УДК 544.478-03; 544.478.02; 544.478.1; 544.478.4 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_10_44

Н. Х. Мухаметова, А. Ф. Максимов, М. А. Бочков,
Г. А. Кутырев, Э. А. Каралин, Х. Э. Харлампиди

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ПОДЛОЖКАХ γ-ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИАМИНОЭТИЛЕНКАРБОНАТОВ ВТОРОЙ И ТРЕТЬЕЙ ГЕНЕРАЦИЙ

Ключевые слова: гетерогенный катализ, гибридный катализатор, комплексы Pd(II), γ-оксид алюминия, гиперразветвленный полимер, гидрирование.

Синтезированы новые гибридные палладиевые катализаторы на подложках γ-оксида алюминия и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третий генераций. Катализаторы синтезированы в несколько стадий, вначале проведена модификация γ-оксида алюминия диметилкарбонатом. На втором этапе синтезированы гибридные композиты реакцией модифицированного γ-оксида алюминия с гиперразветвленными полиаминоэтиленкарбонатами второй и третий генераций. На следующей стадии получены комплексы палладия реакцией гибридных композитов с хлоридом палладия. Методами инфракрасной спектроскопии (ИК), рентгеноструктурного анализа (РСА), конфокальной лазерной сканирующей (КЛСМ) и оптической микроскопии подтверждены структуры и сферические морфологии частиц полученных соединений. Характеристики пор комплексов Pd(II) были определены с помощью адсорбции/десорбции азота. Комплексы палладия Pd(II) восстановленные в потоке водорода до наночастиц Pd(0) использовались в реакции селективного гидрирования α-метилстирола до кумола. Гибридные палладиевые катализаторы на подложках γ-оксида алюминия и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третий генераций показали высокую каталитическую активность с энергией активации E_a = 45,2 и 46,3 кДж · моль$^{-1}$ в диапазоне температур от 43 до 73 °Cи атмосферном давлении. Результаты исследования указывают на многообещающие возможности применения новых гибридных катализаторов для гидрирования ненасыщенных соединений.

N. H. Mukhametova, A. F. Maksimov, M. A. Bochkov,
G. A. Kutyrev, E. A. Karalin, Kh. E. Kharlampidi

NEW HYBRID PALLADIUM CATALYSTS ON SUBSTRATES OF γ-ALUMINUM OXIDE AND HYPERBRANCHED POLYAMINOETHYLENE CARBONATES OF THE SECOND AND THIRD GENERATIONS

Keywords: heterogeneous catalysis, hybrid catalyst, Pd(II) complexes, γ-aluminum oxide, hyperbranched polymer, hydrogenation.

New hybrid palladium catalysts on substrates of γ-aluminum oxide and hyperbranched polyaminoethylene carbonates of the second and third generations have been synthesized. The catalysts were synthesized in several stages, firstly modification of γ-aluminum oxide with dimethyl carbonate was carried out. In the second stage, hybrid composites were synthesized by reaction of modified γ-aluminum oxide with hyperbranched polyaminoethylene carbonates of the second and third generations. In the next stage, palladium complexes were obtained by reacting the hybrid composites with palladium chloride. The structures and spherical morphologies of the particles of the obtained compounds were confirmed by infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction analysis (XRD), confocal laser scanning (CLSM) and optical microscopy. The pore characteristics of the Pd(II) complexes were determined by nitrogen adsorption/desorption. Pd(II) palladium complexes reduced in hydrogen flow to Pd(0) nanoparticles were utilized in the selective hydrogenation reaction of α-methylstyrene to cumene. The hybrid palladium catalysts on second and third generation γ-aluminum oxide and hyperbranched polyaminoethylene carbonate substrates showed high catalytic activity with activation energies E_a = 45.2 and 46.3 kJ · mol^{-1} in the temperature range from 43 to 73 °Cand atmospheric pressure. The results indicate promising applications of the new hybrid catalysts for the hydrogenation of unsaturated compounds.

Введение

В химической промышленности гиперразветвленные полимеры становятся неотъемлемой частью современного синтетического подхода к созданию функциональных материалов [1-3]. Их уникальная шарообразная структура, обладающая высокой степенью разветвления и большим количеством концевых групп [4], позволяет эффективно взаимодействовать с ионами металлов, образуя стабильные комплексы [5-8]. При восстановлении комплексов до наночастиц, содержащих атомы металлов, гиперразветвленные полимеры предотвращают агрегацию наночастиц [9-11]. Это особенно важно в катализе, где размер, распределение активных центров и природа полимера напрямую влияют на эффективность реакции.

