

НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ В СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В ГИДРИРОВАНИИ АРЕНОВ

© 2021 г. С. Е. Любимов^{1,*}, А. А. Звинчук¹, А. А. Корлюков¹,
В. А. Даванков¹, О. П. Паренаго²

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991 Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: lssp452@mail.ru

Поступила в редакцию 7 июля 2020 г.

После доработки 24 июля 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Разработан новый метод введения наночастиц палладия в пористую сверхсшитую полистирольную матрицу. Композит, полученный восстановлением водородом $[Pd(\pi\text{-аллил})Cl]_2$ в сверхкритическом CO_2 ($СК-CO_2$), проявляет высокую каталитическую активность в гидрировании бензола и может быть последовательно использован в двенадцати циклах без снижения конверсии. Катализатор позволяет также проводить количественное гидрирование толуола, тетралина и фенола. Приводится сравнение полученной каталитической системы с палладиевым композитом, синтезированным традиционным образом на основе сверхсшитого полистирола.

Ключевые слова: сверхсшитый полистирол, наночастицы палладия, гидрирование, арены

DOI: 10.31857/S0028242121010081

Циклогексан и его производные являются важными химическими продуктами, широко используемыми в органическом синтезе (растворители), нефтехимии и фармацевтическом производстве [1–3]. Производные циклогексана могут быть получены либо его модификацией, либо гидрированием соответствующих замещенных ароматических соединений. Из-за невысокой реакционной способности циклогексана способы его модификации малоэффективны и применяются сравнительно редко. Таким образом, каталитическое гидрирование ароматических производных является основным подходом при получении замещенных производных циклогексана. Помимо этого, значительный интерес представляет гидрирование фенола для получения циклогексанона – основного сырья для синтеза адипиновой кислоты и капролактама [4].

В качестве катализаторов гидрирования бензола до циклогексана используется целый ряд различных металлокомплексных систем, однако гомогенно-каталитические процессы, несмотря на свою, как правило, высокую активность, имеют и существенные недостатки, основные из которых – сложность отделения катализатора от продуктов реакции и его однократное использование [5, 6]. Что касается известных гетерогенных катализаторов гидрирования бензола до циклогексана, то они

представлены системами на основе никеля, платины, палладия, родия, иридия и рутения [7].

Поскольку каталитическая активность гетерогенных катализаторов зависит от площади поверхности металла, доступной для реагирующих молекул, для ее повышения обычно используют катализаторы, нанесенные на пористую поверхность носителей неорганической или полимерной природы. Одна из перспективных полимерных подложек, характеризующихся очень высокой удельной поверхностью (обычно в диапазоне 800–1500 м²/г), – сверхсшитый полистирол (ССП) [8]. Так, например, наночастицы Pt, Pd и Ru, внедренные в матрицу СПП, применялись для селективного окисления лактозы, глюкозы и сорбозы [9–12]. Наночастицы Pt и Ru, нанесенные на промышленный микропористый СПП-сополимер MN-270, были успешно использованы в окислении растворенного в воде фенола [13–14]. Наночастицы Pd, иммобилизованные в стирол-дивинилбензолный полимер MN-270, были исследованы в гидрировании стеариновой кислоты до гептадекана [15]. Данный катализатор был также успешно испытан в газофазном гидрировании фенола [7]. СПП, содержащий наночастицы Pd, проявил высокую активность в реакции сочетания арилбромидов и хлоридов с фенилбороновой кислотой [17]. Сшитый

