

УДК 541.128.13;547.458.88;546.562

А.К.ЖАРМАГАМБЕТОВА, А. Т. ЗАМАНБЕКОВА, Б. К. ДЮСЕНАЛИН

ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-ПАЛЛАДИЕВЫЕ НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА

Рассмотрено влияние полиэтиленгликоля (ПЭГ) на формирование 1% Pd-ПЭГ/ZnO катализаторов гидрирования сложных ацетиленовых соединений. Показано, что при использовании в приготовлении катализаторов ПЭГ более высокой молекулярной массы образуются менее активные каталитические системы, на которых значительно возрастает время достижения максимальных скоростей гидрирования. По данным электронной микроскопии на оксиде цинка образуются сферические наночастицы палладия, размеры которых зависят от молекулярной массы ПЭГ, используемого в качестве модификатора поверхности носителя.

Наночастицы металлов в полимерах, способы их получения, свойства и характеристики в настоящее время интенсивно исследуются в связи с развитием нанотехнологий, материаловедения и широкими перспективами их использования в различных областях техники [1]. Одно из самых перспективных применений наночастиц связано с катализом, так как у таких частиц отношение поверхности к их объему во много раз больше, чем у объемной фазы, поэтому число активных центров в них значительно возрастает, что приводит к ускорению реакций, протекающих на поверхности [2]. Кроме того, многие свойства наночастиц зависят от их размера, поэтому изменения размера, можно управлять активностью и селективностью катализатора.

Существует большое количество методов получения нанокатализаторов: полимеризация различных металлсодержащих мономерных систем, обработка полимерных пленок парами металлов, стабилизация ионов металлов растворимыми полимерами и др. [3]. Достижением последнего десятилетия XX века в области применения комплексов металлов платиновой группы, закрепленных на иониты, является разработка и внедрение промышленных технологий получения ценных органических соединений на родиевых и палладиевых полимерметаллических катализаторах [4, 5].

Вместе с тем металлполимерные катализаторы обладают рядом недостатков, основным из которых является затрудненный перенос субстратов к активным центрам, находящимся внутри полимерной матрицы.

Для преодоления этих проблем предлагается нанесение металлорганических прекурсоров,

в том числе полимерметаллических комплексов (ПМК) на неорганические подложки, что может приводить к их равномерному распределению по поверхности носителя и уменьшению диффузионного фактора.

Молекулярная масса является универсальной характеристикой макромолекул. Поэтому представляет интерес изучение влияния молекулярной массы на свойства формирующихся нанесенных палладиевых катализаторов.

Катализаторы готовились по разработанной ранее методике [6] последовательным нанесением на оксид цинка полиэтиленгликоля (ПЭГ), а затем хлорида палладия, стабилизированного соляной кислотой. При этом варировалась молекулярная масса ПЭГ от 1000 до 40 000. Полученные катализаторы исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии, а также в реакции гидрогенизации 3,7,11-триметилдодецин-1-ола (C_{15}) и 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 (C_{20}).

В табл. 1 приведены результаты гидрирования C_{15} на 1% Pd-ПЭГ/ZnO, приготовленных с использованием ПЭГ различной молекулярной массы.

Таблица 1. Зависимость скорости гидрирования ацетиленового спирта C_{15} от молекулярного веса полиэтиленгликоля в 1% Pd-ПЭГ/ZnO катализаторе (навеска 0,05 г) в этаноле (25 мл)
при $T = 50^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм.}$

Молекулярный вес ПЭГ	$W \cdot 10^{-4}$, моль/л·с	TON
1000	9,0	6600
6000	6,6	7100
15000	6,2	3800
20000	0,3	950
40000	0,3	950