Гидрирование, используемое в химической промышленности, представляет собой важный процесс, позволяющий преобразовывать ненасыщенные углеводороды в насыщенные, что значительно расширяет возможности создания новых соединений [12]. В последние годы исследование катализаторов на платформе гиперразветвленных полимеров стало актуальным направлением повышения эффективности данного процесса [13-15]. Так нитробензол гидрируют до анилина со 100% селективностью в течении 30 минут при комнатной температуре и давлении H_2 1,5 МПа с использованием комплекса иридия на основе гиперразветвленного полимера, содержащего

терминальные гидроксильные группы [16]. Наночастицы Au, Pt, Pd и Cu на положке гиперразветвленного полиамидоамина с концевыми полиэтиленгликолевыми и ацилгидразоновыми группами гидрируют 4-нитрофенол с константами скоростей 3,48, 1,86, 1,32 и 0,72 $л·с^{-1}·м^{-2}$ соответственно [17]. Наночастицы Au, стабилизированные амфильными гиперразветвленными полиэфирами, содержащими теминальные полиэтиленгликолевые и полиэтилениминогруппы, показали высокую каталитическую активность в восстановлении 4-нитрофенола до 4-аминофенола [18]. Активным катализатором гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона. является комплекс рутения с гиперразветвленным пиридилфениленом [19]. Ацетофенон восстанавливается до 1-фенилэтанола с выходом 85% при использовании никелевого катализатора на платформе гиперразветвленного пиридилфенилена [20]. Наночастицы Rh, Pd и Pt, стабилизированные аммонийными солями гиперразветвленного полистирола, показали полную конверсию при гидрировании циклогексена через 1 ч при 30°C и давлении H_2 1 МПа [21].

Гиперразветвленные полиэфиры с терминальными фталатными [22], карбамоилфосфонатными группами [23] и наночастицами палладия демонстрируют полную конверсию и селективность гидрирования α-метилстирола до кумола при 60°C и атмосферном давлении с энергией активации 77,2 и 55,8 $кДж·моль^{-1}$. Вместе с тем в литературе отсутствуют данные о гидрировании α-метилстирола с использованием в качестве катализатора наночастиц металлов на подложке гиперразветвленного полимера и неорганического оксида. Известно, что в работе [24] α-метилстирол гидрировали до кумола с использованием Pd/α-Al_2O_3 при температуре 30°C и давлении H_2 1 МПа в н-гептане с наблюдаемой скоростью реакции 102 $моль·с^{-1}·g_{Pd}^{-1}$. Гетерогенный катализатор Pd/C (Pd 2.5 мол. %) с добавкой Fe_3O_4 в воде при температуре 100°C через 25 ч показал 100% конверсию α-метилстирола до кумола [25].

Исходя из этого, целью работы является синтез и изучение строения гибридных комплексов палладия с гиперразветвленными полиаминоэтиленкарбонатами второй и третьей генераций на подложке γ-Al_2O_3 и определение их каталитической активности в реакции гидрирования α-метилстирола.

Экспериментальная часть

В работе использовали γ-Al_2O_3 («Merck», 99,9%), диметилкарбонат («Acros Organics», 99%), KOH («Alfa Aesar», 98–100%), $PdCl_2$ («Alfa Aesar», 99.9%), α-метилстирол (АМС, «Macklin», 99%), этанол, ацетон, толуол («Acros Organics», 99%). Гиперразветвленные полиаминоэтиленкарбонаты второй и третьей генераций синтезированы по методике, молекулярная масса M_n 1782 и 3986 $г·моль^{-1}$, количество концевых гидроксильных групп 11 и 21, соответственно.

ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-08» в таблетках KBr с диапазоном съемки 4000–400 $см^{-1}$. Морфологию образцов оценивали с помощью электронной микроскопии KEYENCE VHX-1000 (Япония) и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (CLSM) Olympus OLS Lext 4100 (Япония). Диаметр частиц определяли по программе ImageJ. Рентгеноструктурный анализ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре XRD-7000S Shimadzu Corporation (Япония). Характеристики пор были определены с помощью адсорбции/десорбции азота при 77 K, результат фиксировался на приборе Nova 2200 e (США). Температуру внутри реактора поддерживали с помощью циркуляционного термостата LT-200, перемешивание осуществляли с использованием магнитной мешалки US-1500 D. Чистый водород получали из генератора ГВЧ-12А. Количественный и качественный анализ реакционной смеси проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 (Россия), оснащенном детекторами (масс-спектрометрическим, пламенно-ионизационным и по теплопроводности) с капиллярной колонкой (100м×0.25мм×1μm).

Синтез γ-оксида алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами 1

К навеске 4 г γ-Al_2O_3 прилили 40 мл диметилкарбоната и добавили 0,3 г KOH в качестве катализатора. Реакцию проводили при перемешивании и температуре 100°C в течение 4 ч. Полученный продукт сушили до постоянной массы в термическом шкафу при 100°C в течение 4 ч. Соединение 1 представляет собой порошок белого цвета. Массовым методом установлено, что в 1 г образца содержится 0,17 г метилкарбонатных групп.

ИК-спектр (KBr), $см^{-1}$: 3735–3025, 2928, 1736, 1651, 1543, 1420, 1077, 845, 787, 598. РСА, 2θ,°: 12,19; 13,95; 15,30; 16,11; 17,47; 19,36; 20,85; 23,56; 25,99; 27,75; 29,51; 30,73; 33,71; 35,33; 37,22; 37,91; 38,85; 40,94; 41,97; 44,94; 48,73; 51,31; 54,82; 56,18; 58,34; 60,37; 61,86; 66,87; 71,74; 73,37.

