

УДК 541.128.13:542.975:973:541.64

## Влияние полиэтиленгликоля на строение и каталитические свойства нанокompозитов 1 % Pd/ZnO в селективном гидрировании ацетиленовых спиртов

А. К. Жармагамбетова<sup>1</sup>, Э. Т. Талгатов<sup>1</sup>, А. С. Ауезханова<sup>1</sup>,  
Х. С. Рафикова<sup>2</sup>, А. Т. Заманбекова<sup>3</sup>, Н. Ж. Тумабаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского  
ул. Кунаева, 142, Алматы, Республика Казахстан. E-mail: zhalima309@gmail.com

<sup>2</sup> Университет Сатпаева  
ул. Сатпаева, 22а, Алматы, Республика Казахстан

<sup>3</sup> Казахская архитектурно-строительная академия  
ул. Рыскулбекова, 28, Алматы, Республика Казахстан

*Показано, что модификация оксида цинка полиэтиленгликолем приводит к увеличению каталитической активности нанокompозитов 1 % Pd/ZnO в реакции низкотемпературного селективного гидрирования ацетиленовых спиртов. Такой эффект обусловлен формированием наночастиц палладия размером 2—4 нм в полимерном слое, который закреплен на поверхности оксида цинка.*

**Ключевые слова:** селективное гидрирование; 3,7,15-триметилдодецин-1-ол-3; 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ол-3; палладиевый катализатор; полиэтиленгликоль; селективность; стабильность.

Анализ литературных данных последних лет показал чрезвычайно высокий интерес исследователей к разработке новых способов создания полимер-протектированных наночастиц металлов и на их основе эффективных катализаторов [1—3]. Использование современных подходов дает возможность формировать композиты с заданными свойствами, способные катализировать органические синтезы в мягких условиях с высокими выходами целевых продуктов, сохраняющие активность в течение длительного срока эксплуатации. Одним из приемов получения таких катализаторов является введение в их состав высокомолекулярных соединений.

Полимеры благодаря их структуре и наличию различных функциональных групп способствуют стабилизации наночастиц металлов. Наличие макромолекул привносит в такие каталитические системы новые свойства, такие как гибкость и подвижность сегментов полимерных цепей, набухаемость. При всех достоинствах полимер-стабилизированных катализаторов (ПСК) скорость жидкофазных реакций в их присутствии может лимитироваться медленной транспортировкой субстрата к активным центрам —

наночастицам металла, расположенным внутри макромолекулярных клубков.

Для снижения влияния диффузионного фактора полимерметаллические комплексы (ПМК) закрепляют на твердые сорбенты. Известно [2—4], что на неорганических оксидах макромолекулы адсорбируются практически необратимо из-за кооперативных взаимодействий функциональных групп полимерных цепей с носителем. Этим решается одна из наиболее сложных проблем закрепленных комплексов — предотвращение вымывания активной фазы. При этом сохраняются как технологические параметры гетерогенных катализаторов (легкость отделения от продуктов реакции, возможность регенерации и многократного использования), так и в значительной мере активность, присущая гомогенным системам, за счет формирования на поверхности носителей металлокомплексов с полимерными лигандами, позволяющими сохранить относительную подвижность активных центров в реакционной среде [4].

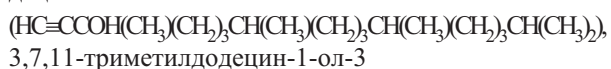
Нами предложен простой адсорбционный способ закрепления тонкого слоя ПМК на поверхности неор-

ганических сорбентов (природные и синтетические цеолиты, оксиды металлов) [5—8].

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования каталитических свойств нанесенного на ZnO палладиевого катализатора, стабилизированного полиэтиленгликолем (ПЭГ), и немодифицированного катализатора 1 % Pd/ZnO в гидрировании сложных ацетиленовых спиртов в олефиновые производные. Продукты данной реакции находят широкое применение в тонком органическом синтезе для производства лекарственных препаратов и биологически активных веществ [9—13].