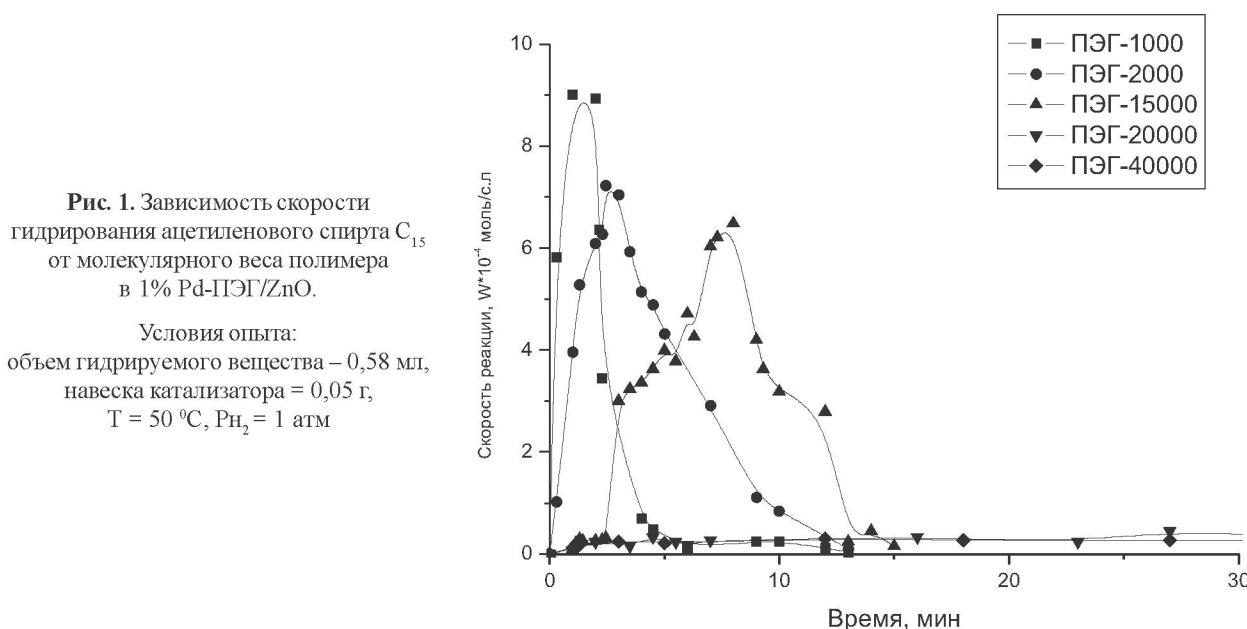


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования ацетиленового спирта C_{15} от молекулярного веса полимера в 1% Pd-ПЭГ/ZnO.

Условия опыта:
объем гидрируемого вещества – 0,58 мл,
навеска катализатора = 0,05 г,
 $T = 50^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм

С увеличением М.м. скорость реакции снижается, особенно резко при переходе от ПЭГ 15 000 до ПЭГ 20000. Максимальную активность проявляет катализатор, модифицированный ПЭГ-1000. Чем выше молекулярная масса полимера, тем меньше скорость реакции и дольше время разработки катализатора (рис. 1).

Так, максимальная скорость гидрирования на 1%Pd-ПЭГ1000/ZnO достигается на второй минуте и составляет $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, тогда как на катализаторе, модифицированном ПЭГ15000 – на восьмой минуте она снижается до $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. Катализаторы, обработанные ПЭГ-20 000 и 40 000 – неактивны.

Аналогичная зависимость получена и при гидрировании C_{20} ацетиленового спирта (табл. 2).

Таблица 2. Сравнение катализитических свойств 1%Pd-ПЭГ/ZnO катализаторов, приготовленных с ПЭГ различной молекулярной массой в гидрировании C_{20} ацетиленового спирта

Условия опыта: объем гидрируемого вещества – 0,75 мл, навеска катализатора = 0,05 г, $T = 40^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм

№	Молекулярный вес	Скорость, $\text{W} \cdot 10^{-4}$ моль/с·л	TON
1	1000	15,2	8900
2	6000	18,8	12000
3	15000	15,9	14250
4	20000	10,7	15400
5	40000	8,8	10200

Характерной особенностью полимерметаллических катализаторов является их высокая стабильность при многократном использовании (TON – количество каталитических циклов на 1 атом металла) [2]. Исследованные в работе однопроцентные палладиевые катализаторы, нанесенные на оксид цинка, модифицированный ПЭГ обладают высокой стабильностью (от 950 до 15400 в зависимости от гидрируемого соединения и молекулярной массы полиэтиленгликоля). Это объясняется стабилизирующим действием полимера.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) 1%Pd/ZnO (без обработки полимерами) характеризуется наличием крупных частиц палладия с размерами от 50 до 200 нм (рис. 2).

