

УДК 665.658.26

НАНОЧАСТИЦЫ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ

© 2016 г. М. П. Бороноев, Е. С. Субботина, А. А. Курмаева, Ю. С. Кардашева, А. Л. Максимов, Э. А. Караханов

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
E-mail: kar@petrol.chem.msu.ru

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
E-mail: max@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 27.08.2015 г.

Получены полимерные мезопористые носители, модифицированные сульфогруппами и РРІ-дендримерами. На их основе были синтезированы катализаторы, содержащие наночастицы палладия и платины. Полученные катализаторы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Показано, что способ нанесения металла влияет на морфологию получаемого катализатора. Каталитическая активность была исследована на примере гидрирования фенилацетилена при температуре 80°С и давлении 1.0 МПа и нафталина при температуре 400°С и давлении 5.0 МПа.

Ключевые слова: мезопористые полимеры, наночастицы, каталитическое гидрирование.

DOI: 10.7868/S0028242116020052

Использование полимерных носителей с регулярной структурой для создания металлсодержащих катализаторов различных нефтехимических процессов — одна из наиболее быстро развивающихся областей катализа [1–3]. Полученные при нанесении металлов композиты содержат частицы активного компонента с узким распределением пор по размерам и могут быть использованы для создания суспензионных каталитических систем, в том числе и в качестве предшественников каталитически активных наночастиц. Одни из таких носителей — мезопористые фенолформальдегидные полимеры (с размером пор в диапазоне 2–50 нм), сочетающие в себе качества как неорганических мезопористых материалов (МСМ-41 [4, 5], SBA-15 [6]), так и гидрофобных органических носителей (С_{акт}, полистирол) [7, 8]. Ранее нами было показано, что наночастицы Pd, нанесенные на мезопористые фенолформальдегидные полимеры, активны в гидрировании алкинов и диенов [9]. Однако в полученных катализаторах распределение наночастиц неравномерно и по размерам относительно широко, что связано с отсутствием закрепления ионов металла внутри пор носителя.

Иммобилизация ионов металла может быть осуществлена путем модификации поверхности полимерной матрицы различными функциональными группами (NH₂, SO₃H, PPh₂) [10–12]. На-

личие таких групп позволяет дополнительно иммобилизовать ионы металлов, стабилизировать наночастицы и обеспечить их регулярное включение внутрь порового пространства. Кроме того, указанные группы выступают в качестве модификаторов поверхности наночастиц переходных металлов, в частности платины и палладия, и могут существенно влиять на активность и селективность катализатора [13–17].

Одними из возможных лигандов для закрепления на поверхности носителя являются дендримеры — сферически симметричные макромолекулы, обладающие разветвленной регулярной структурой. Использование дендримеров позволяет эффективно удерживать наночастицы металла в порах носителя за счет большого количества функциональных групп, что предотвращает вымывание металла в ходе реакции и, как следствие, позволяет использовать катализатор повторно [18–27].

Другой возможный способ закрепления частиц по поверхности носителя — модификация исходной полимерной матрицы отрицательно заряженными сульфогруппами (–SO₃[–]). Взаимодействие катиона металла и сульфогруппы носителя призвано обеспечить закрепление в порах носителя ионов металлов и формирующихся из них наночастиц [28].

В данной работе был синтезирован ряд мезопористых фенолформальдегидных полимеров, модифицированных полипропиленимиными дендримерами 3-го поколения и сульфогруппами. Модифицированные полимеры впоследствии были использованы в качестве носителей для синтеза палладиевых и платиновых катализаторов гидрирования фенилацетилена и как предшественники катализатора гидрирования нафталина в жестких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные реагенты. В качестве реагентов были использованы: фенилацетилен (Aldrich, 98%), нафталин (Реахим, чда), 1,4-диаминобутан (Farak), акрилонитрил (Acros Organics, 99+%), триблоксополимер плуроник F127 ($M_n = 12600$, EO₁₀₆-PO₇₀-EO₁₀₆, Aldrich), фенол (Реахим, ч), формальдегид (37%-ный водный раствор, Sigma-Aldrich), гидроксид натрия (Иреа 2000, хч), соляная кислота (Иреа 2000, хч), хлорметилметиловый эфир (Sigma-Aldrich, Technical Grade), хлорид алюминия (Sigma-Aldrich, 99+%), хлорсульфоновая кислота (Fluka, $\geq 98\%$). Растворители – метанол (Acros Organics, 99+%), этанол (Иреа 2000, чда), хлороформ (Ecos-1, Purum); диметилформамид (Химмед, хч). Растворители очищали перегонкой над молекулярными ситами 4Å. Дендример DAB(NH₂)₁₆ был синтезирован в лаборатории по методике, опубликованной ранее [29].

В качестве источников металла для синтеза Pd-катализаторов использовали ацетат палладия(II) (Aldrich, 99.9%), а для синтеза Pt-катализаторов – хлорид тетраамминплатины(II), который получали по методике [30] из H₂[PtCl₆] · 6H₂O.

Приборы и методы. Низкотемпературная адсорбция азота. Изотермы адсорбции/десорбции азота снимали при температуре 77К с помощью прибора Gemini VII 2390. Перед измерениями образцы были дегазированы при 130°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) был использован метод Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ) на основе адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений (P/P_0) 0.04–0.20. Объем и распределение пор по размерам были определены, исходя из адсорбционной ветви изотерм с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда (ВЖН). Суммарный объем пор (V_T) был определен, исходя из количества адсорбированного азота при $P/P_0 = 0.995$.

Просвечивающая электронная микроскопия. Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был выполнен при помощи микроскопа LEO912 AB OMEGA. Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц производили с помощью программы ImageJ.

Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Исследования этим методом проводили при помощи электронного прибора Kratos Axis Ultra DLD. Для возбуждения фотоэлектронов было использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода (AlK $\alpha = 1486.6$ эВ). Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи 284.8 эВ. Энергия пропускания энергоанализатора – 160 эВ (обзорный спектр), 40 эВ (отдельные линии).

Твердотельная ЯМР-спектроскопия. Анализ методом твердотельной ЯМР спектроскопии (CPMAS) на ядрах ¹³C проводили на приборе Varian NMR Systems при рабочей частоте 125 МГц в импульсном режиме при частоте вращения равной 10 кГц.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Количественное определение палладия и платины в образцах было выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с помощью прибора IRIS Interpid II XPL (Thermo Electron Corp., USA) с радиальным и аксиальным наблюдением при длинах волн 310 и 95.5 нм.

Газо-жидкостная хроматография. Для анализа субстратов и продуктов реакции использовали газовый хроматограф ChromPack CP9001 с ПИД, капиллярной колонкой 30 м, внутренним диаметром 0.2 мм и привитой неподвижной фазой SE-30.

Синтез носителей на основе мезопористых фенолформальдегидных полимеров. Синтез мезопористого фенолформальдегидного полимера MPF. Мезопористые фенолформальдегидные полимеры были синтезированы согласно методике, описанной ранее [31]. Резол PF – низкомолекулярная растворимая фенольная смола, был получен в ходе реакции полимеризации фенола и формальдегида в присутствии основания. Мольное соотношение фенол/формальдегид/NaOH составило 1 : 2 : 0.1.