Синтез гибридных композитов 3 и 5 на основе γ-оксида алюминия и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций

К суспензиям 1 г модифицированного γ-оксида алюминия 1 в 10 мл этанола прилили растворы 0,5 г гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй 2 и третьей 4 генераций в 10 мл этанола и добавили 0,1 г гидроксида калия в качестве катализатора. Реакцию проводили при постоянном перемешивании и температуре 100°C в течение 3 ч. Полученные продукты промывали этанолом и сушили до постоянной массы в термическом шкафу при 100°C в течение 3 ч. Массовым методом установлено, что в 1 г образцов содержится 0,33 г гиперразветвленных полимеров 2 и 4.

Гибридный композит 3 представляет собой порошок бежевого цвета, выход 99%. ИК-спектр (KBr), $см^{-1}$: 3734–3052, 2959, 2928, 2855, 1748, 1651, 1539, 1454, 1420, 1273, 1118, 1049, 1011, 972, 833, 776, 702, 694.

Гибридный композит 5 представляет собой порошок темно-бежевого цвета, выход 99%. ИК-спектр (KBr), $см^{-1}$: 3746–3020, 2959, 2924, 2870, 2828, 1732,

1651, 1543, 1439, 1273, 1118, 1080, 1046, 865, 764, 667, 621.

Синтез комплексов Pd(II) 6 и 7 на подложках γ-оксида алюминия и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций

К суспензиям 1 г гибридных композитов 3 и 5 в 10 мл этанола прилили растворы 0,03 г хлорида палладия(II) в 20 мл ацетона. Комплексообразование проводили при постоянном перемешивании и температуре 60°С в течение 5 ч. Полученные комплексы промывали ацетоном и сушили до постоянной массы в термическом шкафу при 100°С в течение 3 ч.

Комплекс Pd(II) 6 представляет собой порошок серого цвета, выход 85%. ИК-спектр (KBr), см$^{-1}$: 3680–3051, 2959, 2920, 2847, 1748, 1651, 1543, 1458, 1420, 1261, 1080, 1011, 976, 868, 833, 802, 702, 667. РСА, 2θ,°: 12,00; 14,45; 16,74; 19,33; 19,94; 21,46; 24,21; 26,04; 28,33; 30,01; 31,38; 34,12; 37,78; 39,16; 40,53; 42,67; 44,50; 45,72; 49,38; 50,14; 52,12; 55,17; 56,24; 58,68; 60,51; 67,22; 71,95; 73,63.

Комплекс Pd(II) 7 представляет собой порошок темно-серого цвета, выход 89%. ИК-спектр (KBr), см$^{-1}$: 3696–3040, 2990, 2936, 2858, 1659, 1549, 1455, 1408, 1219, 1100, 1076, 1003, 871, 833, 756, 664, 617, 513. РСА, 2θ,°: 12,05; 12,55; 14,45; 15,84; 16,73; 18,37; 21,66; 24,31; 26,46; 28,36; 30,13; 31,39; 34,05; 35,69; 37,84; 38,35; 39,23; 40,50; 42,40; 45,69; 49,35; 50,11; 57,57; 58,58; 60,48; 67,18; 72,12; 73,63.

Изучение кинетики гидрирование α-метилстирола (АМС)

Эксперименты по гидрированию АМС проводили в стеклянном реакторе объемом 100 мл, оборудованном мешалкой для диспергирования газа. После загрузки в реактор 30 мг комплексов Pd(II) 6, 7 и 50 г толуола суспензию перемешивали (200 об·мин$^{-1}$) при температуре 60°С и давлении 0.11 МПа в течение 3 ч в потоке H_2 (5 л·мин$^{-1}$) для восстановления ионов палладия до наночастиц Pd(0) 8, 9. К суспензии добавили 1,82 г АМС и вели гидрирование при температурах 43, 53, 73°С и давлении 0,11 МПа в течение 4 ч в потоке H_2 (5 л·мин$^{-1}$). Пробы (1 мл) отбирали пипеткой через каждый 1 ч, отфильтровывали от катализатора и анализировали на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2. После завершения процесса реактор охлаждали до комнатной температуры. Полученную реакционную смесь отфильтровывали от катализатора и взвешивали на аналитических весах.

Обсуждение результатов

Комплексы Pd(II) 6, 7 на подложках гибридных композитов синтезированы в три стадии. В начале получен γ-оксид алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами 1 реакцией γ-оксида алюминия с диметилкарбонатом. Продукт 1 представляет собой порошок белого цвета. Массовым методом установлено, что в 1 г образца содержится 0.17 г метилкарбонатных групп. На втором этапе получены гибридные композиты 3, 5 реакцией соединения 1 с гиперразветвленными аминоэтиленкарбонатами второй 2 и третьей 4 генераций. Гибридные композиты 3, 5 представляют собой порошки бежевого и темно-бежевого цвета, выход 99%. Массовым методом установлено, что в 1 г образцов содержится 0.33 г гиперразветвленных полимеров 2, 4. На последнем этапе получены комплексы Pd(II) 6, 7 на подложках γ-оксида алюминия и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций реакцией гибридных композитов 3, 5 с хлоридом палладия(II). Комплексы Pd(II) 6, 7 представляют собой порошки серого и темно-серого цвета, выход 85 и 89% соответственно.

