

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИЭТИЛЕН-(ПРОПИЛЕН)-ГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТОВ
С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

© М. Ж. Буркеев¹, Т. О. Хамитова^{1*}, Д. Хавличек²,
А. Ж. Сарсенбекова¹, С. Ж. Давренбеков¹, Е. М. Тажбаев¹,
Г. Е. Кожобекова¹, Ж. К. Иманбекова¹, А. Н. Болатбай¹

¹ Карагандинский государственный университет им. акад. Е. А. Букетова, Республика Казахстан

² Карлов Университет, Прага, Чешская Республика

* E-mail: khamitova.t@inbox.ru

Поступила в Редакцию 2 июля 2018 г.

После доработки 1 октября 2018 г.

Принята к публикации 10 октября 2018 г.

Статья посвящена синтезу и исследованию новых полимерных моно- и биметаллических наноконструкций на основе сополимеров полиэтилен-(пропилен)-гликольмалеинатов с акриловой кислотой и металлическим серебром и никелем. Имобилизацию частиц металлов в подложки сополимеров осуществляли методом восстановления металлов Ag^+ , Ni^{2+} до Ag^0 , Ni^0 гипофосфитом натрия в растворе их нитратов в присутствии катализатора — аммиачного раствора хлорида серебра. Обсуждается строение и состав полученных комплексов, установленные методами спектроскопии, калориметрии, микроскопии и хроматографии. Каталитическая активность исследована на модельной реакции гидрирования пиридина.

Ключевые слова: полиэтиленгликольмалеинат, полипропиленгликольмалеинат, катализ, наночастицы, металл-полимерный комплекс, гидрирование.

DOI: 10.1134/S0044461819010018

Большое количество исследований посвящено проблеме синтеза наночастиц, наносистем и изучению их свойств [1, 2]. Детальному анализу различных способов синтеза наночастиц посвящены обзоры [3–5], а их свойствам — работы [6–8].

Повышенный интерес исследователей к наночастицам металлов, стабилизированных полимерами, обусловлен возможностью контроля кинетики роста, размеров, стабильности наночастиц, что в итоге определяет их каталитические, магнитные, электрические, оптические, медико-биологические и другие свойства. Уменьшение размеров частиц катализатора

до нанометровых позволяет увеличить поверхность контакта полимера с реакционной средой и тем самым в разы повысить эффективность катализа, а гелевая матрица предохраняет частицы от коагуляции и окисления. Из этого следует, что синтез новых нанокатализаторов типа металл-полимерная матрица открывает широкие возможности их применения в катализе, нефтяной промышленности, органическом синтезе и др. Поэтому в настоящее время поиск новых каталитических систем, в частности нанокатализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью, является актуальной задачей.

Ранее в работе [9] были синтезированы металл-полимерные комплексы (МПК) на основе сополимеров полиэтиленгликольмалеинат:акриловая кислота (п-ЭГМ:АК), полипропиленгликольмалеинат:акриловая кислота (п-ПГМ:АК) с переходными металлами Ni, Co. Исследования показали возможность использования сополимеров поли-(этилен)-пропиленгликольмалеинатов с акриловой кислотой в качестве матрицы для получения эффективных металл-полимерных комплексов для гидрирования органических соединений. Методами электронно-микроскопического и динамического рассеяния света определен средний размер наночастиц (112 нм), имеющих сферическую форму и равномерное распределение вдоль поперечного сечения полимера. Содержание никеля и кобальта в комплексах составляет 0.52 и 0.48 мас% соответственно в сополимере п-ЭГМ:АК, 0.49 и 0.51 мас% в сополимере п-ПГМ:АК. Установлено, что повышение температуры с 25 до 40°C позволяет существенно увеличить скорость гидрирования пиридина вследствие активации катализатора и увеличения числа активных центров катализатора за счет набухания полимерной сетки и перехода ее из сжатого глобулярного состояния в развернутое.

Целью настоящей работы являлся синтез и исследование новых моно- и гибридных нанокompозитов с каталитической активностью на основе «smart» полимерной матрицы п-ЭГМ(п-ПГМ):АК с благородными и переходными металлами. Результаты данных исследований способствуют расширению теоретических представлений об особенностях формирования металл-полимерных комплексов и вносят вклад в теорию и практику способов получения нанокompозитов.