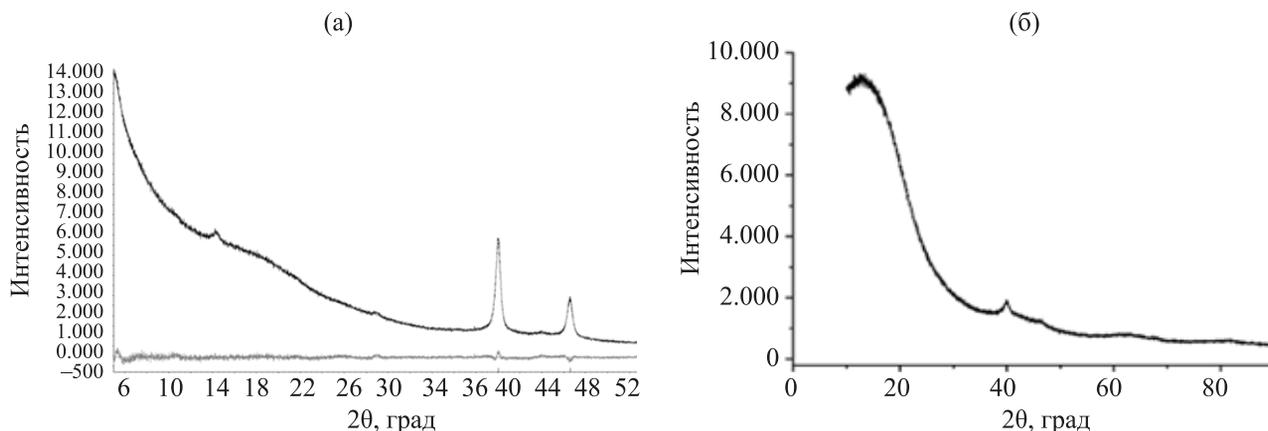


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма образцов композитов, полученных: а – в СК-СО₂, б – в водной среде.

сополимер MN-100, содержащий наночастицы Rh, показал высокую активность в гидроформилировании олефинов в СК-СО₂ в течение шести каталитических циклов без потери конверсии [18].

В настоящей работе сообщается о новом методе получения наночастиц Pd в матрице ССП, который заключается в разложении–восстановлении [Pd(π -аллил)Cl]₂ в СК-СО₂, содержащем водород, с последующим использованием полученного композита в гидрировании бензола, толуола, тетралина и фенола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента использовали бипористый (размер пор 71 и 1.6 нм) сверхсшитый стирол-дивинилбензольный полимер Macronet MN-200 с удельной поверхностью 1100 м²/г (Purolite, Великобритания), который перед использованием промывали MeOH и сушили при 110°C в течение 30 мин. Бис- π -аллилпалладий хлорид (Sigma-Aldrich) и хлорид палладия (ЗАО Аурат) дополнительно не очищали.

101 мг [Pd(π -аллил)Cl]₂ растворяли в CH₂Cl₂ (2.4 мл), добавляли к сверхсшитому полистиролу (0.7 г) и растворитель удаляли в вакууме. Восстановление нанесенного комплекса до металла проводили в автоклаве из нержавеющей стали в атмосфере водорода (55 атм), куда затем вводили СО₂ до общего давления 150 атм. Смесь нагревали в течение 3 ч (50°C), а затем медленно сбрасывали давление. Полученный композит серого цвета промывали ацетоном (5 мл) и сушили в вакууме.

Для сравнения готовили палладиевый катализатор традиционным способом, для чего 150 мг PdCl₂ при нагревании растворяли в 1 мл H₂O и 0.1 мл концентрированной HCl и добавляли к 1.0 г сорбента Macronet MN-200. После набухания полимера в растворе в течение 20 мин к нему добавляли раствор 600 мг формиата натрия и 450 мг

NaOH в 2 мл H₂O. Полученную смесь нагревали 10 мин при 80°C, готовый композит промывали водой (30 мл), MeOH (10 мл) и сушили в вакууме при нагревании (90°C).

Содержание палладия в образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на рентгеновском спектрометре Innov-X α -2000. Морфологию образцов изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа Hitachi HT7700. Порошковые рентгенограммы были получены с помощью дифрактометра Bruker D8 Advanced с использованием излучения CuK α (λ = 1.5406 Å).