Полученные соединения 1-7 охарактеризованы методом ИК спектроскопии (рис. 1). При сравнении ИК спектров γ-оксида алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами 1 с γ-оксидом алюминия отмечено появление полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связи C–H метильных групп при 2924 и 1420 см$^{-1}$. Валентные колебания связи C=O в карбонатном фрагменте наблюдаются при 1736 см$^{-1}$. В гибридных композитах 4, 5 отмечено незначительное увеличение интенсивности полосы валентных колебаний в области от 3746 до 3020 см$^{-1}$ за счет колебаний гидроксильных групп полимеров 2, 3. Валентные и деформационные колебания связи C–H в CH_2 и CH_3 группах полимера наблюдаются в диапазоне 2959–2828 см$^{-1}$ и при 1454, 1439 см$^{-1}$ соответственно. Полосы при 1748, 1732 и 1273 см$^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям связей C=O и C–O в полимерах. В области от 1651 до 1420 см$^{-1}$ находятся характерные полосы исходного оксида алюминия. Все это подтверждает успешную прививку гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций через карбонатный фрагмент на поверхность γ-оксида алюминия. В ИК спектре комплекса Pd(II) 6 отмечено увеличение интенсивности полосы валентных колебаний связи C=O при 1748 см$^{-1}$ и смещение полосы связи C–O с 1273 до 1261 см$^{-1}$ с увеличением интенсивности за счет координации ионов палладия с атомами кислорода карбонатных фрагментов полимера. В ИК спектре комплекса Pd(II) 7 отмечено уменьшение интенсивности полос валентных колебаний связей C=O и C–O при 1736 и 1273 см$^{-1}$ за счет координации ионов палладия с атомами кислорода карбонатных фрагментов полимера.

На рентгеновском дифрактограмме соединения 1 отмечено уменьшение интенсивностей характеристических полос γ-оксида алюминия при 2θ = 12,19, 13,95, 37,10, 42,10, 45,21, 48,73 и 66,87° (рис. 2). Появление максимумов от 12,19 до 30,73° очевидно связано с присутствием метилкарбонатных групп на поверхности γ-оксида алюминия. Все это также подтверждает структуру γ-оксида алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами. На рентгеновской дифрактограмме комплекса Pd(II) 6 пик при 2θ = 39,16° отнесен к ионам палладия(II). На рентгеновской дифрактограмме комплекса Pd(II) 7 пик при 2θ = 39,23° отнесен к ионам палладия(II). Все это подтверждает структуру комплексов Pd(II) 6, 7.

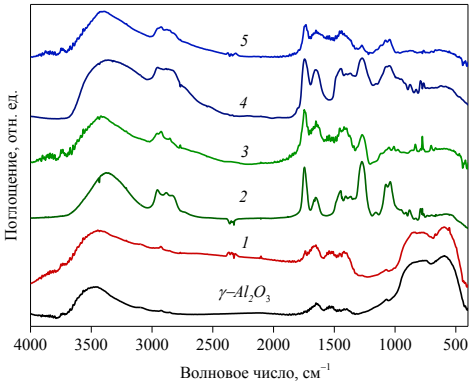

Рис. 1 – ИК спектры γ-оксида алюминия и соединений 1–5

Fig. 1 – IR spectra of γ-aluminum oxide and compounds 1-5

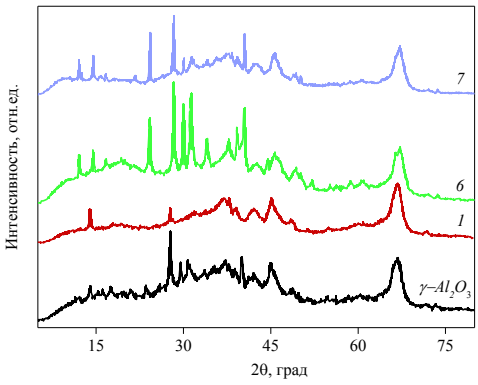

Рис. 2 – Рентгенограммы γ-оксида алюминия, γ-оксида алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами 1, палладиевых комплексов 6 и 7

Fig. 2 – X-ray radiographs of aluminum γ-oxide, aluminum γ-oxide with surface methyl carbonate groups 1, palladium complexes 6 and 7

Методами конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) и оптической микроскопии установлено, что γ-оксид алюминия и γ-оксид алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами 1 имеют сферическую морфологию с минимальным и максимальным диаметрами частиц 0,514, 0,534 мкм и 8,095, 15,697 мкм соответственно. Методом оптической микроскопии установлено, что гибридные композиты 3 и 5 имеют сферическую морфологию. При сравнении минимальных и максимальных диаметров частиц соединения 1 с гибридным композитом 3 установлено, что значения диаметров увеличились с 0,534 – 15,697 мкм до 14,907 – 94,202 мкм соответственно. При сравнении минимальных и максимальных диаметров частиц соединения 1 с гибридным композитом 5 установлено, что значения диаметров увеличились с 0,534 –15,697 мкм до 5,504 – 44,733 мкм соответственно. Эти увеличения свидетельствуют об агломерации гибридных композитов 3 и 5. Методами конфокальной лазерной сканирующей микроскопии и оптической микроскопии установлено, что комплексы Pd(II) 6 и 7 имеют сферическую форму с серыми участками на поверхности, отнесенными к ионам палладия(II). При сравнении минимальных и максимальных диаметров частиц гибридного композита 3 с комплексом Pd(II) 6 установлено, что значения диаметров уменьшились с 14,907 – 94,202 мкм до 0,645 – 7,961 мкм соответственно. При сравнении минимальных и максимальных диаметров частиц гибридного композита 5 с комплексом Pd(II) 7 установлено, что значения диаметров уменьшились с 5,504 – 44,733 мкм до 0,520 – 15,557 мкм соответственно. Уменьшение диаметров частиц связано с разрушением агломератов за счет комплексообразования.