Экспериментальная часть

Синтез п-ЭГМ:АК/Ag, п-ЭГМ:АК/Ni, п-ЭГМ:АК/Ag-Ni, п-ПГМ:АК/Ag, п-ПГМ:АК/Ni, п-ПГМ:АК/Ag-Ni. Имобилизацию частиц металлов в подложки сополимеров п-ЭГМ:АК, состава 14.8:85.2 мас% и п-ПГМ:АК, состава 15.1:84.9 мас% осуществляли методом восстановления Ni^{2+} , Ag^+ до Ni^0 , Ag^0 гипофосфитом натрия в 0.1 М растворе их нитратов в присутствии катализатора — аммиачного раствора хлорида серебра. Восстановление Ni^{2+} , Ag^+ в объеме полимерной матрицы п-ЭГМ:АК, п-ПГМ:АК осуществляется в несколько стадий: внедрение в полимерную матрицу ионов Ni^{2+} , Ag^+ ; диффузия реагентов внутри полимерной матрицы; реакция между нитратами никеля, серебра и гипофосфитом натрия, протекающая с образованием наноразмерных частиц металлов (НРЧ).

Первую группу составляют металл-полимерные комплексы на основе сшитого сополимера п-ЭГМ:АК с никелем и серебром: п-ЭГМ:АК/Ag (МПК-1), п-ЭГМ:АК/Ni (МПК-2), п-ЭГМ:АК/Ag-Ni (БПК-1), вторая группа металл-полимерных комплексов — это п-ПГМ:АК/Ag (МПК-3), п-ПГМ:АК/Ni (МПК-4), п-ПГМ:АК/Ag-Ni (БПК-2). Основные структурные фрагменты для МПК-1 (а), МПК-3 (б) приведены на рис. 1.

Исследование структуры, морфологии, элементного состава синтезированных комплексов проводили методом микроскопии на РЭМ MIRA 3 TESCAN Oxford Instruments (2012) с высокоэффективным кремний-дрейфовым детектором X-Act для элементного анализа при ускоряющем напряжении 20 кВ (рис. 2). Для получения изображения ультратонкого образца путем пропускания через него пучка электронов использовали универсальный термополевоу трансмиссионный электронный микроскоп (ТЭМ) JEOL JEM-2100 200 кВ (Япония) на базе кафедры аналитической и неорганической химии Университета Карлов (Прага, Чешская Республика), разрешение при оптимальной рабочей дистанции — 0.8 нм при 2 кВ, в точке схождения — 1.2 нм при 1 кВ. Термическую стабильность композитов исследовали термогравиметрически на синхронном ТГА/ДТА/ДСК анализаторе LabSYSEvo (2014) в интервале температур 30–1000°C в тигле из оксида алюминия при скорости нагрева 5 град·мин⁻¹ на воздухе с расходом 30 мл·мин⁻¹, путем разложения навески с массой 20 мг (рис. 3). Количество адсорбированного металла в комплексе определяли на лазерно-эмиссионном спектрометре Laesmatrix (2012) с двухимпульсным лазером YAG:Nd (алюмоиттриевый гранат, легированный неодимом) с длиной волны генерируемого излучения 1064 нм, энергией импульса излучения 100 мДж, длительностью импульса 10–15 нс и частотой повторения импульсов 1–20 Гц методом обработки полученных спектров с помощью программного обеспечения и определения массовых долей элементов по положениям и интенсивностям характерных спектральных линий (рис. 4). В качестве источника лазерного возбуждения используется частотный двухимпульсный лазер YAG:Nd (алюмоиттриевый гранат, легированный неодимом) с длиной волны генерируемого излучения 1064 нм, энергией импульса излучения 100 мДж, длительностью импульса 10–15 нс и частотой повторения импульсов 1–20 Гц.