### Экспериментальная часть

Ацетиленовые спирты: 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ол-3



3,7,11-триметилдодецин-1-ол-3  
 $(\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_{15})$ ,  
 9-гексадецин-1-ол  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{OH})$  и 11-гексадецин-1-ол  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH})$  марки «х. ч.» очищали путем перегонки, чистоту проверяли хроматографически. Этанол («х. ч.»),  $\text{PdCl}_2$  («х. ч.»),  $\text{KCl}$  («х. ч.»), оксид цинка («ч. д. а.»),  $S_{\text{уд}} = 12,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ), полиэтиленгликоль (ПЭГ,  $M_w = 6000$ , «Merck») использовали без дополнительной очистки.

В качестве носителей использовали как не обработанный полимером, так и ПЭГ-модифицированный оксид цинка. Модификацию оксида цинка (1,0 г) проводили путем адсорбции ПЭГ при перемешивании из водного раствора (4,2 мг в 10 мл воды) в течение 2 ч.

Катализаторы готовили путем добавления по каплям 5 мл  $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  раствора тетрахлолопалладата калия к суспензии носителя (1 г в 10 мл воды) и перемешивания в течение 3 ч при комнатной температуре. Осадок отстаивали в течение 1 сут в маточном растворе, промывали и сушили на воздухе. Количество закрепленного палладия оценивали путем измерения концентрации металла в фильтрате после сорбции на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны 425 нм.

Содержание палладия в катализаторах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Х-АртМ («Комита», Россия), а углерода — на СНNS/O-анализаторе «Vario Micro Cube» («Elementar Analysensysteme GmbH», Германия). Валентное состояние палладия в катализаторах исследовали методом РФЭС («Kratos Axis Ultra DLD», «Kratos Analytical LTD», Великобритания). Морфологию образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6610 LV («Jeol», Япония). Размерные характеристики катализаторов получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 («Jeol», Япония).

Жидкофазное гидрирование ацетиленовых спиртов проводили при 40 °С и атмосферном давлении водорода по известной методике [14]. Количество вводимого субстрата (далее — порция) рассчитывалось на поглощение 100 мл водорода и составляло 2,23 ммоль.

Анализ продуктов реакции гидрирования ацетиленовых спиртов проводили на хроматографе «Хромос-ГХ-1000» («Хромос», Россия).

Селективность катализатора оценивали как долю целевого продукта от суммы всех продуктов реакции при заданной степени превращения.

Активность катализаторов оценивали по скорости поглощения водорода и по значению TOF (частота оборотов):

$$\text{TOF} = N_{5\text{min}}(\text{субстрата})/N(\text{Pd}), \quad (1)$$

где  $N_{5\text{min}}(\text{субстрата})$  — количество молей превращенного субстрата к 5-й мин;  $N(\text{Pd})$  — количество молей палладия, участвующих в реакции.

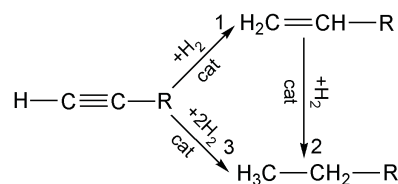
Стабильность систем оценивали, проводя на одной и той же навеске катализатора (0,05 г) гидрирование последовательных порций (2,23 ммоль) субстрата:

$$\text{TON} = 474n, \quad (2)$$

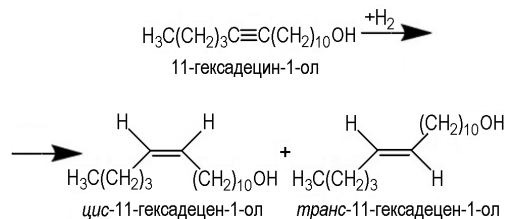
где TON — общее число каталитических циклов; 474 — число циклов при гидрировании 1 порции субстрата на 1 атоме палладия;  $n$  — количество прогидрированных порций субстрата.