Гидрирование ароматических соединений проводили в автоклаве из нержавеющей стали при температуре 55–110°C и необходимом давлении водорода в течение 24 ч в среде субстрата – метилхлорида или в СК-СО₂. По окончании реакции жидкую реакционную смесь отделяли от твердого катализатора и анализировали методами ГЖХ (Кристалл 2000М) и ¹H ЯМР (Bruker 400). При повторном использовании катализатора его сушили в вакууме и промывали CH₂Cl₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА среднее содержание палладия в композитах, полученных восстановлением в СК-СО₂ (образец 1) или формиатом натрия в водной среде (см. ниже) (образец 2), составило 6.0 и 6.07 мас.%, соответственно. На рис. 1 приведены результаты порошковой рентгенограммы обоих образцов композитов, где в образце 1 (рис. 1а) отчетливо видны дифракционные пики 2 θ при 39.98 и 46.56°, а в образце 2 (рис. 1б) – только при 39.98°, которые соответствуют гранецентрированной кубической кристаллической структуре наночастиц Pd. Расчет размера кристаллитов по интегральной ширине отражений с использованием формализма Lvol IB показывает, что средний размер наноча-

стиц Pd составляет 14.0 и 8.3 нм для образцов 1 и 2, соответственно.

Размер и морфология наночастиц Pd(0) в полимере были также исследованы с помощью ПЭМ-анализа измельченного композитного материала (рис. 2).

Было найдено, что в образце 1 наряду с крупными кластерами палладия также были сформированы наночастицы размером 5–8 нм. В образце 2 находятся частицы палладия практически такого же размера (~10 нм), но при этом наблюдается их более разреженное распределение в матрице ССП. Гистограммы распределения частиц в образцах, полученных в СК-СО₂ и воде представлены на рис. 3.

Палладиевые композиты были использованы в качестве катализаторов гидрирования модельных ароматических углеводородов (табл. 1).

Как следует из полученных данных, при 55°C конверсия бензола составила 55%, использование более высокой температуры реакции (110°C) приводило к полной конверсии субстрата. В случае палладиевого катализатора, полученного в водной среде, конверсия бензола составляла только 64% при тех же условиях (110°C).

Для проверки возможности повторного использования катализатора была проведена серия из двенадцати последовательных циклов гидрирования. Во всех экспериментах при тех же условиях была получена полная конверсия бензола, его следы не обнаруживались в реакционной смеси после завершения последнего цикла. Следует также отметить, что в ходе последовательных опытов, по данным РФА, не происходит «вымывания» частиц палладия из матрицы носителя. Помимо бензола было проведено также гидрирование толуола и тетралина на катализаторе, восстановленном в среде СК-СО₂. При этом оба субстрата были прогидрированы количественно до метилциклогексана и декалина, соответственно (табл. 1).

Катализатор также был использован для гидрирования фенола в среде СН₂Сl₂, без растворителей и в СК-СО₂ (табл. 2).

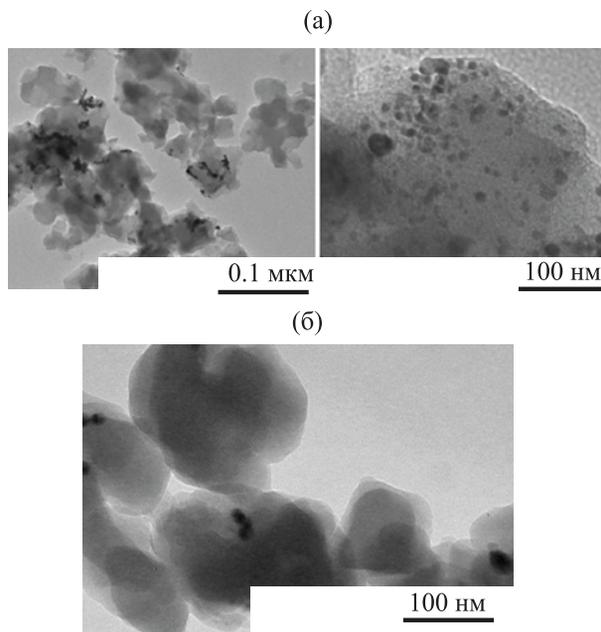


Рис 2. ПЭМ-изображения образцов композитов: а – образец 1, полученный в СК-СО₂, б – образец 2, полученный в водной среде.