Гидрирование пиридина проводили в диафрагменной электрокаталитической термостатирующей ячейке, разделенной на анодную и катодную части мембранной диафрагмой марки МК-40, согласно методике [10]. Анодом служила платиновая сетка, катодом —

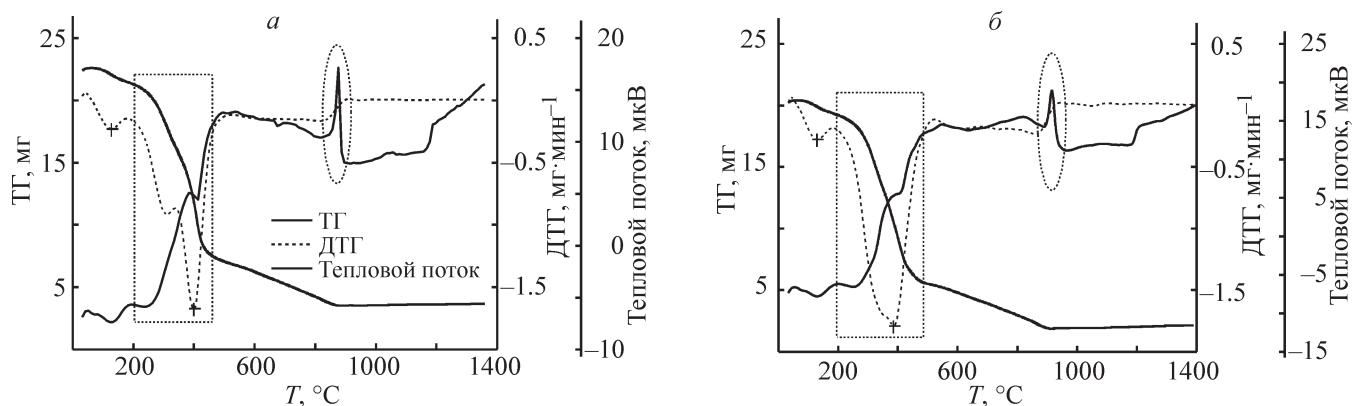


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки: п-ПГМ:АК/Ni (а), п-ПГМ:АК/Ag (б), п-ПГМ:АК/Ag–Ni (в).

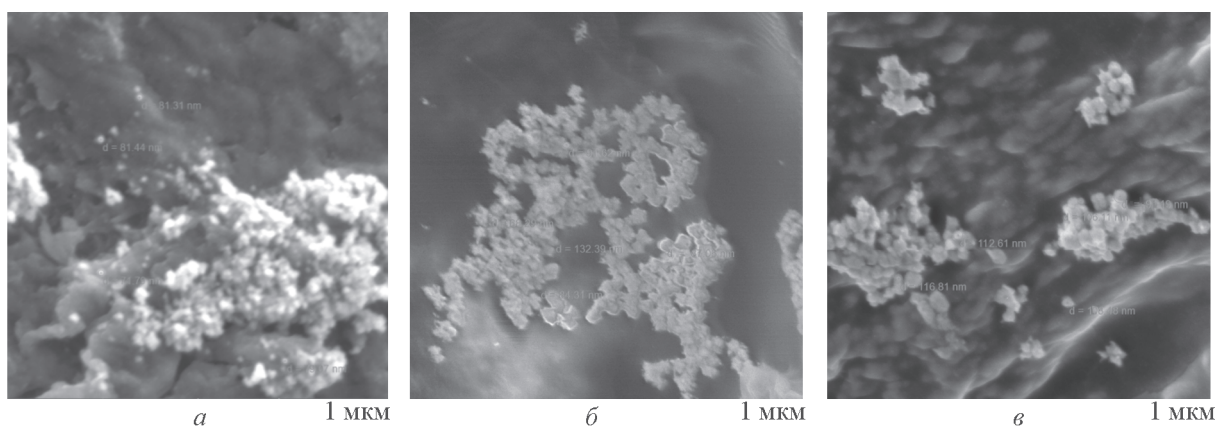


Рис. 3. Термограммы полимерной матрицы п-ЭГМ/АК (а), металл-полимерного комплекса п-ЭГМ/АК–Ag⁰ (б).

медная пластина (проводник I рода) с площадью поверхности 0.048 дм^2 , которая плотно прилегает ко дну электролизера и служит подложкой для катализатора. Гидрирование пиридина проводили при разных значениях силы тока, разных температурах. Оно включало следующие этапы: 1) запуск процесса — ввод растворов и регулирование условий процесса, в качестве анолита использовали 20%-ный раствор NaOH, католита — 5%-ный раствор NaOH; 2) насыщение — полученные металл-полимерные комплексы в течение 30 мин насыщали электрокаталитическим водородом в катодной части ячейки до установления соотношения объемов выделившихся H_2 и O_2 в бюретках, равного 2:1; 3) гидрирование — в катодное пространство ячейки вводили навеску субстрата (пиридина) и каждые 2 мин отмечали объемы выделившихся водорода и кислорода, гидрирование вели до прекращения поглощения водорода. По количеству поглощенного водорода определяли скорость восстановления пиридина W_{H_2} ($\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$) и коэффициент использования водорода.