### Результаты и обсуждение

Каталитическое гидрирование сложных ацетиленовых спиртов может осуществляться путем последовательного или одновременного присоединения двух молекул водорода:



В случае 9- и 11-гексадецин-1-олов в процессе восстановления могут образовываться как *цис*-, так и *транс*-олефиновые производные:



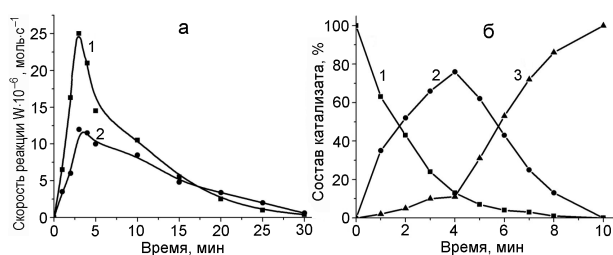


Рис. 1. Влияние введения полимера в состав катализатора 1 % Pd/ZnO на скорость (а) и выход (б) продуктов гидрирования 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3: 1 — 1 % Pd-ПЭГ/ZnO; 2 — 1 % Pd/ZnO. Условия опыта:  $T_{\text{он}}$  40 °C;  $P$  1 атм;  $m_{\text{кат}}$  0,05 г; растворитель  $C_2H_5OH$ .

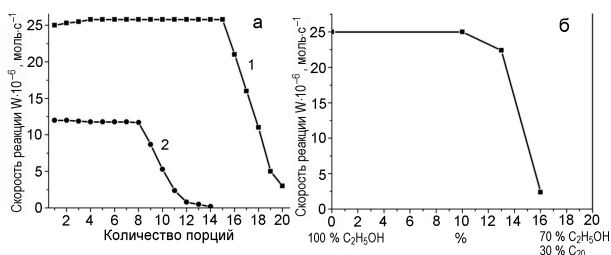


Рис. 2. Гидрирование последовательных порций  $C_{20}$  на катализаторах 1 % Pd-ПЭГ/ZnO (1) и 1 % Pd/ZnO (2) (а) и в смешанных (этанол + 3,7,11,15-тетраметилгексадеканол-3) растворителях в присутствии катализатора 1 % Pd-ПЭГ/ZnO (б). Условия опыта:  $T_{\text{он}}$  40 °C;  $P$  1 атм;  $m_{\text{кат}}$  0,05 г; растворитель  $C_2H_5OH$ .

Сравнение обычного катализатора 1 % Pd/ZnO с полимерсодержащим образцом в реакции гидрирования 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 ( $C_{20}$ -инол) показало значительное преимущество последнего по трем основным параметрам — активности, селективности и стабильности.

В присутствии 1 % Pd/ZnO (рис. 1, а, кривая 2) гидрирование протекает при низких скоростях. Введение ПЭГ в состав катализатора приводит к повышению скорости гидрирования ацетиленового спирта, которая проходит через максимум, а затем резко снижается (рис. 1, а, кривая 1).

По данным хроматографического анализа (рис. 1, б) на полимерсодержащем катализаторе в первой половине процесса восстановление  $C_{20}$ -инола осуществляется до этиленового производного ( $C_{20}$ -енола), количество которого увеличивается до 78 %. К этому моменту в реакционной среде исходный алкинол, а также предельный спирт ( $C_{20}$ -анол) обнаруживаются в небольших количествах. Процент алканолола последнего резко возрастает во второй половине процесса за счет гидрирования  $C_{20}$ -енола.

Сопоставление результатов измерений скорости поглощения водорода и данных изменения состава катализата в процессе гидрирования указывает на

Таблица 1

Сравнение каталитических свойств катализаторов 1 % Pd/ZnO и 1 % Pd-ПЭГ/ZnO при гидрировании 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3

| Катализатор | $W \cdot 10^{-6}$<br>моль/с | $S_{C=C}$ , % | TON | TOF |
|-------------|-----------------------------|---------------|-----|-----|
|-------------|-----------------------------|---------------|-----|-----|

|            |      |      |      |     |
|------------|------|------|------|-----|
| Pd/ZnO     | 12,0 | 76,5 | 5200 | 290 |
| Pd-ПЭГ/ZnO | 25,0 | 87,7 | 9500 | 410 |

Примечание. Условия опыта:  $T_{\text{он}}$  40 °C;  $P$  1 атм,  $m_{\text{кат}}$  0,05 г; растворитель  $C_2H_5OH$ .