Изотерма низкотемпературной адсорбции–десорбции азота комплекса Pd(II) 7 практически не отличается от изотермы исходного γ-оксида алюминия. Изотермы относятся к IV типу с петлей гистерезиса, которую можно рассматривать как комбинацию двух типов петель капиллярно-конденсационного гистерезиса H2 и H3 (IUPAC), что свидетельствует о выраженной мезопористой структуре порового пространства, сформированной глобулярными и плоскопараллельными частицами.

Параметры пористости и площадь поверхности γ-оксида алюминия, комплексов Pd(II) 6, 7 полученные методом адсорбционно-десорбционного анализа N_2 при 77 K представлены в таблице 1. Площадь поверхности соединений снижается в ряду γ-оксид алюминия, комплексы Pd(II) 7 и 6. Примечательно, что для комплекса Pd(II) 6 удельная площадь поверхности, рассчитанная по $S_{БЭТ}$, S_{DFT}, $S_{БДХ}$ снизилась на 97 % по сравнению с γ-оксидом алюминия, а для комплекса Pd(II) 7 только на 42-45%. Во всех комплексах отсутствуют микропоры на поверхностях частиц (t-метод). Объем пор рассчитанный по методам V_{Σ}, V_{DFT}, $V_{БДХ}$ для комплекса Pd(II) 6 снизился на 97-98 %, а для комплекса Pd(II) 7 на 34-39%. В палладиевых катализаторах преобладают мезопоры с диаметром 3,3-3,7 нм по методу БДХ и 4,9-5,7 нм по методу DFT.

Таблица 1 – Площадь поверхности, объем и преимущественный размер пор γ-оксида алюминия, комплексов Pd(II) 6, 7

Table 1 – Surface area, volume and preferential pore size of γ-aluminum oxide, Pd(II) complexes 6, 7

Параметр	γ-Оксид алюминия	Комплекс Pd(II) 6	Комплекс Pd(II) 7
$S_{БЭТ}$, м^2/г	146,4	3,9	77,2
S_{μ}, м^2/г (t-метод)	0	0	0
V_{μ}, см^3/г (t-метод)	0	0	0
S_{Σ}, м^2/г (DFT)	134,3	4,1	77,1
V_{Σ}, см^3/г (DFT)	0,2389	0,0063	0,1463
V_{Σ} (по N_2), см^3/г	0,2534	0,0062	0,1588
$S_{БДХ}$,м^2/г	178,5	4,2	114,0
$V_{БДХ}$,см^3/г	0,2553	0,0072	0,1674
$D_{БДХ}$, нм	3,9	3,3	3,7
D_{DFT}, нм	6,1	4,9	5,7

Все это свидетельствует о том, что в комплексах Pd(II) 6 гиперразветвленный аминоэтиленкарбонат второй генерации остается на поверхности и проникает в поры γ-оксида алюминия. В комплексе Pd(II) 7 гиперразветвленный аминоэтиленкарбонат третьей генерации вследствие большего диаметра агломератов в основном находится на поверхности γ-оксида алюминия.

Изучены каталитические свойства комплексов Pd(II) 6, 7 в реакции гидрирования α-метилстирола до кумола. После загрузки в реактор 30 мг катализаторов 6, 7 и 50 г толуола суспензии перемешивали при температурах 53°С и давлении 0,11 МПа в течение 3 ч в потоке H_2 для восстановления комплекса до наночастиц Pd(0) 8, 9 (рис. 3). Добавив 1,82 г α-метилстирола к суспензии, провели гидрирование при температурах 43, 53, 73°С и давлении 0,11 МПа в течение 4 ч в потоке H_2 (5 л·мин$^{-1}$). Конверсия, селективность и выход реакции гидрирования α-метилстирола до кумола с использованием катализаторов 8, 9 составили 70 и 100 % через 9 ч (рис. 4).