Анализ продуктов реакции гидрирования выполняли на хроматографе Agilent 7890A с масс-селек-

тивным детектором 5975 С. Полученные продукты на католисте экстрагировали диэтиловым эфиром в соотношении 1:1. Предварительная подготовка образцов проводилась на вибрационной мельнице CryoMill (Retsch, Германия, 2015).

Обсуждение результатов

Одна из особенностей металл-полимерных композиций в том, что активные компоненты в виде нано- и микрокристаллов распределяются в объеме полимерной матрицы, которая их стабилизирует, сохраняя при этом высокую активность металлических частиц и оставаясь высокоэластичным носителем. При этом композиты металл/полимер, сочетающие уникальные свойства полимера и металла, приобретают ряд новых качеств, которые могут отсутствовать у отдельно взятых материалов. Этот новый класс материалов используют как электродные материалы для создания высокочувствительных селективных электродов, химических сенсоров, различного рода датчиков, детекторов, способных давать отклик на

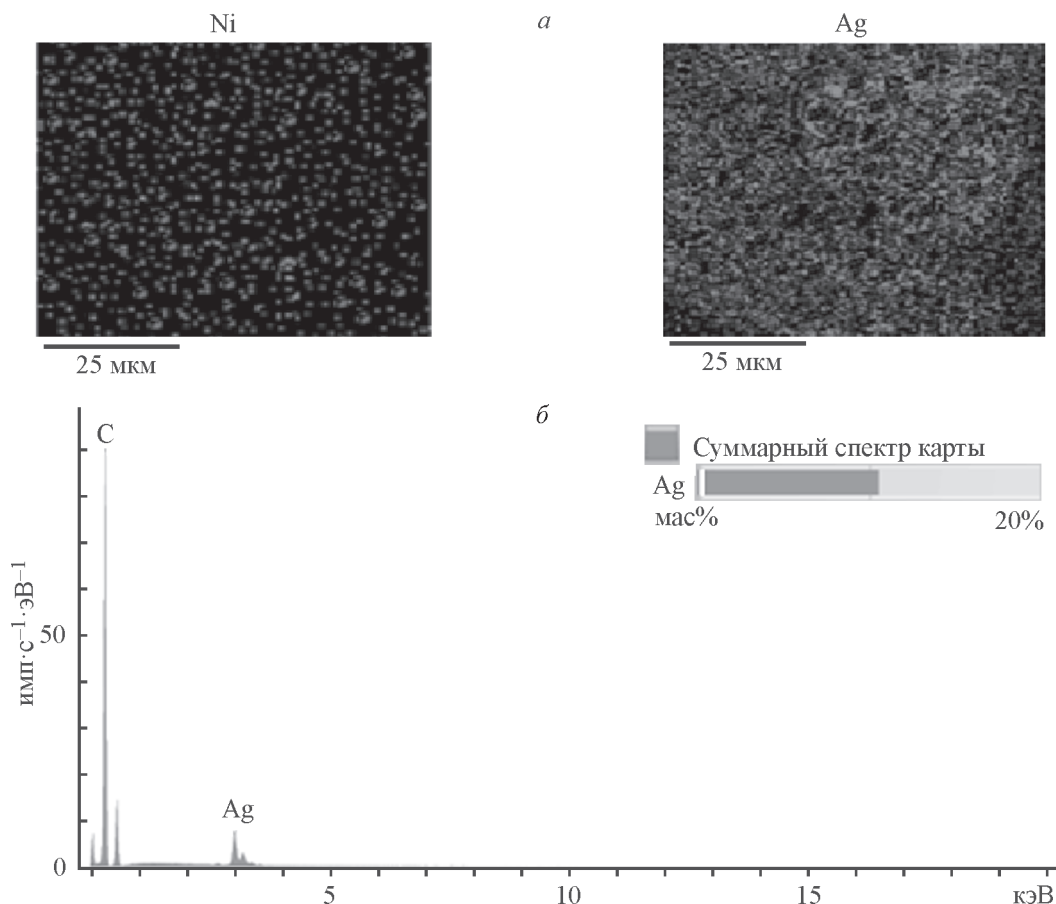


Рис. 4. Микроснимки: распределение отдельных элементов на поверхности (а) и в объеме матрицы п-ЭГМ/АК (б).