последовательное восстановление вначале тройной, а затем двойной связи ацетиленового спирта.

Установлено, что скорость образования и выход 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 на модифицированном ПЭГ катализаторе выше, чем на обычной Pd/ZnO-системе. Соответственно, селективность по целевому продукту на первом катализаторе выше и составляет 87,7 % (табл. 1).

Обработка полимером оказывает заметное влияние на стабильность формирующегося катализатора. При многократном использовании такой системы скорость реакции остается постоянно высокой при гидрировании 16 порций субстрата, что составляет в сумме 12 мл  $C_{20}$  (рис. 2, а, кривая 1). Восстановление последующих порций гидрируемого соединения осуществляется со снижением скорости реакции.

На 1 % Pd/ZnO высокая активность сохраняется только при гидрировании 9 порций ацетиленового спирта (рис. 2, а, кривая 2), а затем катализатор дезактивируется. Таким образом, количество каталитических циклов на 1 атоме палладия (turnover number (TON)) на Pd-ПЭГ/ZnO составляет 9500, что в 1,8 раза выше, чем на Pd/ZnO.

Для данных катализаторов также рассчитано число каталитических циклов в единицу времени, характеризующее TOF, которое максимально на катализаторе 1 % Pd-ПЭГ/ZnO и составляет 410 за 5 мин, что свидетельствует о том, что за данный период времени прогидрировано 86 % введенного ацетиленового спирта (табл. 1).

Резкое снижение скорости, вероятно, связано с отравлением катализатора продуктами реакции, которые не удаляются из реактора при гидрировании последовательных порций вещества. Данное предположение подтверждается проведением процесса гидрирования на свежеприготовленном катализаторе в смешанных растворителях, состоящих из этанола и продукта гидрирования — 3,7,11,15-тетраметилгексадеканолола-3, количество которого варьировалось в

Таблица 2

## Результаты гидрирования ацетиленовых соединений на 1 % Pd-ПЭГ/ZnO

| Ацетиленовый спирт                    | Скорость реакции, $W \cdot 10^{-6}$ моль/с | $S_{C=C}$ , % | TON  | TOF |
|---------------------------------------|--|---------------|------|-----|
| 3,7,11,15-Тетраметилгексадецин-1-ол-3 | 25,0                                       | 87,7          | 9500 | 410 |
| 3,7,11-Триметилдодецин-1-ол-3         | 27,5                                       | 98,3          | 7600 | 460 |
| 11-Гексадецин-1-ол                    | 20,0                                       | 99,8          | 7100 | 440 |
| 9-Гексадецин-1-ол                     | 15,0                                       | 99,6          | 2800 | 260 |

Примечание. Условия опыта:  $T_{оп}$  40 °С;  $P$  1 атм;  $m_{кат}$  0,05 г; растворитель  $C_2H_5OH$ .

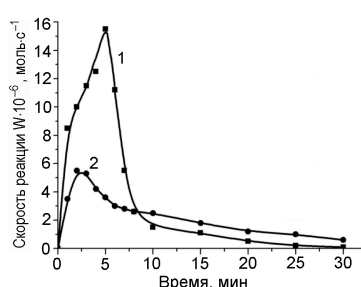


Рис. 3. Гидрирование  $C_{20}$  на отработанном и промытом катализаторе 1 % Pd-ПЭГ/ZnO: 1 — промытый катализатор; 2 — отработанный катализатор. Условия опыта:  $T_{оп}$  40 °С;  $P$  1 атм;  $m_{кат}$  0,05 г.