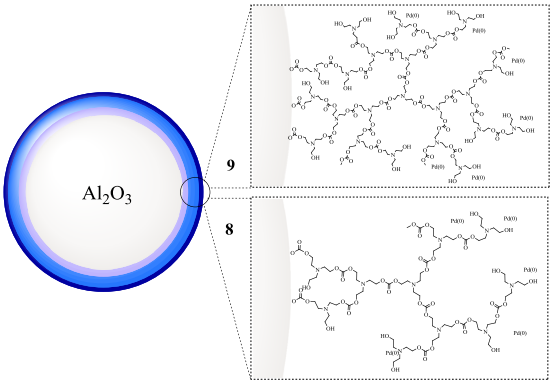

Рис. 3 – Условная структура гибридных палладиевых катализаторов 8, 9 на подложках γ-оксида алюминия и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций

Fig. 3 – Conditional structure of hybrid palladium catalysts 8, 9 on substrates of γ-aluminum oxide and hyperbranched polyaminoethylene carbonates of the second and third generations

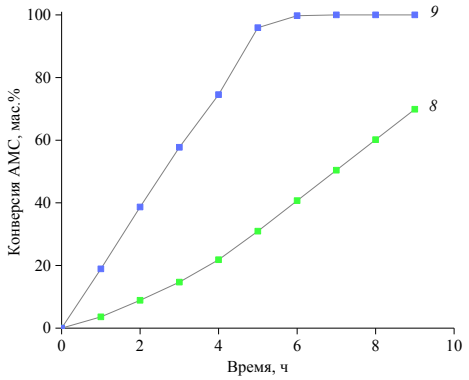

Рис. 4 – Конверсия α-метилстирола во времени при использовании гибридных катализаторов 8, 9

Fig. 4 – Conversion of α-methylstyrene over time using hybrid catalysts 8, 9

Определены кинетические параметры гидрирования α-метилстирола до кумола с использованием в качестве катализатора восстановленных комплексов палладия при температурах от 43 до 73°С. Эффективные константы скорости реакции гидрирования составили $k'_{эфф}$ 5,667·10^{-2} – 2,501·10^{-1} л·г$_{кат}^{-1}$·с$^{-1}$ для комплекса 8 и 2,08·10^{-1} – 9,258·10^{-1} л·г$_{кат}^{-1}$·с$^{-1}$ для 9 , интервал температур 43-73°С. Далее построена зависимость $k'_{эфф}$ от температуры (рис. 5) с нахождением предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса A = 1,6·10^{16} (8) и 8,6·10^{6} (9) л·г$_{кат}^{-1}$·с$^{-1}$ (ln A = 14,301 и 15,965) и энергии активации E_a = 45,2 и 46,3 кДж·моль$^{-1}$.

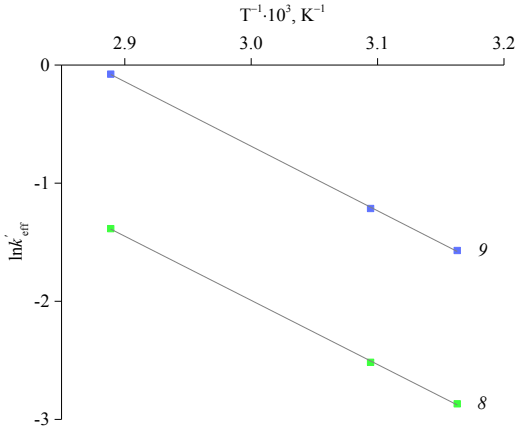

Рис. 5 – Зависимость эффективной константы скорости гидрирования α-метилстирола от температуры (T = 43 – 73°С) в присутствии гибридных катализаторов 8, 9

Fig. 5 – Temperature dependence of the effective rate constant of α-methylstyrene hydrogenation (T = 43 - 73°C) in the presence of hybrid catalysts 8, 9

Методами ИК спектроскопии и микроскопии установлено, что гибридные катализаторы 8, 9 сохраняют структуру и сферическую морфологию частиц после реакции гидрирования.

Заключение

Синтезирован модифицированный γ-оксид алюминия с терминальными метилкарбонатными группами. Массовым методом установлено, что в 1 г образца содержится 0,17 г метилкарбонатных групп. Методом ИК спектроскопии подтверждена структура γ-оксида алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами. Методами конфокальной лазерной сканирующей микроскопии и оптической микроскопии установлено, что γ-оксид алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами имеет сферическую морфологию с минимальными и максимальными диаметрами частиц равными 0,514, 0,534 мкм и 8,095, 15,697 мкм соответственно.

Получены новые гибридные композиты 3, 5 на основе модифицированного γ-оксида алюминия и гиперразветвленных аминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций. Методами ИК спектроскопии и микроскопии доказано строение и сферическая мор-

фология гибридных композитов. Химическое связывание гиперразветвленных полимеров с γ-оксидом алюминия способствует агломерации частиц гибридного композита.

Синтезированы новые комплексы Pd(II) на подложках γ-оксида алюминия и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций. Методами ИК спектроскопии и порошковой рентгеновской дифракции доказано строение полученных соединений. При сравнении минимальных и максимальных диаметров частиц гибридных композитов с комплексами Pd(II) установлено, что значения диаметров уменьшилось, что связано с разрушением агломератов за счет комплексообразования.

Исследованы каталитические свойства комплексов Pd(II) в реакции селективного гидрирования α-метилстирола до кумола в мягких условиях. Гидрирование проводилось при температурах 43, 53, 73 ℃ и атмосферном давлении. Конверсии α-метилстирола с использованием гибридных катализаторов 8, 9 на подложках γ-оксида алюминия и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третий генераций составили 70 и 100% при температуре 73℃ через 9 ч соответственно, а селективность реакции равна 100%. Энергия активации для катализаторов 8, 9 равны E_a = 45,2 и 46,3кДж·моль$^{-1}$ Данные результаты демонстрируют перспективные возможности использования новых гибридных композитов в качестве катализаторов для процесса гидрирования ненасыщенных соединений.