ионы и молекулы анализируемых веществ в растворах при мониторинге различных природных объектов. Композиты металл/полимер эффективны как катализаторы и электрокатализаторы [11]. При этом наночастицы в полимерной матрице обеспечивают повышение производительности за счет большей удельной поверхности по сравнению с обычными катализаторами на основе дисперсных металлов.

Нанокompозитные материалы с включением дисперсных частиц благородных металлов Ag, Au, Pt, Pd, а также Cu, Ni, Fe, Co [12] в связи с возможностью их применения в новых электрических, магнитных, каталитических и сенсорных устройствах представляют особый интерес. Сочетание индивидуальных свойств металла и полимера приводит к ряду положительных эффектов, в число которых входит увеличение каталитической активности материала.

Строение всех синтезированных моно- и биметаллических полимерных комплексов подтверждено данными ИК спектроскопии (см^{-1}):

— п-ЭГМ:АК/Ag, темно-серый порошок: 3429 (О-Н); 2928 (C-H_{st}); 2854, 2357 (C-H_{st}, CH₂-N_{st});

1639 [C=O_{связ} с OH(COOH)]; 1462 (CH₂ δ); 1165, 1095 (CH₃ δ); 552 (Me);

— п-ЭГМ:АК/Ni, светло-зеленый порошок: 3433 (О-Н); 2932 (C-H_{st}); 2847, 2357 (C-H_{st}, CH₂-N_{st}); 1619 [C=O_{связ} с OH(COOH)]; 1458 (CH₂ δ); 1169, 1114 (CH₃ δ); 543 (Me);

— п-ЭГМ:АК/Ag-Ni, серый порошок: 3410 (О-Н); 2960 (C-H_{st}); 2831 (C-H_{st}, CH₂-N_{st}); 1623 [C=O_{связ} с OH(COOH)]; 1172 (CH₃ δ); 603 (Me);

— п-ПГМ:АК/Ag, темно-серый порошок: 3420 (О-Н); 2930 (C-H_{st}); 2844, 2377 (C-H_{st}, CH₂-N_{st}); 1649 [C=O_{связ} с OH(COOH)]; 1480 (CH₂ δ); 1171 (CH₃ δ); 503 (Me);

— п-ПГМ:АК/Ni, светло-зеленый порошок: 3441 (О-Н); 2978 (C-H_{st}); 2360 (C-H_{st}, CH₂-N_{st}); 1716 [C=O_{связ} с OH(COOH)]; 1454 (CH₂ δ); 1165 (CH₃ δ); 509 (Me);

— п-ПГМ:АК/Ag-Ni, серый порошок: 3410 (О-Н); 2924 (C-H_{st}); 2843 (C-H_{st}, CH₂-N_{st}); 1628 [C=O_{связ} с OH(COOH)]; 1157 (CH₃ δ); 648 (Me).

Термическое поведение синтезированных МПК изучено на примере нанокompозита серебра п-ЭГМ/

АК–Ag⁰ (рис. 3, б). Согласно данным термогравиметрического анализа композита п-ЭГМ/АК–Ag⁰ первый эндотермический пик при 30–100°C соответствует отщеплению связанной воды, а второй — деградации сополимера п-ЭГМ/АК при 200–900°C. При температуре ~400°C наблюдается интенсивный экзотермический эффект, обусловленный разложением соединения с отрывом карбоксильных групп. О данном факте свидетельствует уменьшение интенсивности полос при 1639 см⁻¹ в 2 раза. Термогравиметрическая кривая участка при ~855–900°C сопровождается стабилизацией массы. Общая потеря массы до 900°C составляет 99.09%. Визуально данный переход сопровождается почернением соединений, что, вероятно, связано с остатком наночастиц Ag ~1%.

