования 39 и 57 порций, заметно изменение текстуры активных центров ПМК – происходит набухание полимерной матрицы, которая остается закрепленной на поверхности оксида цинка.

По данным микродифракции, в этих образованиях обнаружен палладий в виде PdH, что дает возможность предполагать, что процесс на таких катализаторах осуществляется по обычному механизму гидрогенизации на полимерметаллических катализаторах [12].

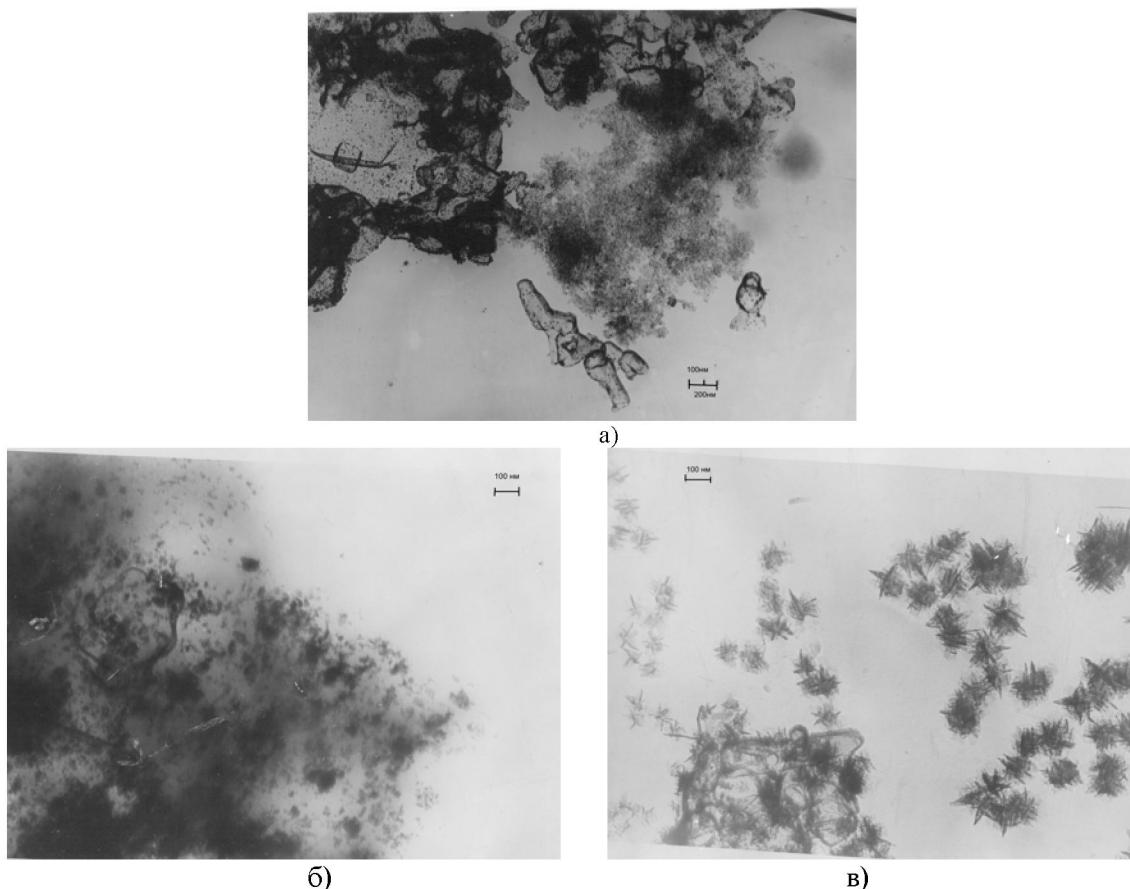


Рис. 4. Микрофотографии (ПЭМ) Pd-Г/ZnO катализатора: а – исходный; б – после гидрирования 57 порций; в – после гидрирования 64 порции

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) обнаружено значительное изменение структуры поверхностных металл-полимерных образований после гидрирования. Так, в исходном катализаторе (рис. 4,а) полимер-металлические комплексы формируют объемные шарообразные структуры, внутри которых (данные ТЭМ) находятся наночастицы металла. После многократного использования катализатора наблюдается значительное уменьшение размеров таких образований и их сжатие, что, по нашему мнению, обусловлено изменением реакционной среды – накоплением в реакторе олефинового спирта сложного строения, в котором резко снижается набухаемость гидрофильного пектина.