Литература

1. D. Wang, Y. Jin, X. Zhu, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.*, **64**, 114-153 (2017).
2. W. Wu, R. Tang, Q. Li, Z. Li, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 3997-4022 (2015).
3. K. Wang, K. Amin, Z. An, Z. Cai, H. Chen, H. Chen et al., *Mater. Chem. Front.*, **4**, 1803-1915 (2020).
4. A Maksimov, G Kutyrev, *Chinese J. Polym. Sci.*, **40**, 1567-1585 (2022).
5. M. P. Kutyreva, A. I. Vagapova, A. F. Maksimov, A. A. Khannanov, K. A. Ignatyeva, A. G. Kiiamov, M. A. Cherosov, D. A. Emelianov, G. A. Kutyrev, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **6**, 1662-1673 (2024).
6. A. Maksimov, A. Vagapova, M. Kutyreva, G. Kutyrev, Polymers, **14**, 5298 (2022).
7. A. Maksimov, A. Vagapova, M. Kutyreva, G. Kutyrev, *J. Mol. Struct.*, **1258**, 132575 (2022).
8. M. P. Kutyreva, A. F. Maksimov, A. M. P. Ernandes, A. A. Zhukova, A. R. Gataulina, G.A. Kutyrev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **90**, 268-273 (2020).
9. М. П. Кутырева, А. Е. Бурматова, А. А. Ханнанов, В. Г. Евтугин, ЖОХ, **93**, 1, 146-152 (2023).
10. Y. Zheng, S. Li, Z. Weng, C. Gao, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 4091-4130 (2015).
11. S. Saliba, C. Valverde Serrano, J. Keilitz, M. L. Kahn, C. Mingotaud, R. Haag, J-D. Marty, *Chem. Mater.*, **22**, 6301-6309 (2010).
12. D. Zhao, X. Li, K. Zhang, J. Guo, X. Huang, G. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, **487**, 215159 (2023).
13. D. Chen, H. Yu, L. Wang, J. Liu, Y. Wang, X. Wu, *Mater. Res. Bull.*, 174, 112708 (2024).
14. A. Sun, C. Yao, L. Zhang, Y. Sun, J. Nan, H. Teng, J. Zang, L. Zhou, Z. Fan, Q. Tong, *Molecules*, **28**, 5328 (2023).
15. Y. Nabae, M. Kakimoto, *Polymers*, **10**, 1344 (2018).
16. M. Zhang, Q. Zhang, Y. Lu, Y. Zhao, D. Zhang, T. Huang *ACS Appl. Nano. Mater.*, **4**, 13995-14003 (2021).
17. Y. Shi, L. Liu, F. Zhang, M. Niu, Y. Zhao, Y. Fan, Y. Liang, M. Liu, Z. Zhang, J. Wang, *Polymers*, **9**, 459 (2017).
18. Y. Dai, P. Yu, X. Zhang, R. Zhuo, *J. Catal.*, **337**, 65-71 (2016).
19. S. A. Sorokina, S. P. Mikhailov, N. V. Kuchkina, A. V. Bykov, A. L. Vasiliev, M. G. Ezernitskaya, A. L. Golovin, L. Zh. Nikoshvili, M. G. Sulman, Z. B. Shifrina, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, 799 (2022).
20. S. Basaveni, N. Vю Kuchkina, Z. B. Shifrina, M. Pal, M. Rajadurai, *J. Nanopart. Res.*, **21**, 1-14 (2019).
21. L. Gao, K. Kojima, H. Nagashima, *Tetrahedron*, **71**, 6414-6423 (2015).
22. A. F. Maksimov, A. I. Vagapova, D. I. Yagudin, E. A. Karalin, G. A. Kutyrev, *Russ. Chem. Bull.*, **73**, 1052-1064 (2024).
23. A. I. Vagapova, A. F. Maksimov, D. I. Yagudin, E. A. Karalin, G. A. Kutyrev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **94**, 118-128 (2024).
24. D. Urbanczyk, R. Dittmeyer, A. Wolf, R. Warsitz, G. Fischer, I. Voigt, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **5**, 12-25 (2010).
25. R. D. Patil, Y. Sasson, Asian *J. Org. Chem.*, **4**,1258-1261 (2015).