В типичной методике 6.0 г фенола (0.064 моль) в стеклянном реакторе с магнитной мешалкой и обратным холодильником плавляли при 40–42°C. Затем при перемешивании добавляли 1.28 г 20%-ого водного раствора NaOH (0.0064 моль) в течение 10 мин. К полученной реакционной смеси при 50°C по каплям прибавляли 10.39 г 37%-ого водного раствора формальдегида (0.128 моль), реакцию вели 60 мин. при 70–75°C и перемешивании, а затем охлаждали до комнатной температуры. pH реакционной смеси доводили до значения ~7.0, используя 0.6 М раствор HCl. Воду удаляли с помощью вакуумного роторного испарителя при 50°C. Конечный продукт растворяли в этаноле (20%-ный этанольный раствор бурого цвета), после чего выпавший осадок хлорида натрия отделяли фильтрованием.

Образцы MPF-1 и MPF-2 синтезировали с применением методики самостоятельной сборки, индуцированной испарением растворителя (EISA). В качестве углеродного прекурсора выступал резол PF; в качестве темплата — блок-сополимер пльороник F127 ($M_w \sim 12600$). Мольное соотношение фенол/формальдегид для всех образцов составляло 1 : 2, соотношение фенол/темплат (F127) 1 : 0.013. В типичной методике в круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 10.0 г F127 (7.94×10^{-4} моль) и растворяли при перемешивании в 130 мл этанола при комнатной температуре. Затем добавляли 46 г резольного прекурсора PF, содержащего 5.7 г фенола (0.061 моль) и 3.7 г формальдегида (0.122 моль). В ходе перемешивания в течение 10 мин был получен гомогенный раствор, который затем переливали в чашку Петри. Этанол, содержащийся в реакционной смеси, испаряли в течение 5–8 ч при комнатной температуре, после чего чашку Петри помещали в сушильный шкаф и выдерживали при 100°C в течение 24 ч. Продукт, представлявший собой полупрозрачную пленку бурого цвета, перетирали в порошок.

Удаление темплата производили путем отжига образца в муфельной печи при температуре 350°C в течение 150 мин в инертной атмосфере аргона. Скорость нагрева 1°C/мин, объемная скорость потока 90 мл/мин. Полученный продукт представлял собой черный порошок. Выходы образцов MPF-1 и MPF-2 составили 6.5 г и 6.1 г соответственно. ^{13}C ЯМР (σ , м.д.) образца 1: 29 (CH_2), 132 (CH_{Ar}), 153 (C_{ArOH}). ^{13}C ЯМР (σ , м.д.) образца 2: 27 (CH_2), 128.5 (CH_{Ar}), 154.5 (C_{ArOH}).

Синтез хлорметилированного мезопористого фенолформальдегидного полимера MPF-CH₂Cl-(1). Модификацию хлорметиловыми группами проводили по методике, описанной ранее [11]. В круглодонную колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником помещали 2.0 г мезопористого полимера MPF-1 и 20 мл хлорметилметилового эфира (0.26 ммоль). К полученной суспензии добавляли 8.0 г AlCl_3 (1.5×10^{-3} моль), после чего вели реакцию при перемешивании в течение 10 ч. По окончании реакции суспензию отделяли фильтрованием, оставшийся черный осадок промывали 3 раза водой и 3 раза ацетоном. Полученный модифицированный полимер MPF-CH₂Cl представлял собой черный порошок. Выход продукта составил 2.2 г. ^{13}C ЯМР (σ , м.д.): 27 (CH_2), 128.5 (CH_{Ar}), 154.5 (C_{ArOH}).

Синтез сульфированного мезопористого фенолформальдегидного полимера MPF-SO₃H. В типичной методике порошок мезопористого фенолформальдегидного полимера помещали в трехгорлую колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником, диспергировали в безводном

CH_2Cl_2 и затем по каплям, прибавляли хлорсульфоновую кислоту [32]. Реакцию вели в течение 24 ч при 0°C и перемешивании в атмосфере аргона. Были получены три материала с разным количеством нанесенных сульфогрупп. Отношение масса полимера (г)/количество кислоты (мл) составляло 0.55, 2.3 и 3.3 для материалов MPF-SO₃H-a, MPF-SO₃H-b и MPF-SO₃H-c, соответственно. Выходы образцов MPF-SO₃H-a, MPF-SO₃H-b и MPF-SO₃H-c составили 1.80, 1.35 и 1.25 г.

Синтез функционализованного дендримерами DAB(NH₂)₁₆ мезопористого фенолформальдегидного полимера MPF-PPI-G3. В круглодонную колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником помещали 1.0 г хлорметилированного мезопористого полимера MPF-CH₂Cl и 1.0 г (0.59 ммоль) предварительно растворенного в смеси 5 мл вода : ДМФА в соотношении 1 : 1 DAB(NH₂)₁₆. Реакцию вели при температуре 80°C и перемешивании в течение 24 ч. Об успешном протекании реакции свидетельствовало постепенное обесцвечивание раствора над осадком. Твердый осадок, полученный по окончании реакции, отделяли центрифугированием, промывали 3 раза водой и 3 раза метиловым спиртом. Выход продукта MPF-PPI-G3-(1), представлявшего собой черный порошок, составил 1.35 г. ^{13}C ЯМР (σ , м.д.): 35.2 (CH_2), 132.3 (CH_{Ar}), 150.3 (C_{ArOH}).

Синтез Pd- и Pt-катализаторов на основе фенолформальдегидных полимеров. Синтез катализатора MPF-PPI-G3-Pd. Синтез палладиевых катализаторов на основе мезопористых фенолформальдегидных полимеров, модифицированных дендримерами, осуществляли путем пропитки исходных носителей раствором Pd(OAc)₂ с последующим восстановлением NaBH₄. В типичной методике 1.0 г мезопористого полимера MP-PPI-G3 предварительно высушивали в течение 60 мин на вакуумном ротационном испарителе при температуре 60°C. Высушенный образец помещали в круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, после чего добавляли 420 мг (1.87 ммоль) ацетата палладия и 20 мл CHCl_3 . Реакцию вели 12 ч при перемешивании при комнатной температуре. По истечении указанного времени CHCl_3 отделяли центрифугированием. Полученный прекурсор катализатора суспендировали в 30 мл CHCl_3 и 20 мл метанола и порциями добавляли 720 мг (18.95 ммоль) боргидрида натрия. Восстановление проводили 24 ч при 70°C. Для удаления буры, образовавшейся в качестве побочного продукта, полученную смесь 3 раза промывали водой, 3 раза метанолом. Оставшийся твердый продукт сушили на воздухе. Полученный образец представлял собой черный порошок массой 1.16 г.

РФЭС, эВ: 400.1 (N 1s, N—C, 3.9%); 335.6 (Pd⁰ 3d_{5/2}, 6.3%), 338.4 (PdO 3d_{5/2}, 0.2%); 285.0 (C 1s, C—C,

41.9%), 286.4 (C 1s, C–O, N–C, 20.2%), 287.7 (C 1s, C=O, 6.5%), 289.1 (C 1s, O–C=O, 3.6%); 532.5 (O 1s, 17.3%). ИСП-АЭС: 10.0 мас. %.