Согласно данным растрового электронного микроскопа MIRA 3 Tescan размер наночастиц металлов зависит от размера пор исходных полимерных матриц — п-ЭГМ:АК, п-ПГМ:АК. Для МПК-1,2, полученных на основе п-ЭГМ:АК состава 14.8:85.2 мас%, размер частиц составил 80 ± 10 нм, что соответствует более плотной структуре носителя. Для МПК на основе п-ПГМ:АК состава 15.1:84.9 мас% размер частиц равен 85 ± 5 нм, что согласуется с размерами пор, оцененных с помощью ТЭМ (табл. 1). На рис. 2 приведены микроснимки второй группы МПК — п-ПГМ:АК/Ag (МПК-3), п-ПГМ:АК/Ni, п-ПГМ:АК/Ag–Ni.

Результаты энергодисперсионной спектроскопии показывают относительно равномерное распределение Ni⁰, Ag⁰ вдоль поперечного сечения полимера. Среднее количество частиц металлов на 25 мкм составляет ~1800 ± 100 ед. частиц Ag и ~1200 ± 100 ед. Ni (рис. 4). Соотношение металлов Ag:Ni 60:40% в сополимере п-ЭГМ:АК и 58:42% в сополимере п-ПГМ:АК (табл. 1, рис. 5).

Основные характеристики синтезированных моно- и биметаллических полимерных комплексов приведены в табл. 1.

Проведены исследования показателя скорости реакции при использовании полученных моно- и биметаллических катализаторов при условиях опыта: $I = 1–1.5$ А, $T = 30–35$ °С. Кривая зависимости скорости W реакции гидрирования пиридина в пиперидин от времени t имеет 3 участка. Скорость гидрирования пиридина для данных БПК-1,2 увеличивается постепенно и достигает максимального значения через ~6–9 мин после начала реакции, а затем резко падает. В этот период времени, согласно хроматографическому анализу, в реакционной среде наблюдается накопление основного продукта пиперидина от 30 до 40%. Из данных табл. 2 можно видеть, что скорость реакции с использованием биметаллических систем увеличивается в ~5–6 раз в сравнении с монометаллическим никелем и в ~10–11 раз выше, чем без катализатора, и соответственно селективность по пиперидину выше в ~3–4 раза.

Результаты исследований показывают, что оптимальными условиями опыта для электрокаталитического гидрирования пиридина являются 1.5 А и 35°С на биметаллическом катализаторе п-ЭГМ:АК/Ag–Ni (0.9% Me), на котором скорость реакции и селективность по пиперидину максимальные.

В табл. 3 приведены результаты повторного использования биметаллического катализатора п-ЭГМ:АК/Ag⁰–Ni⁰ (0.9%). Видно, что при использовании 0.9% Me катализатора БПК-1 повторное использование приводит лишь к небольшой потере активности. Следует отметить, что полученные системы могут быть легко отделены от продуктов реакции и использованы многократно без потери активности.

Таблица 1

Основные характеристики синтезированных моно- и биметаллических полимерных комплексов

Комплекс	Размер пор матрицы, нм	Содержание металла в композите, мас% расч./практ.	Размер частиц, нм	Морфология НРЧ	Среднее количество наночастиц на 25 мкм
МПК-1	700 ± 150	10/9.02	71 ± 3	Сфера	1800 ± 150
МПК-2	700 ± 150	10/9.01	89 ± 5	Ромб	1200 ± 100
МПК-3	800 ± 200	10/9.08	76 ± 5	Сфера	1700 ± 150
МПК-4	800 ± 200	10/9.10	93 ± 6	Ромб	1230 ± 100
БПК-1	700 ± 150	10/9.16	98 ± 4	Сфера, ромб	1550 ± 50 ед. Ag и 300 ± 50 ед. Ni
БПК-2	800 ± 200	10/9.00	104 ± 3	Сфера, ромб	1600 ± 100 ед. Ag и 350 ± 50 ед. Ni