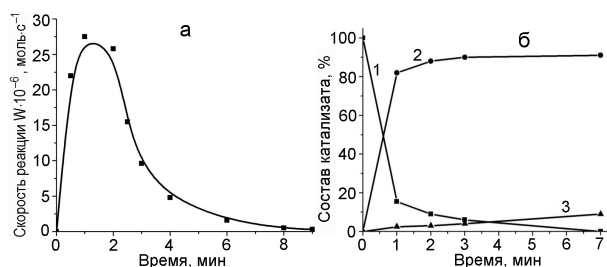


Рис. 4. Изменение скорости (а) и состава продуктов реакции (б) гидрирования ацетиленового спирта  $C_{15}$ -инола на катализаторе 1 % Pd-ПЭГ/ZnO. Условия опыта:  $T_{оп}$  40 °С;  $P_{H_2}$  1 атм;  $m_{кат}$  0,05 г; растворитель  $C_2H_5OH$ .

пределах 10—16 % по отношению к этанолу. Обнаружено резкое снижение активности катализатора (в 10 раз) при содержании  $C_{20}$ -анола в растворителе 16 % (рис. 2, б).

Вторым доказательством предположения об отравлении катализатора является тот факт, что на промытом водой отработанном 1 % Pd-ПЭГ/ZnO скорость гидрирования  $C_{20}$ -инола в ~3 раза выше, чем в присутствии дезактивированного образца (рис. 3).

Гидрирование 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 ( $C_{15}$ -инола) до 3,7,11-триметилдодецен-1-ола-3

( $C_{15}$ -енола) на данном катализаторе протекает с высокими скоростями (рис. 4, а). TOF за 5 мин составляет 460, что соответствует 97 %-ной конверсии субстрата. Хроматографический анализ продуктов реакции указывает на то, что практически полностью подавляется гидрирование образующейся двойной связи олефинового спирта (рис. 4, б). Селективность процесса по  $C_{15}$ -енулу достигает 98,3 % (табл. 2).

Разработанный палладий-полимерный катализатор испытан в гидрировании других сложных ацетиленовых соединений, используемых для получения полупродуктов феромонов вредных насекомых.

Установлено, что восстановление 9- и 11-гексадецин-1-олов на данном катализаторе, как и  $C_{15}$  ацетиленового спирта, осуществляется с практически полным превращением исходных веществ в *цис*-олефиновые спирты, селективность по которым достигает 99,6—99,8 %. После 30 мин выдержки в условиях гидрирования в катализате обнаруживается в небольших количествах (до 3 %) предельный спирт (табл. 2). Высокая стабильность катализатора доказывается гидрированием последовательных порций вышеуказанных субстратов. Фактически на навеске 0,05 г с содержанием палладия 1 % при атмосферном давлении и температуре 40 °С прогидрировано 9,2 мл 11-гексадецин-1-ола и 3,7 мл 9-гексадецин-1-ола. TON составляет 7100 и 2800 соответственно, TOF = 440 для 11-гексадецин-1-ола и 260 для 9-гексадецин-1-ола (табл. 2).

Таким образом, модифицирование оксида цинка полиэтиленгликолем перед нанесением  $PdCl_2$  способствует формированию активного, селективного и стабильного катализатора гидрирования ацетиленовых спиртов в мягких условиях ( $T = 40$  °С и  $P = 1$  атм).

Оба палладиевых катализатора (с полимером и без полимера) были исследованы рядом физико-химических методов.

Для выяснения полноты адсорбции вводимого ПЭГ определялась вязкость исходного раствора по-

Таблица 3

Элементный состав 1 % Pd-ПЭГ/ZnO

| Образец    | Содержание углерода, % мас. |        | Содержание палладия, % мас. |        |
|------------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|
|            | Эксп.                       | Расчет | Эксп.                       | Расчет |
| Pd-ПЭГ/ZnO | 0,17                        | 0,23   | 1,12                        | 1,00   |
| Pd/ZnO     | —                           | —      | 0,96                        | 1,00   |

лимера, которая составляла 1,031 мм<sup>2</sup>/с. После сорбции ее значение соответствовало вязкости чистой воды (1,004 мм<sup>2</sup>/с при 20 °С), что свидетельствует о практически полном осаждении на поверхности оксида цинка рассчитанного количества полиэтиленгликоля.