Синтез катализатора MPF-SO₃H-Pd (b). Синтез осуществляли аналогично вышеприведенной методике. В качестве исходных веществ были взяты 620 мг сульфированного мезопористого полимера MPF-SO₃H-b и 65 мг (0,29 ммоль) ацетата палладия в 6 мл CHCl₃. Реакцию вели 8 ч при комнатной температуре и перемешивании. CHCl₃ удаляли на вакуумном роторном испарителе при 30°C.

С целью восстановления полученный предшественник катализатора суспендировали в 6 мл CHCl₃ и 3 мл метанола; к суспензии порциями добавляли 100 мг боргидрида натрия (2,7 ммоль). Полученный образец представлял собой черный порошок массой 550 мг.

РФЭС, эВ: 167.9 (S 2p_{3/2}, 0.1%); 335.3 (Pd° 3d_{5/2}, 1.7%), 337.9 (Pd²⁺ 3d_{5/2}, 0.3%); 284.8 (C 1s, C–C, 52.6%), 286.3 (C 1s, C–O, 14.5%), 287.4 (C 1s, C=O, 5.3%), 288.8 (C 1s, O–C=O, 14.5%); 532.5 (O 1s, 21.7%). ИСП-АЭС: 2.24 мас. %.

Синтез катализатора MPF-SO₃H-Pd (c) проводили по методике, аналогичной предыдущей, но с несколькими отличиями. Исходные вещества – 815 мг сульфированного мезопористого фенолформальдегидного полимера MPF-SO₃H-(c), предварительно высушенного на роторном испарителе при 50°C, и 86 мг (0,38 ммоль) ацетата палладия в 6 мл CHCl₃. Реакцию вели 24 ч, после чего CHCl₃ удаляли центрифугированием. Для восстановления Pd(II) в Pd(0) было взято 162 мг (4,38 ммоль) NaBH₄ в 5 мл CHCl₃ и 3 мл CH₃OH. Масса полученного продукта, представлявшего собой черный порошок, составила 770 мг.

РФЭС, эВ: 167.9 (S 2p_{3/2}, R-SO₃⁻, 0.65%), 169.7 (S 2p_{3/2}, R-SO₃H, 0.35%); 335.6 (Pd° 3d_{5/2}, 1.2%), 337.9 (Pd²⁺ 3d_{5/2}, 0.1%); 284.8 (C 1s, C–C, 53.2%), 286.3 (C 1s, C–O, 13.3%), 287.3 (C 1s, C=O, 3.7%), 288.9 (C 1s, O–C=O, 3.7%); 533 (O 1s, 23.8%). ИСП-АЭС: 3.2 мас. %.

Синтез катализатора MPF-SO₃H-Pt (a). Синтез платиновых катализаторов на основе сульфированных мезопористых фенолформальдегидных полимеров осуществляли аналогичной методике путем пропитки полимеров раствором [Pt(NH₃)₄]Cl₂ с последующим восстановлением NaBH₄. Исходные вещества – 1,0 г мезопористого полимера, предварительно высушенного на вакуумном роторном испарителе при 60°C в течение 60 мин, и 3 мл водного раствора [Pt(NH₃)₄]Cl₂ (85 мг, 0,25 ммоль). По окончании реакции воду удаляли на вакуумном ротационном испарителе при 55°C.

Для восстановления Pt(II) в Pt(0) полученный прекурсор катализатора суспендировали в 2 мл воды; к полученной суспензии добавили порциями 48,5 мг (1,3 ммоль) NaBH₄. Реакцию вели при перемешивании в течение 1 ч при комнатной температуре. Полученный продукт представлял собой черный порошок массой 900 мг.

РФЭС, эВ: 71.4 (Pt° 4f_{7/2}, 0.1%), 73.4 (Pt²⁺ 4f_{7/2}, 0.2%); 167.6 (S 2p_{3/2}, R–SO₃⁻, 0.5%), 168.4 (S 2p_{3/2}, R–SO₃H, 0.5%); 284.8 (C 1s, C–C, 53.7%), 286.4 (C 1s, C–O, 16.3%), 288.2 (C 1s, O–C=O, 4.82%); 532.5 (O 1s, 23.7%). ИСП-АЭС: 2.6 мас. %.

Синтез катализатора MPF-SO₃H-Pt (b). Синтез проводили по методике, аналогичной предыдущему. В качестве исходных веществ были взяты 490 мг мезопористого полимера, предварительно высушенного на вакуумном роторном испарителе при 60°C в течение 60 мин, 41 мг Pt(NH₃)₄Cl₂ (0,123 ммоль) в 8 мл дистиллированной воды. Реакцию вели 24 ч при перемешивании и комнатной температуре, после чего растворитель был удален центрифугированием.

Для восстановления Pt(II) в Pt(0) полученный предшественник катализатора суспендировали в 5 мл воды; к полученной суспензии порциями прибавляли боргидрид натрия в количестве 51 мг (1,37 ммоль). Продукт представлял собой черный порошок массой 380 мг.

РФЭС, эВ: 71.2 (Pt° 4f_{7/2}, 0.082%), 73.5 (Pt²⁺ 4f_{7/2}, 0.096%), 75.6 (Pt⁴⁺ 4f_{7/2}, 0.022%); 168.1 (S 2p_{3/2}, R–SO₃H, 0.1%); 284.8 (C 1s, C–C, 56.2%), 286.5 (C 1s, C–O, 15.2%), 288.4 (C 1s, O–C=O, 4.6%); 532.5 (O 1s, 23.8%). ИСП-АЭС: 1.5 мас. %.

Методика проведения каталитических экспериментов. В стальной термостатируемый автоклав, снабженный стеклянной пробиркой-вкладышем и магнитной мешалкой, помещали рассчитанное количество катализатора и субстрата. Автоклав герметично закрывали, заполняли водородом до давления 1,0 МПа или 5,0 МПа и выдерживали при 80°C в течение 1 ч или 15 мин или при 400°C в течение 5 ч. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры и разгерметизировывали. Реакционную смесь анализировали методом газо-жидкостной хроматографии.

Активность катализатора для каждой реакции рассчитывали согласно [33] как количество прореагировавшего субстрата на 1 моль металла на поверхности частиц в единицу времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и модификация носителя. В качестве исходных носителей нами были синтезированы мезопористые органические полимеры на основе фенолформальдегидных смол. Первая стадия синтеза

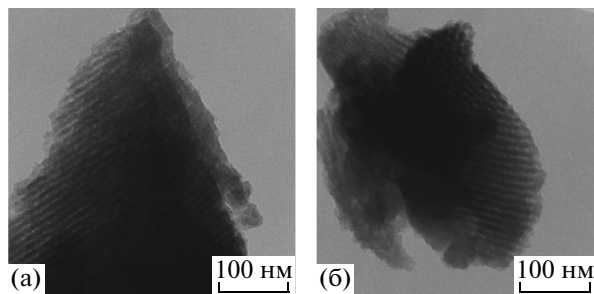


Рис. 1. Микрофотографии: а) полимера MPF-1, б) полимера MPF-2.

представляла собой образование фенолформальдегидного прекурсора, который впоследствии структурировался вокруг темплата, Плуороника F127 путем самосборки. Полученный промежуточный продукт подвергали термополимеризации при 100°C для закрепления структуры и затем прокачивали в инертной атмосфере при температуре 350°C в течение 3 ч для удаления темплата.