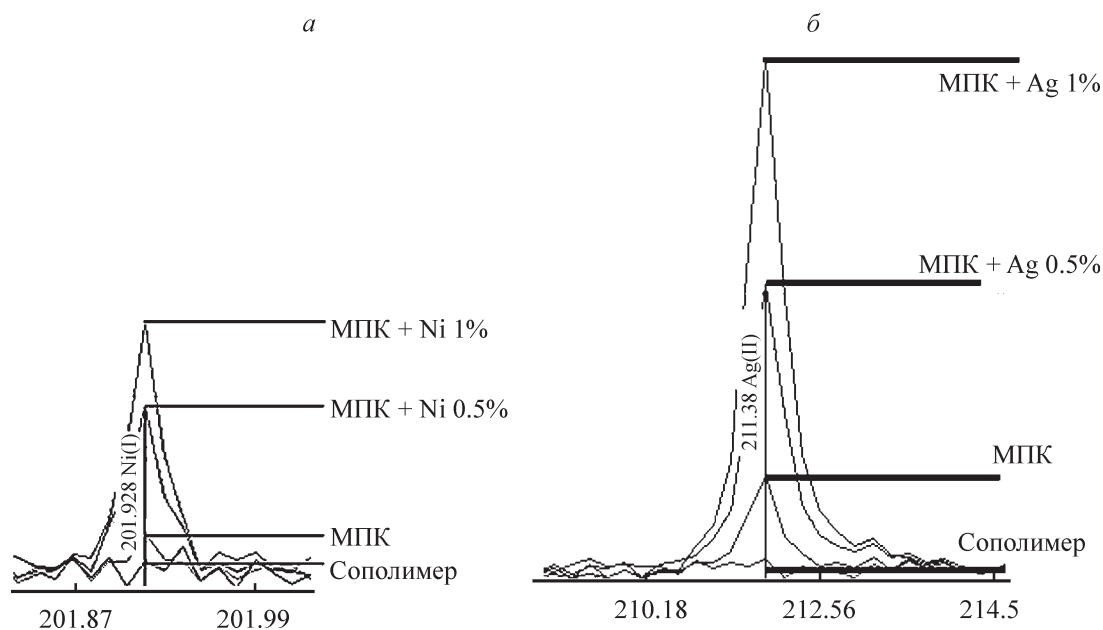


Рис. 5. Интенсивность пиков металлов Ni(I) 201.928 (а), Ag(II) 211.38 (б) при варьировании массы.

Таблица 2

Экспериментальные данные и результаты гидрирования пиридина на скелетных, моно- и биметаллических катализаторах и без катализатора

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Сила тока, А	Давление, мм рт. ст.	Продукты гидрирования, %			Скорость реакции $W \cdot 10^{-6}$, моль \cdot с $^{-1}$
				пиридин	пиперидин	вторичные продукты	
Без катализатора	30	1	762	91.8	8.2	—	0.1
		1.5	764	90.1	9.9	—	0.2
	35	1	751	90.6	9.4	—	0.2
		1.5	755	88.8	11.2	—	0.2
МПК-2	30	1	758	80.9	19.1	—	0.3
		1.5	758	77.7	22.3	1.2	0.5
	35	1	763	79.3	20.7	1.1	0.3
		1.5	760	75.8	24.3	1.5	0.6
БПК-1	30	1	776	11	84.82	4.2	1.8
		1.5	767	9.3	86.78	3.9	3.1
	35	1	768	5.6	87.32	5.1	2.2
		1.5	767	5.8	89.7	4.5	3.3
МПК-1	30	1	775	25.5	68.26	6.2	1.7
		1.5	771	20.7	74.82	4.5	2.4
	35	1	752	15.5	79.11	5.4	1.5
		1.5	752	12.8	79.15	8.1	3.1