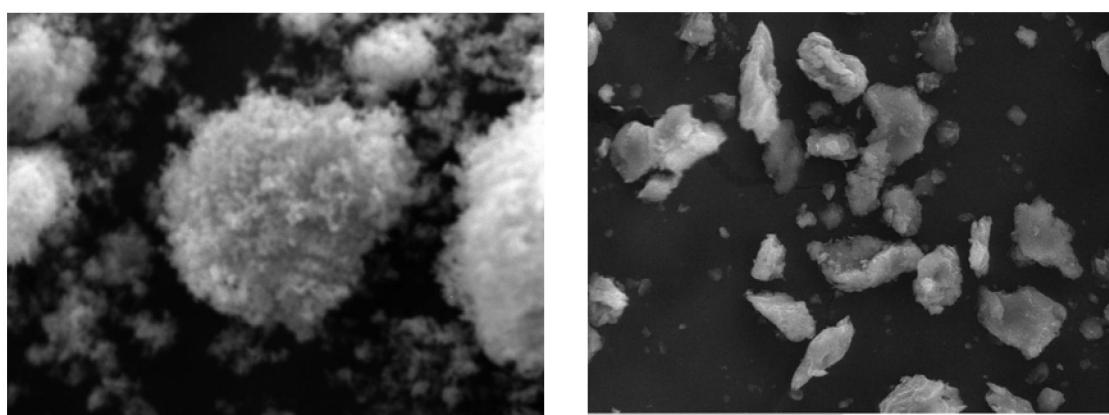


Рис.5. Микрофотографии (СЭМ) Pd-ПК/ZnO катализатора, а – исходный; б – после гидрирования 64 порций С₂₀

Таким образом, модифицирование классических нанесенных катализаторов полисахаридами приводит к формированию систем с равномерно распределенными в полимерной матрице наночастиц металлов, в частности, палладия. Закрепление на оксид цинка происходит за счет кооперативных взаимодействий оксигрупп геллана и пектина с поверхностью носителя, а также с ионами палладия. В процессе гидрирования последний восстанавливается до нульвалентного состояния [12]. Полученные катализаторы проявляют высокую активность, селективность и стабильность в процессе гидрогенизации сложного алкинола – 3,7,11,15- тетраметилдодецин-1-ола-3 в соответствующий алкенол, который используется в тонком органическом синтезе для производства биологически активных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сульман Э.М., Попов О.С., Самохвалов Г.И. Некоторые методы селективного получения полу продуктов синтеза витаминов и гормональных препаратов // Катализ и катал. процессы производства химико-фармокологических препаратов.-1985.-Т.2.- С.93-96.
2. Жаксибаев М.Ж., Жармагамбетова А.К., Пак А.М. Селективное и стереоселективное гидрирование ацетиленовых производных на медных и палладиевых нанесенных катализаторах. – Алматы, 2008. – 256с.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - Москва: Химия, 2000. – 672 с.
4. Li Y., Hong X. M., Collard D. M., El-Sayed M. A. Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution // Org. Lett. – 2000. – Vol. 2, № 15. – P. 2385.
5. Somorjai G. A., Contreras A. M., Montano M., Rioux Robert M. Clusters, surfaces, and catalysis // PNAS Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2006. – Vol. 103, № 28. – P. 10577-10583.
6. Hoefelmeyer J. D., Niesz K., Somorjai G. A., Don Tilley T. Radial Anisotropic Growth of Rhodium Nanoparticles // Nano Lett. – 2005. – Vol. 5, № 3. – P. 435–438.
7. Rioux R. M., Song H., Hoefelmeyer J. D., Yang P., Somorjai G. A. High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109, № 6. – P. 2192–2202.
8. Голубева Н.Д., Дюсеналин Б.К., Селенова Б.С., Помогайло А.Д., Жармагамбетова А.К., Джардымалиева Г.И. Гибридные полимер-иммобилизованные наночастицы Pd: получение и каталитические свойства //Кинетика и катализ.-2011.-Т.52, №2, 250-259.
9. Жармагамбетова А.К. Катализаторы гидрогенизации на основе наночастиц металлов, протектированных полимерами. Глава 5 в Кн. «Полимер-протектированные наночастицы металлов». – Алматы, 2010. – С. 231-268.
10. Патент РК № 10073, (15.02.06). Катализатор для гидрирования 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 и способ его получения / Жармагамбетова А.К. Курманбаева И.А., Селенова Б.С.
11. Патент РК № 12356 (15.02.06) Катализатор для гидрирования ацетиленового спирта C₁₅ и способ его получения / Жармагамбетова А.К. Курманбаева И.А
12. Zharmagambetova A., Mukhamedzhanova S., Selenova B and etc. 2- Propen –1 –ol hydrogenation and isomerization on polymer-palladium complexes : effect of polymer matrix // Journal of Mol. Catal. - 2001.-Vol.177, №.1. -P. 165 –170.