Характеристики полученных материалов приведены в табл. 1 и рис. 1 и 2.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, образцы обладают высокой удельной площадью поверхности — 383 и 579 м²/г соответственно; для них характерны кривые IV типа с петлей гистерезиса в области относит. давления

0.4–0.6, указывающие на наличие микропор в структуре материала.

На микрофотографиях, полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1), можно выделить четкие каналы и гексагональные ячейки диаметром ~ 10 нм, характерные для мезопористых материалов типа SBA-15 [34]. Таким образом, данные низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ПЭМ свидетельствуют о наличии упорядоченной пористой структуры во всех образцах.

В ¹³C ЯМР-спектрах образцов можно (рис. 2) выделить сигналы в области 110–150 м.д., соответствующих атомам С ароматических фрагментов; сигналы, выходящие в интервале 150–170 м.д., относятся к фенольным атомам углерода (ArOH), а 10–50 м.д. — к метиленовым мостикам и формальдегидным остаткам [31].

Модификация носителя полипропилениминным дендримером. Полученные мезопористые носители были подвергнуты функционализации с целью последующего закрепления на них полипропилениминных дендримеров и сульфогрупп. Модификацию поверхности материала MPF-1 проводили в две стадии: 1) активация хлорметилметильным эфиром в присутствии AlCl₃ и последующее введение CH₂Cl-групп; 2) взаимодействие активированного полимера с полипропилениминным (PPI) дендримером DAB(NH₂)₁₆ (см. схему 1):

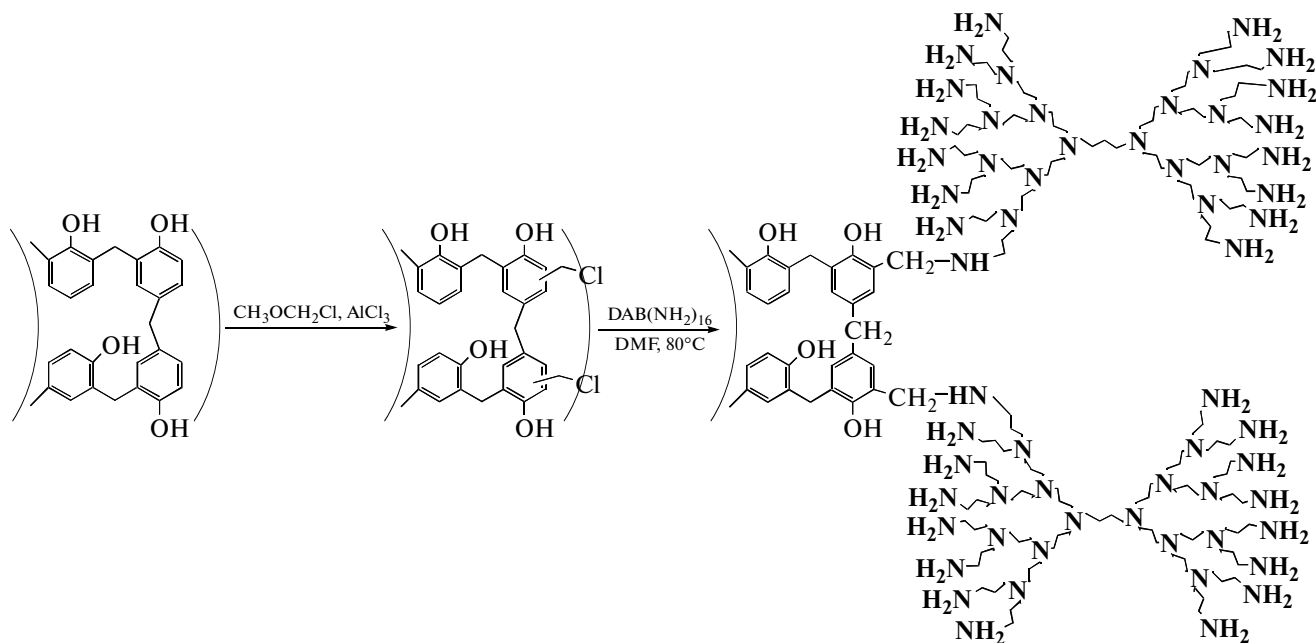


Схема 1. Стадии синтеза мезопористого носителя MPF-PPI-G3.

Таблица 1. Физико-химические характеристики мезопористых полимеров до и после модификации

Образец	$S_{уд.}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм	Масса полимера (г)/ кол-во кислоты (мл)	S, %	Cl, %	N, %
MPF-1	579	0.50	4.5	—	—	—	—
MPF-2	383	0.44	4.2	—	—	—	—
MPF-CH ₂ Cl	541	0.46	4.6	—	—	1.9	—
MPF-PPI-G3	170	0.21	3.7	—	—	—	2.9
MPF-SO ₃ H-a	75	0.10	5.2	0.55	2.1	—	—
MPF-SO ₃ H-b	149	0.12	3.7	2.3	1.38	—	—
MPF-SO ₃ H-c	275	0.22	3.3	3.3	<1	—	—

Хлорметилирование мезопористых углеродных полимеров происходило по механизму электрофильного ароматического замещения в *орто*- и *пара*-положения по отношению к гидроксильным группам ароматических фрагментов. Частицы $SiCH_2^+$ могли атаковать как свободные, так и занятые позиции (*unco*-атака) — последнее приводило к частичному разрушению поверхностного слоя носителя и уменьшению его удельной поверхности, что было подтверждено методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (табл. 2). Содержание хлора в образце MPF-CH₂Cl было определено методом меркуриметрического титрования.

Функционализацию PPI дендримерами проводили в смеси метанол-ДМФА. Подобный выбор растворителя обусловлен низкой растворимостью аминотерминированных дендримеров в большинстве органических растворителей (в том числе в ДМФА), за исключением воды и низших спиртов (этанол, метанол), в то время как именно ДМФА благоприятствовал протеканию реакции по S_N2 механизму. Прививка дендримеров к внутренним стенкам пор мезопористых углеродных полимеров способствовала значительному уменьшению удельной площади поверхности вследствие стерических препятствий, создаваемых самими дендримерами (табл. 2). Тем не менее, оба образца сохраняют регулярную пористую структуру, о чем свидетельствуют данные низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

В ЯМР спектрах материала MPF-PPI-G3 сохранились сигналы при 150–170, 110–150 и 10–50 м.д., характерные для арильных и фенольных фрагментов, метиленовых мостиков (рис. 2). Сигналы α-метиленовых групп при атомах азота (40–55 м.д.) выражены слабо ввиду их перекрытия с метиленовыми группами исходного носителя. Тем не менее, заметно смещение максимума пика в область 50–60 м.д., соответствующую α-метиленовым группам при третичных аминогруппах дендримеров (50–54 м.д.), а

также –N–CH₂–N–фрагментам, возникающим при сшивке дендримеров между собой.

Сульфирование мезопористого носителя. Модификацию поверхности сульфогруппами проводили с использованием хлорсульфоновой кислоты (схема 2, реакция а). Было синтезировано три мезопористых сульфированных полимера, которые различались количеством добавленной в процессе синтеза хлорсульфоновой кислоты и, как следствие, содержанием серы на поверхности материала.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, при увеличении количества хлорсульфоновой кислоты, используемой для модификации полимеров, возрастает содержание серы в конечном продукте. И, одновременно, уменьшается площадь поверхности материала, что может быть связано с протеканием процесса *unco*-замещения в ароматических фрагментах (схема 2, реакция б). Этот процесс частично разрушает структуру полимера, вызывая тем самым уменьшение удельной площади поверхности и увеличение размера пор.