Согласно спектрофотометрическим данным 99 % вводимого палладия закрепляется на ПЭГ-модифицированном оксиде цинка. Также количественно (96 %) палладий адсорбируется на ZnO. Таким образом, содержание палладия в обоих катализаторах составляет 1,0 %.

Данные рентгенофлуоресцентного элементного анализа катализаторов подтверждают показания фотоэлектрокалориметрии. Так, количество осажденного палладия соответствует его 1 % содержанию в катализаторах. Определенное методом элементного микроанализа количество углерода в полимерсодержащем образце близко к расчетным данным, что указывает на закрепление ПЭГ на оксиде цинка (табл. 3).

По данным РФЭС палладий в 1 % Pd-ПЭГ/ZnO находится в окисленном состоянии (Pd<sup>2+</sup>) с энергией связи 3d<sub>5/2</sub> ~337,1 эВ (рис. 5, а). Обработка катализаторов водородом в реакторе при 40 °С приводит к полному восстановлению палладия до нульвалентного состояния.

В спектре РФЭС (рис. 5, б) имеется пик, соответствующий энергии связи палладия в металлическом состоянии (~335,2 эВ). Аналогичные результаты получены и для системы, не содержащей ПЭГ.

Введение полимера в состав катализатора оказывает существенное влияние на размеры частиц активной фазы и их распределение по поверхности носителя [6, 7]. Так, по данным сканирующей электронной микроскопии при взаимодействии ПЭГ с палладием в водной среде формируются достаточно крупные упорядоченные сферические частицы мицеллярной структуры (рис. 6).

При нанесении ПЭГ на поверхность оксида цинка последний покрывается однородным достаточно рыхлым слоем полимера (рис. 7, а). Морфология по-

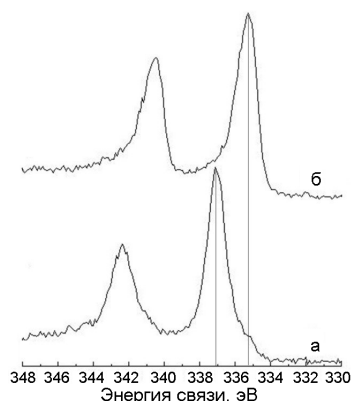


Рис. 5. РФЭС-спектр линии палладия 3d в 1 % Pd-ПЭГ/ZnO до (а) и после (б) восстановления водородом.

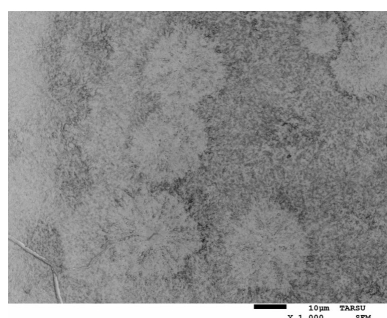


Рис. 6. Микрофотография (СЭМ) ПЭГ-Pd-комплекса.

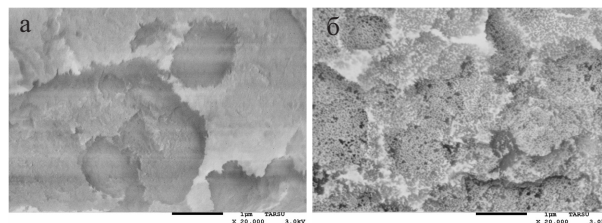


Рис. 7. Микрофотография (СЭМ) ПЭГ/ZnO (а) и Pd-ПЭГ/ZnO (б).

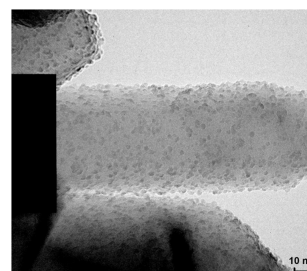


Рис. 8. Микрофотография (ПЭМ) Pd-ПЭГ/ZnO.

верхности значительно изменяется при введении палладия в композит (рис. 7, б). Полимер в нем находится в более сжатом состоянии в виде губчатой структуры.