В случае СН₂Сl₂ наблюдается практически полная конверсия фенола с соотношением циклогексанол/циклогексанон = 19/81 (табл. 2, опыт 1), причем селективность не изменяется при повышенном давлении водорода (табл. 2, опыт 2). В отсутствие растворителя также достигается практически полная конверсия субстрата, но селективность снижается (опыт 3). При использовании в качестве реакционной среды СК-СО₂ основным продуктом становится циклогексанол (опыт 4), выход которого несколько уменьшается с повышением температуры (опыт 5).

Таким образом, в работе предложен новый метод формирования наночастиц палладия путем восстановления [Pd(π-аллил)Cl]₂ водородом в СК-СО₂ в матрице сверхсшитого полистирола. Полу-

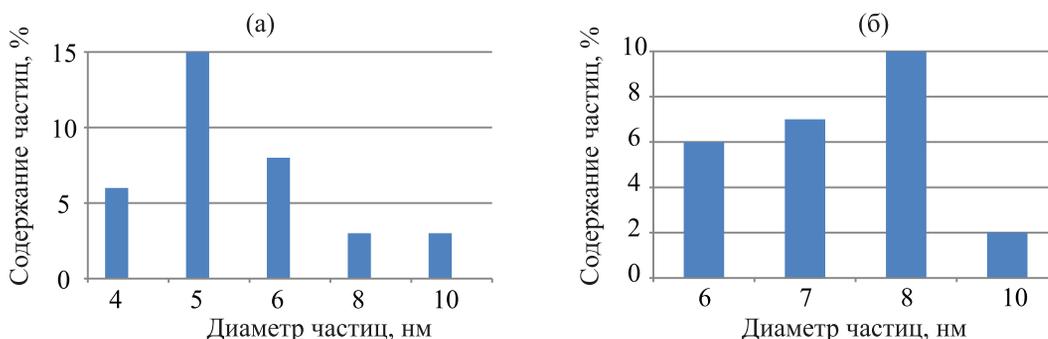


Рис. 3. Гистограммы распределения наночастиц Pd: а – образец 1, полученный в СК-СО₂; б – образец 2, полученный в водной среде (б).

Таблица 1. Результаты гидрирования ароматических соединений на Pd-композитах. [Pd] = 0.5 мол. %, $P(H_2)$ = 55 атм, время 24 ч, композит 50 мг, арен 0.45 г

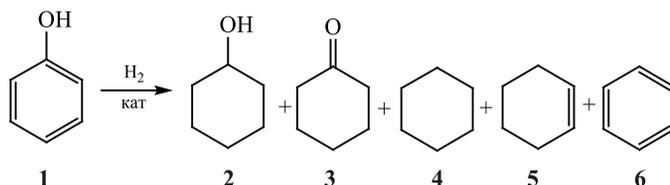
Образец Pd-композита ^a	Субстрат	T, °C	Конверсия, %	Продукт реакции
1	Бензол	55	55	Циклогексан
1	Бензол	110	100	Циклогексан
2	Бензол	110	64	Циклогексан
1	Толуол	110	100	Метилциклогексан
1	Тетралин	110	100	Декалин

^a **1** получен в СК-СО₂, **2** – в водной среде.

Таблица 2. Результаты гидрирования фенола на Pd-композите (образец **1**). [Pd] = 2.0 мол. %, $P(H_2)$ = 55 атм, время 24 ч, композит 33 мг, фенол 93 мг

№ опыта	Среда	Общее давление, атм	T, °C	Конверсия, %	Отношение выхода продуктов 2:3 ^a
1	CH ₂ Cl ₂	55	55	99.7	19:81
2	CH ₂ Cl ₂	150	55	100	18:82
3	–	55	55	99.5	36:64
4	СК-СО ₂	150	55	98	62:38
5	СК-СО ₂	150	70	100	55:45

^a Продукты **4–6** найдены в следовых количествах во всех опытах. На схеме представлены основные продукты реакции гидрирования фенола [19–22]:



(**1**) фенол, (**2**) циклогексанол, (**3**) циклогексанон, (**4**) циклогексан, (**5**) циклогексен, (**6**) бензол.