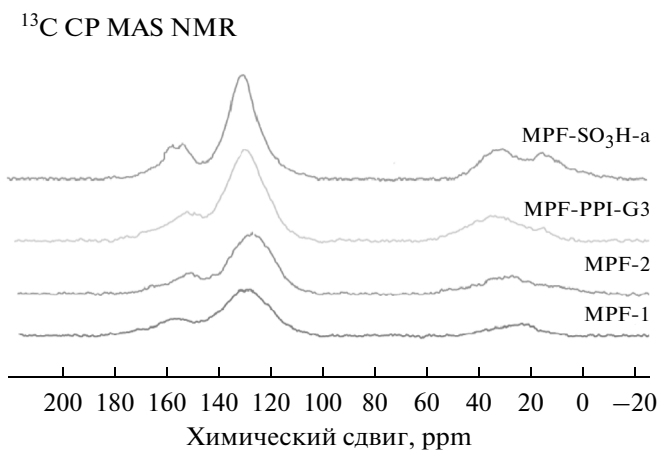
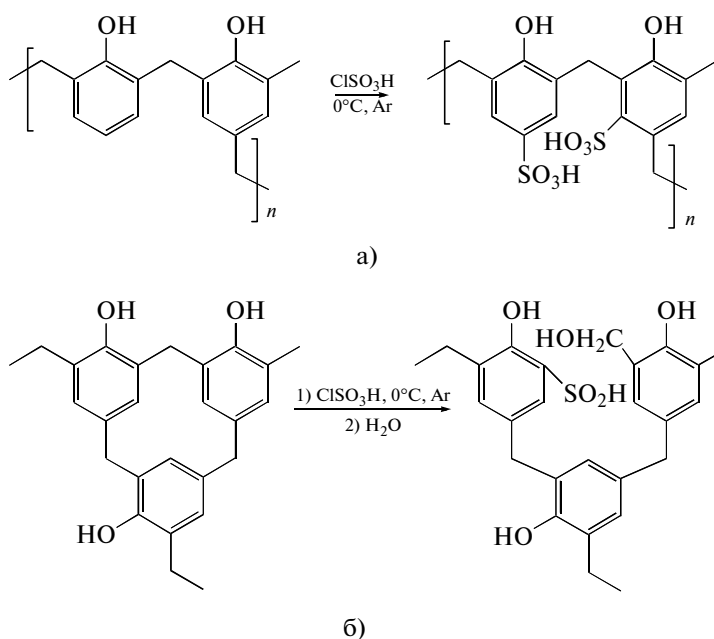


Рис. 2. Спектры ЯМР ¹³C MAS образцов MPF-1, MPF-2, MPF-PPI-G3 и MPF-SO₃H-a.

Таблица 2. Доли компонент РФЭ-спектров и соответствующие им химические состояния элементов

№	Катализатор	РФЭС, %										
		O	C	S	N	Pd	Pt	Pd 3d _{5/2} , % (эВ)		Pt 4f _{7/2} , % (эВ)		
								Pd ⁰ , % (эВ)	PdO, % (эВ)	Pt ⁰ , % (эВ)	Pt ⁺² , % (эВ)	Pt ⁺⁴ , % (эВ)
1	MPF-PPI-G3-Pd	17.3	72.3	—	3.9	6.5	—	97 (335.6)	3 (338.4)	—	—	—
2	MPF-SO ₃ H-Pd (с)	21.7	76.2	0.1	—	2.0	—	85 (335.3)	15 (337.9)	—	—	—
3	MPF-SO ₃ H-Pd (b)	23.8	73.9	1.0	—	1.3	—	92 (335.6)	8 (337.9)	—	—	—
4	MPF-SO ₃ H-Pt (a)	23.7	74.9	1.0	—	—	0.3	—	—	26 (71.4)	74 (73.4)	—
5	MPF-SO ₃ H-Pt (с)	23.8	75.9	0.1	—	—	0.2	—	—	41 (71.2)	48 (73.5)	11 (75.6)

**Схема 2.** Сульфирование мезопористого носителя:

- а) сульфирование мезопористого фенолформальдегидного полимера;
 б) *ipso*-атака ароматического кольца в процессе сульфирования полимера.

В ЯМР ¹³C-спектре сульфированного образца (рис. 2) можно заметить появление дополнительного пика, с максимумом на 168–170 м.д. отвечающего атомам углерода ароматического кольца, связанных непосредственно с введенными сульфогруппами. Также смещение в область более слабого поля в области наблюдается и для атомов углерода, соответствующих мостиковым СН₂-группам, что может быть связано с появлением в структуре полимера СН₂Cl- или СН₂ОН- групп, образующихся в результате *ipso*-атаки ароматического кольца. У сульфированного образца в спектре ЯМР ¹³C наблюдается пик в области

168 м.д., который можно отнести карбоксильным группам, связанным с бензольным кольцом. Появление этих групп говорит о том, что в процессе синтеза происходит частичное окисление поверхности мезопористого полимера.

Из представленных выше данных видно, что, несмотря на частичное разрушение структуры материала в процессе сульфирования, для всех образцов сохраняется регулярная пористость и характерен вид изотермы адсорбции, мезопористого материала.

Синтез катализаторов. Полученные мезопористые материалы, модифицированные сульфо-

группами или полимерами, были использованы как носители для катализаторов на основе платины и палладия. Нанесение металла производили двумя различными способами. В первом случае после пропитки материала соответствующей солью металла растворитель удаляли при помощи вакуумного роторного испарителя (образцы MPF-SO₃H-Pt (a) и MPF-SO₃H-Pd (c)), после чего восстановление металла производили с помощью боргидрида натрия. Для синтеза образцов MPF-PPI-G3-Pd, MPF-SO₃H-Pd (b), MPF-SO₃H-Pt (c) был использован второй метод, в котором растворитель после пропитки удаляли с помощью центрифугирования. Полученные катализаторы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Максимальное содержание металла наблюдается в образце MPF-PPI-G3-Pd, для синтеза которого использовали носитель, модифицированный дендримерами, которые являются полидентатными лигандами и, как следствие, способны удерживать существенно большее количество металла, чем SO₃H- и OH-группы. Было обнаружено, что способ нанесения палладия сильно влияет на морфологию частиц в получаемом катализаторе. При использовании первого подхода частицы металла находятся, как внутри пор, так и на поверхности полимера, имеют больший средний размер и более широкое распределение по размерам. Использование же второго подхода (центрифугирование) позволяет получить катализаторы с преимущественным расположением частиц внутри пор носителя. При упаривании же весь нанесенный металл, в том числе неадсорбированный, остается на поверхности образца, как следствие формируются крупные частицы вне пор носителя (рис. 3 а и б).

Согласно данным РФЭС, в палладиевых катализаторах металл находится преимущественно в ноль-валентной форме, и доля оксида не превышает 15% (табл. 2). В то же время, для платиновых катализаторов доля ноль-валентного металла значительно ниже; в катализаторе MPF-SO₃H-Pt (a) платина представлена в основном в двухвалентном состоянии (74%), а в катализаторе MPF-SO₃H-Pt (c) находится как в виде Pt⁺² (48%), так и как Pt⁺⁴ (11%).