References

1. D. Wang, Y. Jin, X. Zhu, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.*, **64**, 114-153 (2017).
2. W. Wu, R. Tang, Q. Li, Z. Li, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 3997-4022 (2015).
3. K. Wang, K. Amin, Z. An, Z. Cai, H. Chen, H. Chen et al., *Mater. Chem. Front.*, **4**, 1803-1915 (2020).
4. A Maksimov, G Kutyrev, *Chinese J. Polym. Sci.*, **40**, 1567-1585 (2022).
5. M. P. Kutyreva, A. I. Vagapova, A. F. Maksimov, A. A. Khannanov, K. A. Ignatyeva, A. G. Kiiamov, M. A. Cherosov, D. A. Emelianov, G. A. Kutyrev, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **6**, 1662-1673 (2024).
6. A. Maksimov, A. Vagapova, M. Kutyreva, G. Kutyrev, Polymers, **14**, 5298 (2022).
7. A. Maksimov, A. Vagapova, M. Kutyreva, G. Kutyrev, *J. Mol. Struct.*, **1258**, 132575 (2022).
8. M. P. Kutyreva, A. F. Maksimov, A. M. P. Ernandes, A. A. Zhukova, A. R. Gataulina, G.A. Kutyrev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **90**, 268-273 (2020).
9. M. P. Kutyreva, A. E. Burmatova, A. A. Khannanov, V. G. Evtugin, *J. Gen. Chem.*, **93**, 1, 146-152 (2023).
10. Y. Zheng, S. Li, Z. Weng, C. Gao, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 4091-4130 (2015).
11. S. Saliba, C. Valverde Serrano, J. Keilitz, M. L. Kahn, C. Mingotaud, R. Haag, J-D. Marty, *Chem. Mater.*, **22**, 6301-6309 (2010).
12. D. Zhao, X. Li, K. Zhang, J. Guo, X. Huang, G. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, **487**, 215159 (2023).
13. D. Chen, H. Yu, L. Wang, J. Liu, Y. Wang, X. Wu, *Mater. Res. Bull.*, 174, 112708 (2024).
14. A. Sun, C. Yao, L. Zhang, Y. Sun, J. Nan, H. Teng, J. Zang, L. Zhou, Z. Fan, Q. Tong, *Molecules*, **28**, 5328 (2023).
15. Y. Nabae, M. Kakimoto, *Polymers*, **10**, 1344 (2018).
16. M. Zhang, Q. Zhang, Y. Lu, Y. Zhao, D. Zhang, T. Huang *ACS Appl. Nano. Mater.*, **4**, 13995-14003 (2021).
17. Y. Shi, L. Liu, F. Zhang, M. Niu, Y. Zhao, Y. Fan, Y. Liang, M. Liu, Z. Zhang, J. Wang, *Polymers*, **9**, 459 (2017).
18. Y. Dai, P. Yu, X. Zhang, R. Zhuo, *J. Catal.*, **337**, 65-71 (2016).
19. S. A. Sorokina, S. P. Mikhailov, N. V. Kuchkina, A. V. Bykov, A. L. Vasiliev, M. G. Ezernitskaya, A. L. Golovin, L. Zh. Nikoshvili, M. G. Sulman, Z. B. Shifrina, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, 799 (2022).
20. S. Basaveni, N. Vю Kuchkina, Z. B. Shifrina, M. Pal, M. Rajadurai, *J. Nanopart. Res.*, **21**, 1-14 (2019).

21. L. Gao, K. Kojima, H. Nagashima, *Tetrahedron*, **71**, 6414-6423 (2015).
22. A. F. Maksimov, A. I. Vagapova, D. I. Yagudin, E. A. Karalin, G. A. Kutyrev, *Russ. Chem. Bull.*, **73**, 1052-1064 (2024).
23. A. I. Vagapova, A. F. Maksimov, D. I. Yagudin, E. A. Karalin, G. A. Kutyrev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **94**, 118-128 (2024).
24. D. Urbanczyk, R. Dittmeyer, A. Wolf, R. Warsitz, G. Fischer, I. Voigt, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **5**, 12-25 (2010).
25. R. D. Patil, Y. Sasson, Asian *J. Org. Chem.*, **4**,1258-1261 (2015).

© **Н. Х. Мухаметова** – аспирант кафедры ОХТ, ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия, vip.naa95@mail.ru; **А. Ф. Максимов** – к.х.н., старший преподаватель кафедры ОХТ, ФГБОУ ВО «КНИТУ», maximov1994aleksey1221@yandex.ru; **М. А. Бочков** – ассистент кафедры ОХТ, ФГБОУ ВО «КНИТУ», BochkovMA@corp.knrtu.ru; **Г. А. Кутырев** – д.х.н., профессор кафедры ТППКМ, ФГБОУ ВО «КНИТУ», genkutyrev@mail.ru; **Э. А. Каралин** – д.т.н., доцент кафедры ОХТ ФГБОУ ВО «КНИТУ», Karalin@kstu.ru; **Х. Э. Харлампиди** – д.х.н., профессор кафедры ОХТ, ФГБОУ ВО «КНИТУ», KharlampidiKhE@corp.knrtu.ru.

© **N. Kh. Mukhametova** – PhD-student, Department of General Chemical Technology (GCT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, vip.naa95@mail.ru, **A. F. Maksimov** – PhD (Chemical Sci.), Senior Lecturer of the GCT department, KNRTU maximov1994aleksey1221@yandex.ru; **M. A. Bochkov** – assistant of the GCT department, KNRTU, BochkovMA@corp.knrtu.ru; **G. A. Kutyrev** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Department of Processing Technology of Polymers and Composite Materials, KNRTU, genkutyrev@mail.ru; **E. A. Karalin** - Doctor of Sciences (Technical Sci.), assistant professor of the GCT department, KNRTU, Karalin@kstu.ru; **Kh. E. Kharlampidi** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the GCT department, KNRTU, KharlampidiKhE@corp.knrtu.ru.