По данным ПЭМ внутри полимерного слоя располагаются равномерно распределенные монодисперс-

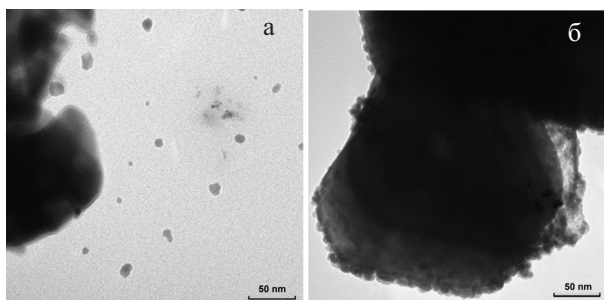


Рис. 9. Микрофотографии ПЭМ отработанных катализаторов Pd/ZnO (а) и Pd-ПЭГ/ZnO (б).

ные частицы палладия размером 2—4 нм (рис. 8), что и объясняет высокую активность катализатора в процессе гидрогенизации ацетиленовых спиртов.

Микрофотография отработанного безполимерного катализатора Pd/ZnO свидетельствует о вымывании активной фазы, так как наночастицы металла находятся вне носителя (рис. 9, а). Иная картина наблюдается для системы Pd-ПЭГ/ZnO (рис. 9, б).

Активная фаза металла остается встроенной в полимерный слой, закрепленный на оксиде цинка. Следует отметить заметное укрупнение размеров частиц палладия (до 10—20 нм) в данном катализаторе. Полученный результат подтверждает предположение о том, что дезактивация данного образца после гидрирования 20 порций ацетиленового спирта C<sub>20</sub> связана со сжатием набухшего полимерметаллического поверхностного слоя под действием избытка продуктов реакции и агломерацией полимерпротектированных наночастиц палладия, а не вымыванием активной фазы.

Таким образом, изучено влияние модифицирующей добавки полимера на каталитические свойства системы 1 % Pd-ПЭГ/ZnO в гидрировании сложных ацетиленовых спиртов в олефиновые производные. Функции полимера заключаются в закреплении и стабилизации наночастиц палладия на поверхности носителя, предотвращении вымывания активной фазы в процессе гидрогенизации, что способствует значительному повышению эффективности катализатора в сравнении с нанесенным катализатором 1 % Pd/ZnO. Показано, что преимуществом предложенного адсорбционного способа получения катализаторов с равномерно распределенными наночастицами палладия на поверхности оксида цинка является использование экологически чистых водных растворов и исключение дополнительных затрат электроэнергии на высокотемпературные стадии прокалывания и восстановления, как в случае обычных нанесенных каталитических систем [15, 16].

Работа выполнена при финансовой поддержке ГУ Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (гранты AP05133114, AP05130377).

### Литература

1. *Toshima N.* // Inorganic nanoparticles: synthesis, applications, and perspectives. — Boca Raton : CRC press, 2011. — P. 475—510.
2. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. — М. : Химия, 2000.
3. *Corain B., Schmid G., Toshima N.* // Metal nanoclusters in catalysis and materials science: the issue of size control. — Amsterdam : Elsevier, 2007.
4. *Linse P., Källrot N.* // Solv. Macromol. — 2010. — **43**. — P. 2054—2068.
5. *Патент 2483 на полезную модель Республики Казахстан, B01J 31/06, B01J 31/28.* Способ приготовления катализатора с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования непредельных соединений / А. К. Жармагамбетова, К. С. Сейткалиева, А. С. Дарменбаева и др. — Оpubл. 10.02.2017.
6. *Zharmagambetova A. K., Seitkhalieva K. S., Talgatov E. T. et al.* // Kinet. and Catal. — 2016. — **57**. — P. 360—367.
7. *Жармагамбетова А. К., Заманбекова А. Т., Дарменбаева А. С. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — **53**, № 4. — С. 250—253. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — **53**, N 4. — P. 265—269 (Engl. Transl.)].
8. *Talgatov E. T., Auezkhanova A. S., Kapysheva U. N. et al.* // J. Inorg. and Organomet. Polym. and Mater. — 2016. — **26**. — P. 387—391.
9. *Sulman E., Bronstein L., Matveeva V. et al.* // Chem. Ing. Tech. — 2001. — **73**. — P. 663.
10. *Kurnasov E. V., Malyshkin A. B.* // Russ. Engin. Res. — 2017. — **37**. — P. 393—396.
11. *Pomogailo A. D., Dzhardimalieva G. I.* // J. Catal. — 2013. — **2013**. — P. 1—12.
12. *Yu W., Hou H., Xin Zh. et al.* // RSC Adv. — 2017. — **7**. — P. 15309—15314.
13. *Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Искаков Р. М. и др.* // Полимер-протектированные наночастицы металлов. — Алматы, 2010.
14. *Голубева Н. Д., Дюсеналин Б. К., Селенова Б. С. и др.* // Кинетика и катализ. — 2011. — **52**. — P. 250—255.
15. *Somorjai G. A., Contreras A. M., Montano M., Rioux R. M.* // PNAS Proc. of the National Academy of Sciences of the United States of America. — 2006. — **103**. — P. 10577—10583.
16. *Rioux R. M., Somorjai G. A.* // J. Phys. Chem. B. — 2005. — **109**. — P. 2192—2202.