Отнесение сигналов углерода в РФЭС спектрах проводили согласно [35]. На поверхности синтезированных катализаторов представлен преимущественно ароматическими фрагментами (284.8 эВ), соответствующими структуре исходного мезопористого фенол-формальдегидного полимера, и алифатическими цепями (285.1 эВ), соответствующими мостиковым CH₂-группам как внутри носителя, так и внутри привитых дендримеров (в случае катализатора MPF-PPI-G3-Pd). Наличие фрагментов C=O и O=C=O (287.1–289.4 эВ), доля которых составляет ~10%, обусловлено, по-видимо-

му, частичным окислением носителя в ходе отжига темплата.

Следует отметить, что в образцах, содержащих платину, отсутствует пик, отвечающий C=O-группе. По-видимому, при восстановлении Pt(II) в водной среде происходит одновременное восстановление C=O-группы до C–OH-группы. Кроме того, отсутствие пика, соответствующего C=O-связям в РФЭС-спектрах Pt- катализаторов одновременно с неполным восстановлением непосредственно самого металла, может указывать на преимущественное восстановление C=O- и COOH-групп, образующихся в ходе отжига темплата, именно за счет Pt(0) или Pt(II).

В спектре N 1s (для образца MPF-PPI-G3-Pd содержащего дендример) можно выделить наиболее интенсивный сигнал, который согласно [36] соответствуют третичным аминогруппам дендримера NR₃ (399.9 эВ), а также сигнал NR₄⁺ (401.5 эВ), который может указывать на перенос электронной плотности с аминогрупп дендримера на наночастицы палладия, поверхность которых имеют частичный положительный заряд.

Сера на поверхности сульфированных катализаторов соответствуют сигналы 167.6 эВ (сульфонаты [37]), 167.9–168.4 эВ (сульфогруппы согласно [32, 38, 39]) и 169.7 эВ (неионизированных сульфогруппы согласно [40]). В случае образцов с MPF-SO₃H-Pt (c) и MPF-SO₃H-Pd (b) сера присутствует только в виде сульфогруппы. Для катализатора MPF-SO₃H-Pd (c) помимо ионов сульфогрупп характерно наличие неионизированных сульфогрупп, что может быть связано с адсорбцией хлорсульфоновой кислоты. В катализаторе MPF-SO₃H-Pt (a) с наибольшим содержанием серы она присутствует как в виде сульфогрупп, так и в виде сульфононов.

Каталитические эксперименты. Полученные мезопористые гибридные катализаторы были испытаны в гидрировании фенилацетилена и нафталина (табл. 3–4). Продукты гидрирования фенилацетилена – стирол и этилбензол. Активности катализаторов в гидрировании фенилацетилена увеличивались в ряду: MPF-SO₃H-Pt (a) < MPF-SO₃H-Pt (c) < MPF-PPI-G3-Pd < MPF-SO₃H-Pd (b) < MPF-SO₃H-Pd (c) и составляли соответственно 102, 930, 1032, 2619 и 2809 мин⁻¹ (табл. 3).

В случае дендример-содержащего катализатора **1** селективность по стиrolу составляла 92%. Подобное явление в данном случае можно объяснить донорным эффектом полидентатного N-содержащего лиганда, который повышает электронную плотность на поверхности палладия и, как следствие, препятствует повторной адсорбции алкена [41–43]. С ростом времени реакции до 1 ч селективность практически не менялась.

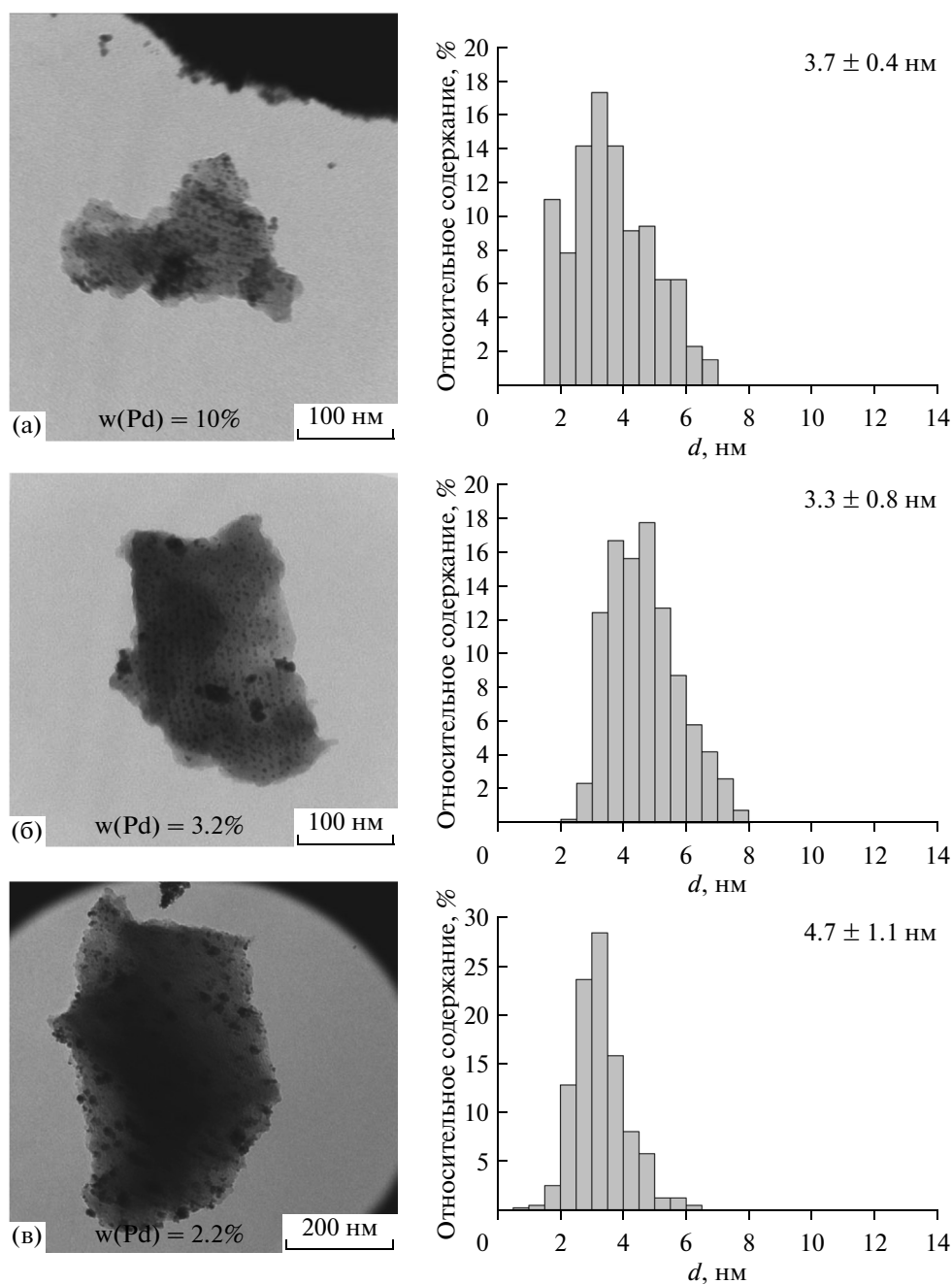


Рис. 3. Микрофотографии и распределение частиц по размерам: а) MPF-PPI-G3-Pd, б) MPF-SO₃H-Pd (b), в) MPF-SO₃H-Pd (c), г) MPF-SO₃H-Pt (a), д) MPF-SO₃H-Pt (c).