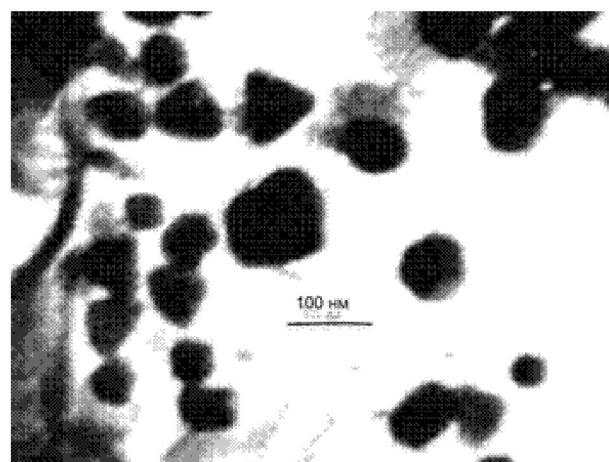


Рис. 2. Микрофотография (ПЭМ) 1%Pd/ZnO катализатора

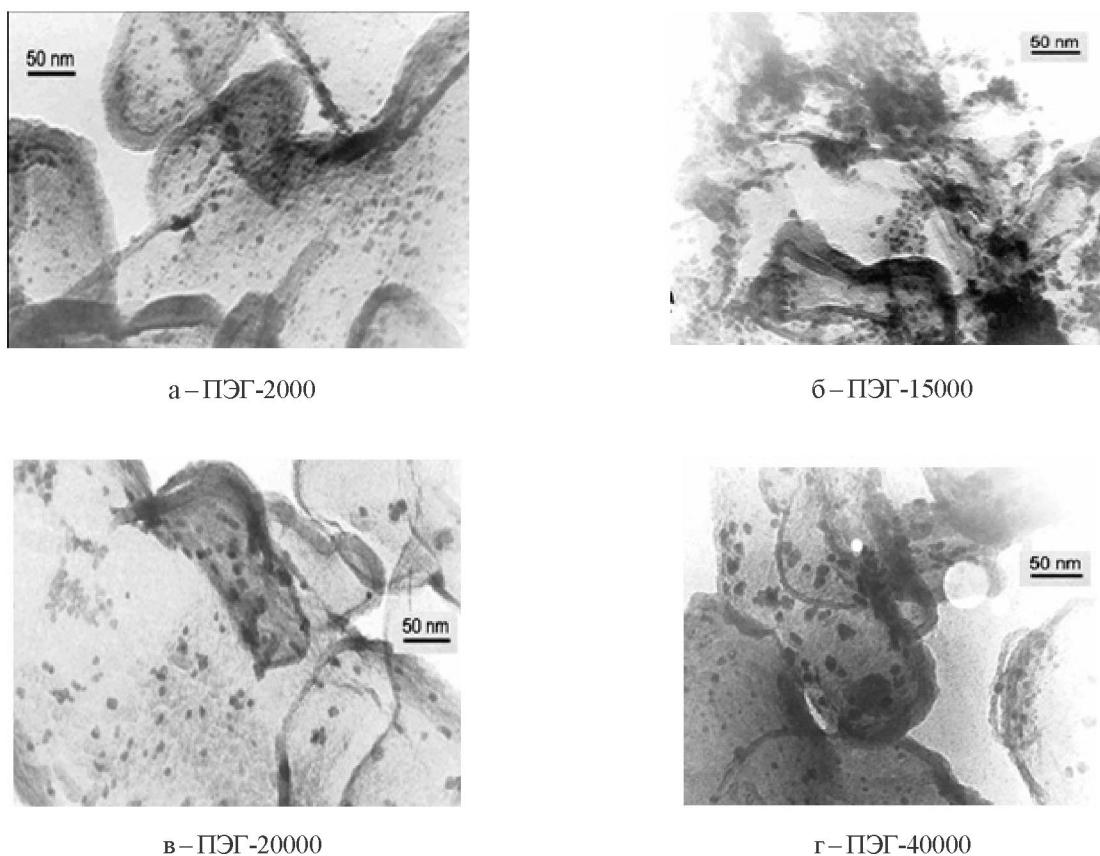
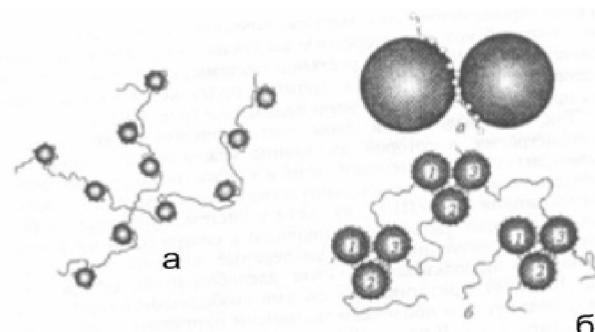


Рис. 3. Микрофотография (ПЭМ) 1%Pd-ПЭГ/ZnO катализатора, модифицированного полиэтиленгликолем различной молекулярной массы

При нанесении палладия на оксид цинка предварительно обработанный ПЭГ формируются монодисперсные частицы палладия, внедренные в полимерную матрицу (рис. 3).