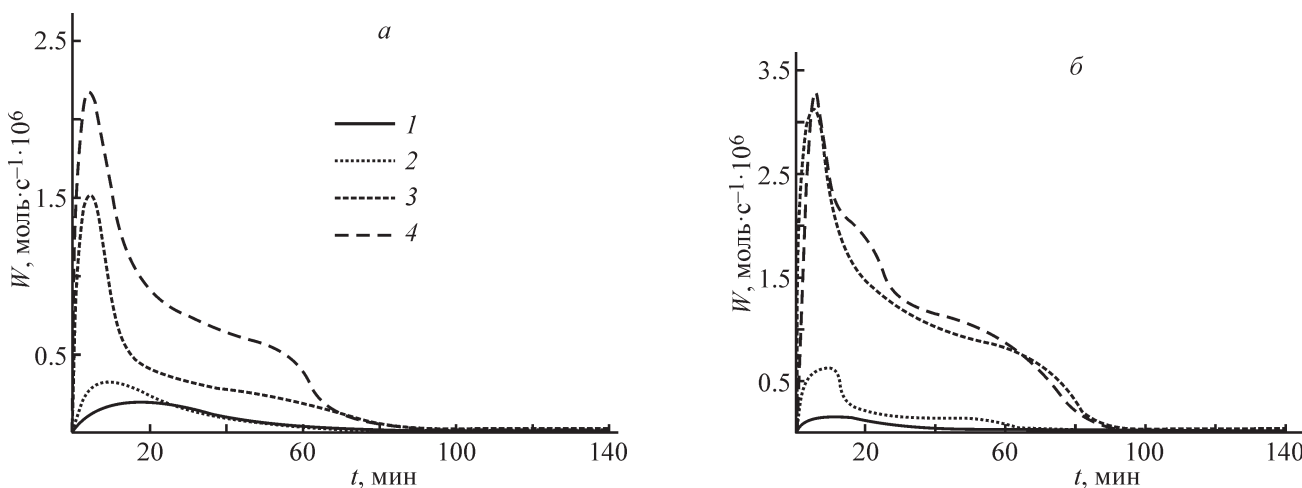


Рис. 6. Скорость гидрирования на разных катализаторах и без катализатора при I 1 (а), 1.5 А (б), $T = 35^\circ\text{C}$.
 I — без катализатора, 2 — МПК-2, 3 — МПК-3, 4 — BPK-1.

Таблица 3

Результаты повторного использования биметаллического катализатора п-ЭГМ:АК/Ag⁰-Ni⁰ (0.9% Ag-Ni)
 Условия опыта: $T = 35^\circ\text{C}$, сила тока – 1.5 А

Повторное использование	Скорость реакции $W \cdot 10^{-6}$, моль·с ⁻¹	Выход целевого продукта, %
Через 7 дней	3.2	88.8
Через 14 дней	3.1	81.5
Через 20 дней	3.0	75.3
Через 1 мес	2.8	68.7

Выводы

Путем иммобилизации частиц металлов в подложки сополимеров п-ЭГМ(ПГМ):АК синтезированы новые моно- и биметаллические полимерные комплексы п-ЭГМ:АК/Ag, п-ЭГМ:АК/Ni, п-ЭГМ:АК/Ag-Ni, п-ПГМ:АК/Ag, п-ПГМ:АК/Ni, п-ПГМ:АК/Ag-Ni, которые проявляют каталитическую активность в реакции гидрирования. Реакция может быть проведена в мягких условиях, с высоким выходом, при использовании 0.9% Me катализатора п-ЭГМ:АК/Ag-Ni, повторное использование которого приводит лишь к небольшой потере активности.

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте химических проблем КарГУ им. акад. Е. А. Букетова (Караганда, Казахстан) и на базе аналитической и неорганической кафедры Университета Карлов (Чешская Республика).

Список литературы

- [1] Сергеев В. Г. Нанохимия. М.: МГУ, 2003. 288 с.
- [2] Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 635–662 [Olenin A. Yu., Lisichkin G. V. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. N 3. P 605–630].
- [3] Xu R., Xie T., Zhao Y., Li Y. // Cryst. Growth Des. 2007. V. 7. N 9. P.1904–1911.
- [4] Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
- [5] Егорова Е. М., Ревина А. А., Ростовщикова Т. Н., Киселева О. И. // Вестн. Москов. ун-та. Сер. хим. 2001. Т. 42. С. 332–338.
- [6] Bekturov E. A., Iskakov R. M., Shmakov C. Y. // Sci. Central Asia. 2010. N 23. С. 34–37.
- [7] Liu X. W. // Langmuir. 2011. V. 27. N 15. P. 9100–9104.
- [8] Баранов Д. А., Губин С. П. // Наносистемы. 2009. Т. 1. № 1. С. 129–147.
- [9] Буркеев М. Ж., Хамитова Т. О., Хавличек Д., Тажбаев Е. М., Давренбеков С. Ж., Кожсабекова Г. Е. // Катализ в пром-сти. 2018. Т. 18. № 3. С. 6–13.
- [10] Кирилос И. В. Электрокаталитическое гидрирование. Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. 135 с.
- [11] Potogailo A. D., Kestelman V. N. Metallopolymer nanocomposites. Heidelberg: Springer, 2005. 564 p.
- [12] Помогайло А. Д. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 67–114 [Potogailo A. D. // Kinet. Catal. 2004. V. 45. N 1. P. 61–103].