Поступила в редакцию 25 мая 2018 г.

В окончательном варианте 7 июня 2018 г.

## Вплив поліетиленгліколю на будову і каталітичні властивості нанокompatитів 1 % Pd/ZnO у селективному гідруванні ацетиленових спиртів

А. К. Жармагамбетова<sup>1</sup>, Е. Т. Талгатов<sup>1</sup>, А. С. Ауезханова<sup>1</sup>,  
Х. С. Рафікова<sup>2</sup>, А. Т. Заманбекова<sup>3</sup>, Н. Ж. Тумабаєв<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского  
ул. Кунаева, 142, Алматы, Республика Казахстан. E-mail: zhalima309@gmail.com

<sup>2</sup> Университет Сатпаева  
ул. Сатпаева, 22а, Алматы, Республика Казахстан

<sup>3</sup> Казахская архитектурно-строительная академия  
ул. Рыскулбекова, 28, Алматы, Республика Казахстан

*Показано, що модифікація оксиду цинку поліетиленгліколем призводить до збільшення каталітичної активності нанокompatитів 1 % Pd/ZnO в реакції низькотемпературного селективного гідрування ацетиленових спиртів. Такий ефект обумовлено формуванням наночастинок паладію розміром 2—4 нм у полімерному шарі, який закріплено на поверхні оксиду цинку.*

**Ключові слова:** селективне гідрування; 3,7,15-триметилдодецин-1-ол-3; 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ол-3; паладієвий каталізатор; поліетиленгліколь; селективність; стабільність.

## Effect of Polyethylene Glycol on the Structure and Catalytic Properties of 1% Pd/ZnO Nanocomposites in the Selective Hydrogenation of Acetylenic Alcohols

А. К. Zharmagambetova<sup>1</sup>, Е. Т. Talgatov<sup>1</sup>, А. С. Auezkhanova<sup>1</sup>,  
Kh. Rafikova<sup>2</sup>, А. Т. Zamanbekova<sup>3</sup>, N. Zh. Tumabayev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry  
Kunayev St., 142, Almaty, Kazakhstan. E-mail: zhalima309@gmail.com

<sup>2</sup> Satbayev University  
Satbayev St., 22a, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup> Kazakh Academy of Architecture and Civil Engineering  
Ryskulbekov St., 28, Almaty, Kazakhstan

*It is shown that the modification of zinc oxide with polyethylene glycol leads to an increase in the catalytic activity of 1% Pd/ZnO nanocomposites in the reaction of low-temperature selective hydrogenation of acetylenic alcohols. This effect is due to the formation of palladium nanoparticles 2-4 nm in size in the polymer layer, which is fixed on the surface of zinc oxide.*

**Key words:** selective hydrogenation; 3,7,15-trimethyldodecin-1-ol-3; 3,7,11,15-tetramethylhexadecan-1-ol-3; palladium catalyst; polyethylene glycol; selectivity; stability.