Следует отметить, что с увеличением молекулярной массы ПЭГ увеличиваются размеры частиц палладия на поверхности оксида цинка (рис. 3, а-г). Однако при более внимательном рассмотрении можно заметить, что во всех случаях формируются одинаковые сферические частицы с размерами 6–8 нм, которые в случае использования ПЭГ-20000–40000 группируются в более крупные агломераты (рис. 3, в, г). В работе [1] отмечается, что в системе с избыточным по отношению к наночастицам содержанием полимера, имеющего несколько адсорбционных центров, возможно связывание полимерной цепью более одной частицы, что приводит к формированию структур типа «ожерелья» (а), которые в свою очередь формируют пространственный адсорбированный поликомплекс, типа сетки («паутины») (б):



Вероятно, в случае модификации оксида цинка ПЭГ большей молекулярной массы (20 000 – 40 000), на поверхности образуются структуры типа «паутин» за счет связывания полимерными цепями двух-трех наночастиц палладия. Вероятно, при гидрировании сложных ацетиленовых соединений доступ к таким агломератам затруднен, диффузионный фактор становится доминирующим, что приводит к заметному снижению активности 1%Pd-ПЭГ/ZnO катализаторов.

Таким образом, показано, что при нанесении палладия на оксид цинка, обработанного полиэтиленгликолем формируются сферические наночастицы металла. Полученные катализаторы проявляют высокую активность и стабильность при гидрировании сложных ацетиленовых соединений (3,7,11-тритиометилдодекин-1-ол, 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ол-3), полу гидрированные формы которых являются ценными производными для получения различных биологически активных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Фонд науки» (грант по итогам конкурса «Шарықтау»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Semagina N., Kiwi-Minsker L. Palladium Nanohexagons and Nanospheres in Selective Alkyne Hydrogenation // Catal. Lett. 2009. V. 127. P. 334-338.
3. Помогайло А.Д. Катализ гетерогенизированными металlopолимерными комплексами: достижения и перспективы // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 1. С. 67-114.
4. Corain B., Zecca M., Jerabek K. Catalysis and polymer networks – the role of morphology and molecular accessibility // J. Molec. Cat. A: Chem. 2001. V. 177. P. 3-20.
5. Sherrington D.C. Chemistry of Waste Minimization. Ed. Clark J. H. London: Blackie, 1995. P. 144-200.
6. Патент РК №11176. Способ приготовления катали-

затора с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования непредельных соединений // Жармагамбетова А.К., Мухамеджанова С.Г., Селенова Б.С., Курманбаева И.А., Комашко Л.В. Опубл. 12.12.2005.

Резюме

Құрделі ацетилен қосылыстарының гидрлеуінің 1% Pd-ПЭГ/Zn катализаторларының түзілуіне полиэтиленгликольдің (ПЭГ) әсері қарастырылған. Катализаторларды дайында барысында молекулалық массасы жоғары ПЭГ қолданғанда белсенділігі төмен катализикалық жүйелер түзіледі. Бұл жүйелер гидрлеудің максималды жылдамдығының жету уақытының жоғарлауына әсер етеді. Электрондық микроскопия мәліметтері бойынша мырыш тотығында палладийдің сфералық нанобөлшектері түзіледі, олардың мөлшері тасымалдағыш бетінде модификатор ретінде қоланылатын ПЭГ-дің молекулалық массасына тәуелді болады.

Summary

The influence of polyethylene glycol (PEG) on the formation of 1% Pd-PEG/ZnO catalysts for hydrogenation of complex acetylene compounds has been studied in this paper. It is shown that less active catalysts are formed when PEG of higher molecular weight are used for catalysts preparation. The maximum reaction rate on these catalysts is reached in a longer period of time. According to electron microscopy data, palladium spherical nanoparticles are formed on zinc oxide pretreated with PEG. The sizes of particles depend on the PEG molecular weight.

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

Поступила