Pd-содержащие катализаторы **2** и **3**, модифицированные сульфогруппами, проявили большую активность, чем платиновые катализаторы **4** и **5**. Так, при проведении реакции за 15 мин на Pd-содержащих катализаторах наблюдается хорошая селективность по стиролу (86–88%) при одновременно высокой конверсии фенилацетилена (87–95%). При увеличении времени реакции до 1 ч преобладающим продуктом становится этилбензол. Полученные данные согласуются с электрон-

ным эффектом сульфогрупп, способствующих образованию положительного заряда на поверхности наночастиц металла. Предполагается, что имеет место кулоновское взаимодействие между металлом и гидроксильным кислородом сульфогруппы, в результате которого происходит перенос электронов от металла на кислород (рис. 4) [28]. Как следствие, на электроно-обедненной поверхности Pd значительно легче происходит повторная адсорбция образованного стирола и его гидрирование. Так, в

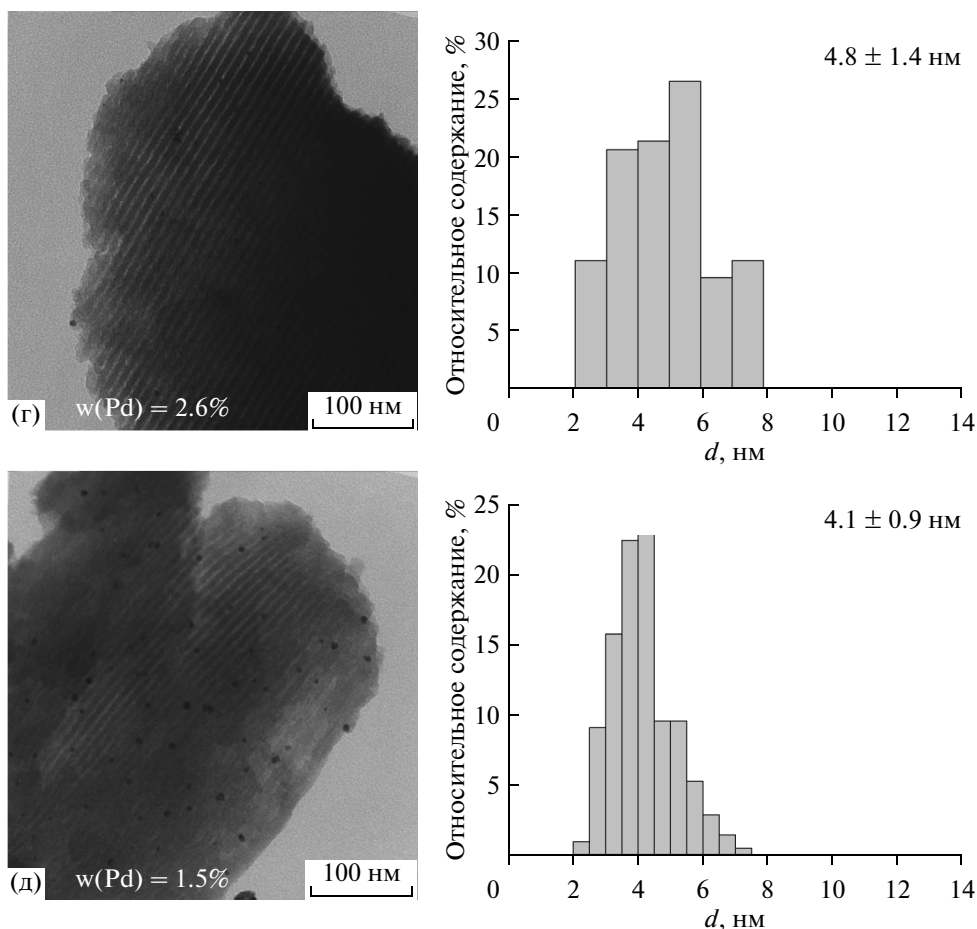


Рис. 3. Продолжение.

работе [44] уже было показано, что гидрирование 1,3-бутадиена на палладиевых катализаторах, нанесенных на углеродные нановолокна, модифицированные сульфогруппами, происходит исключительно до *n*-бутана.

Платиновые катализаторы, напротив, проявили anomalously высокую селективность по стиролу, его доля при проведении реакции в течение 1 ч составляла 75–90% при конверсии 45–100%. В то же время известно, что для Pt-катализаторов тра-

Таблица 3. Гидрирование фенилацетилена

Условия: 80°C, 15 мин, 1.0 МПа H₂

№	катализатор	конверсия, %	стирол, %	Этилбензол, %	субстрат/ катализатор	TOF _S , мин ⁻¹
1	MPF-PPI-G3-Pd	37	92	8	9300	1032
1	MPF-PPI-G3-Pd*	98	92	8	9300	—
2	MPF-SO ₃ H-Pd (b)	95	88	12	8000	2619
2	MPF-SO ₃ H-Pd (b)*	100	35	65	8000	—
3	MPF-SO ₃ H-Pd (c)	87	86	14	9900	2809
4	MPF-SO ₃ H-Pt (a)	4.3	96	4	8000	102
5	MPF-SO ₃ H-Pt (c)	43	89	11	8000	930

* 2 ч.

Таблица 4. Гидрирование нафталина

Условия: 400°C, 5 ч, 5.0 МПа H₂, 10 мас. % нафталина в гексане

№	катализатор	конверсия, %	продукты гидрирования, %		субстрат/ катализатор	TOF _S , ч ⁻¹
			тетралин	декалин		
1	MPF-PPI-G3-Pd	90	19	81	67	222
2	MPF-SO ₃ H-Pd (b)	20	5	95	82	82
3	MPF-SO ₃ H-Pt (c)	30	9	91	99	103

диционно характерна более высокая активность и низкая селективность, чем для Pd [45].

При этом катализатор **4** проявил заметно более низкую активность по сравнению с катализатором **5** (конверсия 4.3% и 43% соответственно). Низкая активность катализатора **4** связана, по-видимому, с его существенно меньшей удельной площадью поверхности; как следствие, частицы металла распределяются неравномерно, происходит их агломерация, ведущая к снижению числа доступных адсорбционных центров и удельной каталитической активности. Также следует отметить более высокую концентрацию сульфогрупп на поверхности катализатора **4**. Для более активного катализатора **5**, напротив, характерно более низкое содержание сульфогрупп на поверхности и, одновременно, более низкое содержание Pt; последняя представлена как в виде Pt⁰, доля которой в 1,5 выше, чем в катализаторе **4**, так и в виде Pt⁺² и Pt⁺⁴. Вероятно, в случае сульфированных Pt катализаторов имеет место особый синергизм между Pt⁰ и Pt⁺⁴ и SO₃⁻-группами, определяющий активность и селективность. Следует отметить, что средний размер частиц не оказывал существенного влияния на активность и селективность как Pt-, так и Pd-катализаторов в гидрировании фенилацетилена.