REFERENCES

1. Sulman E.M., Popov O.S., Samohvalov G.I. Katalis and katal. Proc. Proizvodstva himiko-farmokologicheskikh preparatov.1985.2.93-96 (in Russ).
2. Zhaksibaev M.Zh., Zharmagambetova A.K., Pak A.M. Almaty.256 (in Russ).
3. Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. 2000. 672 (in Russ).
4. Li Y., Hong X. M., Collard D. M., El-Sayed M. A. Org. Lett. 2000. 2,15. 2385.
5. Somorjai G. A., Contreras A. M., Montano M., Rioux Robert M. PNAS Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2006. 103, 28.10577-10583.
6. Hoefelmeyer J. D., Niesz K., Somorjai G. A., Don Tilley T. Nano Lett. 2005. 5, 3. 435–438.
7. Rioux R. M., Song H., Hoefelmeyer J. D., Yang P., Somorjai G. A. J. Phys. Chem. B.2005. 109, 6. 2192–2202.
8. Golubeva N.D., Dyusenalin B.K., Selenova B.S., Pomogailo A.D., Zharmagambetova A.K., Dzhardimalieva G.I. Kinetika i kataliz.2011.52,2. 250-259.
9. Zharmagambetova A.K.Almati.2010. 231-268.
10. Zharmagambetova A.K., Kurmanbaeva I.A., Selenova B.S Patent RK10073,15.02.06.
11. Zharmagambetova A.K., Kurmanbaeva I.A. Patent RK12356,15.02.06.
12. Zharmagambetova A., Mukhamedzhanova S., Selenova B and etc. Journal of Mol. Catal. 2001.177, 1.165 –170.

Жармагамбетова А.К., Ә.С. Әуезханова, К.С. Сейітқалиева, Б.Н. Қасымханов,

**ГИДРОЛЕУДІН ПОЛИСАХАРИДТЕРМЕН ТҮРАКТАНДЫРЫЛҒАН
НАНОӨЛШЕМДІ ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ**

«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

Полисахаридтермен (ПС) тұрактандырылған цинк тотығына бекітілген палладий нанобөлшек-терінің каталитикалық қасиеттері қарастырылған. Үлгілердің құрамында палладийдің мөлшері 0,1-ден 1,0 дейін өзгертілді. Қурделі ацетилен спиртті – 3,7,11,15-тетраметилдодецин-1-олді-3 олефин туындыларына дейін гидрогендеу үдерісінде онтайлы белсенділікті, селективтілікті және тұрактылықты 0,5% Pd-ПС/ZnO катализатор көрсетті. Электронды микроскоп әдісі арқылы гидрогендеу реакцияны көп рет жүргізгенде катализаторлардың өзгерістері анықталды.

Zharmagambetova A. Auyezkhanova A., Seitkalyeva K., Kasymhanov B.

**NANOSIZED PALLADIUM CATALYSTS STABILIZED WITH
POLYSACCHARIDES FOR HYDROGENATION**

JSC " D. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, ", Almaty

Catalytic properties of polysaccharides stabilized palladium nanoparticles supported on ZnO have been studied.. Palladium content in the samples ranged from 0.1 to 1.0%. Optimum activity, selectivity and stability in the hydrogenation of complex acetylene alcohol (3,7,11,15-tetramethylododecine-1-ol-3 to the olefin derivative was achieved on 0.5% Pd-PS/ZnO catalysts. Electron microscopy shows the changes of catalysts' surface during their multiple using in the hydrogenation reaction.