ченый композит показал высокую активность в гидрировании бензола, которая не снижалась при 12-ти кратном использовании одного образца катализатора. Кроме этого, продемонстрирована эффективность катализатора в гидрировании толуола до метилциклогексана и тетралина до декалина, а также в гидрировании фенола в циклогексанол и циклогексанон в среде CH₂Cl₂, СК-СО₂ и массе субстрата.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-29-06032. Авторы благодарят отдел структурных исследований Института органической химии им. Зелинского (г. Москва) за проведение анализа методом электронной микроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Любимов Сергей Евгеньевич, д.х.н., г.н.с., ORCID – 0000-0002-7076-7325

Звинчук Анастасия Александровна, ORCID – 0000-0001-8257-729X

Корлюков Александр Александрович, д.х.н., в.н.с., ORCID – 0000-0002-5600-9886

Даванков Вадим Александрович, д.х.н., г.н.с., ORCID – 0000-0002-1018-1840

Паренаго Олег Павлович, д.х.н., г.н.с., ORCID – 0000-0002-4869-4035

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stanislaus A.B., Cooper H.* Aromatic hydrogenation catalysis: A review // *Catal. Rev.* 1994, V. 36. P. 75–81. <https://doi.org/10.1080/01614949408013921>
2. *Maegawa T., Akashi A., Yaguchi K., Iwasaki Y., Shigetsura M., Monguchi Y., Sajiki H.* Efficient and practical arene hydrogenation by heterogeneous catalysts under mild conditions // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. P. 6953–6963. <https://doi.org/10.1002/chem.200900361>
3. *Domanska U., Morawski P., Piekarska M.* Solubility of perfumery and fragrance raw materials based on