Гидрирование нафталина. Представляло интерес использовать полученные наноконпозиты в качестве предшественников катализаторов гидрирования и гидрокрекинга ароматических угле-

водородов. В жестких условиях (400°C, 5.0 МПа H₂) сами полученные материалы могут обеспечить за счет гидрокрекинга полимерного носителя формирование наночастиц металлов в углеводородной среде. В качестве субстрата был выбран нафталин. Продукты гидрирования – тетралин и *цис*- и *транс*-декалины.

Как видно, максимальной активностью обладал палладиевый катализатор, полученный на основе носителя, модифицированного дендримером: по-видимому, присутствие сульфо-групп существенным образом снижает степень гидрокрекинга подложки в условиях реакции, что существенно замедляет формирование наночастиц в суспензии.

Таким образом, нами были синтезированы полимерные мезопористые носители, модифицированные сульфогруппами и PPI-дендримерами. Полученные на их основе Pd- и Pt-катализаторы были протестированы в реакциях гидрирования фенилацетилена и нафталина. Показано, что наиболее активными в гидрировании фенилацетилена оказались сульфированные Pd-катализаторы, в то время как Pt- катализаторы, напротив, проявили аномально низкую активность. Дендример-содержащий катализатор проявил относительно низкую активность, но сохранял высокую селективность по стиролу даже при значительном увеличении времени реакции. В реакции гидрирования нафталина наибольшей активностью обладал Pd-катализатор, модифицированный PPI-дендримерами 3-го поколения.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю., Куликова М.В., Лядов А.С., Сагитов С.А. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 2. С. 85. [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 2. P. 88].
2. Куликов А.Б., Пугачева А.А., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 6. С. 436. [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 6. P. 436].
3. Muylaert I., Verberckmoes A., De Decker J., Van Der Voort P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2012. V. 175. P. 39.

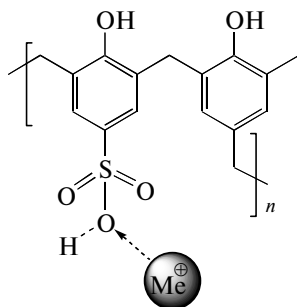


Рис. 4. Предполагаемая схема взаимодействия между металлом и сульфогруппой.

4. Papp A., Molnár Á., Mastalir Á. // Appl. Catal. A Gen. 2005. V. 289. № 2. P. 256.
5. Mastalir Á., Rác B., Király Z., Molnár Á. // J. Mol. Catal. A Chem. 2007. V. 264. № 1–2. P. 170.
6. Jiang Y.J., Gao Q.M. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 716.
7. Domínguez-Domínguez S., Berenguer-Murcia Á., Pradhan B.K., Linares-Solano A., Cazorla-Amoros D. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 3827.
8. Nikoshvili L., Shimanskaya E., Bykov A., Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Sulman E. // Catal. Today. 2015. V. 241. Part B. P. 179.
9. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Aksenov I.A., Kuznetsov V.S., Filippova T.U., Kardashev S.V., Volkov D.S. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 8. P. 1710.
10. Xing R., Liu Y.M., Wu H.H., Li X.H., He M.Y., Wu P. // Chem. Commun. 2008. P. 6297.
11. Yao C., Li H., Wu H., Liu W., Wu P. // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 1099.
12. Xing R., Wu H., Chen L., Wu P. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. P. 2455.
13. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH. Weinheim. 1997. P. 4270.
14. García-Mota M., Gomez-Díaz J., Novell-Leruth G., Vargas-Fuentes C., Bellarosa L., Bridier B., Perez-Ramírez J., Lopez N. // Theor. Chem. Acc. 2011. V. 128. P. 663.
15. Mallat T., Baiker A. // Appl. Catal. A. 2000. V. 200. P. 3.
16. Lindlar H., Dubuis R. // Org. Synth. 1966. V. 46. P. 89.
17. Karakhanov E., Maximov A., Kardasheva Y., Semernina V., Zolotukhina A., Ivanov A., Abbott G., Rosenberg E., Vinokurov V. // ACS Appl. Mater. Inter. 2014. V. 6. № 10. P. 8807.
18. Crooks R.M., Zhao M., Sun L., Chechik V., Yeung L.K. // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. P. 181.
19. Niu Y., Crooks R.M. // Chimie. 2003. V. 6. P. 1049.
20. Maximov A., Zolotukhina A., Murzin V., Karakhanov E., Rosenberg E. // Chem. Cat. Chem. 2015. V. 7. № 7. P. 1197.
21. Nabid M., Bide Ya., Tabatabaei S.J. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 406. P. 124.
22. Rajesh Krishnan G., Sreekumar K. // Soft. Mat. 2010. V. 8. № 2. P. 114.
23. Murugan E., Rangasamy R. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2010. V. 48. P. 2525.
24. Ogasawara S., Kato S. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 4608.
25. Jiang Y., Gao Q. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 716.
26. Chung Y.M., Rhee H.K. // Korean J. Chem. Eng. 2004. V. 21. P. 81.
27. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Zakharian E.M., Kardasheva Y.S., Savilov S.V., Truhmanova N.I., Ivanov A.O., Vinokurov V.A. // J. Mol. Catal. A Chem. 2015. V. 397. P. 1.
28. Seki T., Grunwaldt J.-D., van Vegten N., Baiker A. // Adv. Synth. Catal. 2008. V. 350. P. 691.
29. de Brabander van den Berg E.M.M., Meijer E.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. P. 1308.
30. Брайэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир. 1985. С. 1824.
31. Meng Y., Gu D., Zhang F.Q., Shi Y.F., Cheng L., Feng D., Wu Z., Chen Z., Wan Y., Stein A., Zhao D. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 4447.
32. Muylaert I., Verberckmoes A., Spileers J., Demuyneck A., Peng L., Clippel F.D., Sels B., Voort P.V.D. // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 131.
33. Mastalir Á., Király Z. // J. Catal. 2003. V. 220. P. 372.
34. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. // Science. 1998. V. 279. P. 548.
35. Yue Z.R., Jiang W., Wang L., Gardner S.D., Pittman C.U. // Carbon. 1999. V. 37. P. 1785.
36. Chen J.J., Winogard N. // Surf. Sci. 1995. V. 326. P. 285.
37. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database. Chichester: John Wiley & Sons. 1992. 295 p.
38. Harker H., Sherwood P.M.A. // Phil. Mag. 1973. V. 27. P. 1241.
39. Duesberg G.S., Graupner R., Downes P., Minett A., Ley L., Roth S. Nicoloso N. // Synth. Metal. 2004. V. 142. P. 263.
40. Wren A.G., Phillips R.W., Tolentino C.U. // J. Colloid Interface Sci. 1979. V. 70. P. 544.
41. Molnár A., Sárkány A., Varga M. // J. Mol. Catal. A. 2001. V. 173. P. 185.
42. Sulman E.M. // Russ. Chem. Rev. 1994. V. 63. P. 923.
43. Boitiaux J.P., Cosyns J., Vasudevan S. // Appl. Catal. 1985. V. 15. P. 317.
44. Bachiller-Baeza B., Pena-Bahamonde J., Castillejos-López E., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. Catal. Today. 2015. V. 249. P. 63.
45. Carturan G., Cocco G., Facchin G., Navazio G. // J. Mol. Catal. 1984. V. 26. P. 375.