- cyclohexane in 1-octanol under ambient and high pressures up to 900 MPa // *J. Chem. Thermodynamics*. 2008. V. 40. P. 710–717. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.10.004>
4. *Nelson N., Manzano J., Sadow A., Overbury S., Slowing I.* Selective hydrogenation of phenol catalyzed by palladium on high-surface-area ceria at room temperature and ambient pressure // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 2051–2061. <https://doi.org/10.1021/cs502000j>
 5. *Rakowski M.C., Hirsekorn F.J., Stuhl L.S., Muetterties E.L.* Catalytic homogeneous hydrogenation of arenes. 4. Characterization of the basic reaction and the catalysts // *Inorg. Chem.* 1976. V. 15. № 10. P. 2379–2382. <https://doi.org/10.1021/ic50164a013>
 6. *Bayram E., Linehan J.C., Fulton J.L., Roberts J.A.S., Szymczak N.K., Smurthwaite T.D., Ozkar S., Balasubramanian M., Finke R.G.* Is it homogeneous or heterogeneous catalysis derived from [RhCp*Cl₂]₂? In operando XAFS, kinetic, and crucial kinetic poisoning Evidence for subnanometer Rh₄ cluster-based benzene hydrogenation catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 18889–188902. <https://doi.org/10.1021/ja2073438>
 7. *Zhu L., Sun H., Fu H., Zheng J., Zhang N., Li Y., Chen B.H.* Effect of ruthenium nickel bimetallic composition on the catalytic performance for benzene hydrogenation to cyclohexane // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 49. P. 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.016>
 8. *Tan L., Tan B.* Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3322–3356. <https://doi.org/10.1039/c6cs00851h>
 9. *Sidorov S.N., Volkov I.V., Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Valetsky P.M., Bronstein R., Karlinsey L.M., Zwanziger J.W., Matveeva V.G., Sulman E.M., Lakina N.V., Wilder E.A., Spontak R.J.* Platinum-containing hyper-cross-linked polystyrene as a modifier-free selective catalyst for l-sorbose oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 43. P. 10502–10510. <https://doi.org/10.1021/ja0107834>
 10. *Sulman E., Matveeva V., Bronstein L., Sidorov A., Lakina N., Sidorov S., Valetsky P.* Platinum-containing polymeric Catalysts in direct l-sorbose oxidation // *Green. Chem.* 2003. V. 5. P. 2005–2008. <https://doi.org/10.1039/B210350H>
 11. *Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S., Marceau E., Kustov L., Tkachenko O., Bykov A., Matveeva V., Sulman M., Lakina N.* Catalytic properties of Ru nanoparticles introduced in a matrix of hypercrosslinked polystyrene toward the low-temperature oxidation of d-glucose // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 278. P. 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.08.029>
 12. *Sulman E.M., Matveeva V.G., Bronstein L.M., Sulman M.G., Doluda V.D., Tokarev A.V., Murzina E.V., Murzin D.Yu.* Novel nano catalysts on the base of hypercrosslinked polystyrene for carbohydrates oxidation // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2006. V. 162. P. 119–126. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)80898-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)80898-0)
 13. *Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G., Sulman M.G., Lakina N.V., Sidorov A.I., Valetsky P.M., Bronstein L.M.* Kinetics of phenol oxidation over hypercrosslinked polystyrene impregnated with Pt nanoparticles // *Chem. Eng. J.* 2007. V. 134. P. 256–161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.069>
 14. *Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G., Sulman M.G., Bykov A.V., Lakina N.V., Sidorov A.I., Valetsky P.M., Bronstein L.M.* Phenol catalytic wet air oxidation over Ru nanoparticles formed in hypercrosslinked polystyrene // *Top. Catal.* 2013. V. 56. P. 688–695. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0028-z>
 15. *Sapunov V.N., Stepacheva A.A., Sulman E.M., Warna J., Maki-Arvela P., Sulman M.G., Sidorov A.I., Stein B.D., Murzin D.Yu., Matveeva V.G.* Stearic acid hydrodeoxygenation over Pd nanoparticles embedded in mesoporous hypercrosslinked polystyrene // *J. Ind. Eng. Chem.* 2017. V. 46. P. 426–435. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.013>
 16. *Sulman E.M., Ivanov A.A., Chernyavsky V.S., Sulman M.G., Bykova A.I., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Matveeva V.G., Bronstein L.M., Stein B.D., Kharitonov A.S.* Kinetics of phenol hydrogenation over Pd-containing hypercrosslinked polystyrene // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 176–177. P. 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.044>
 17. *Lyubimov S.E., Vasil'ev A.A., Korlyukov A.A., Ilyin M.M., Pisarev S.A., Matveev A.E., Chalykh V.V., Zlotin S.G., Davankov V.A.* Palladium-containing hypercrosslinked polystyrene as an easy to prepare catalyst for suzuki reaction in water and organic solvents // *React. Funct. Polym.* 2009. V. 69. P. 755–758. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2009.06.004>
 18. *Lyubimov S.E., Rastorguev E.A., Lubentsova K.I., Korlyukov A.A., Davankov V.A.* Rhodium-containing hypercross-linked polystyrene as a heterogeneous catalyst for the hydroformylation of olefins in supercritical carbon dioxide // *Tetrahedron Let.* 2013. V. 54. P. 1116–1119. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.12.063>
 19. *Talukdar A.K., Bhattacharyya K.G., Sivasanker S.* Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1993. V. 96. P. 229–239. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(90\)80012-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(90)80012-4)
 20. *Chen H.He.Y., Pfefferle L.D., Pu W., Wu Y., Qi S.* Phenol catalytic hydrogenation over palladium nanoparticles supported on metal-organic frameworks in the aqueous phase // *Chem. Cat. Chem.* 2018. V. 10. P. 2558–2570. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800211>
 21. *Chatterjee M., Kawanami H., Sato A., Chatterjee T., Yokoyama T., Suzuki* Hydrogenation of phenol in supercritical carbon dioxide catalyzed by palladium supported on Al-MCM-41: A facile route for one-pot cyclohexanone formation // *Adv. Synth. Catal.* 2009. V. 351. P. 1912–1924. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900144>
 22. *Rode C.V., Joshi U.D., Sato O., Shirai M.* Catalytic ring hydrogenation of phenol under supercritical carbon dioxide // *Chem. Commun.* 2003. P. 1960–1961. <https://doi.org/10.1039/B304344D>