

УДК 544.473-039.63

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ КЕТОНОВ

© 2012 г. **А.В. Быков,**
М.Б. Коняева, Г.Н. Демиденко,
В.Г. Матвеева, И.Ю. Тямина,
Э.М. Сульман

Тверской государственный технический университет

Введение

Одно из направлений современной органической химии — синтез и исследование свойств сверхсшитых полимеров. Такие полимеры применяются в газовой и жидкостной хроматографии в качестве стационарных фаз [1—3]; используются как сорбенты для извлечения полярных и неполярных соединений из различных растворителей [4—7], удаления летучих органических веществ из газовых потоков [8] и пестицидов из воды [9]; для обратимого связывания и хранения водорода [10].

Сорбционные свойства сверхсшитых полимеров обеспечиваются развитой удельной поверхностью (более 1000 м²/г), объемом пор 0,3—0,5 см³/г, размерами пор порядка 0,3—3 нм [11]. Узкое распределение пор по размерам открывает еще одну возможность использования таких полимеров — в качестве структурированных матриц, обеспечивающих стабилизацию и контроль роста наночастиц металлов, что позволяет применять сверхсшитые сетки в качестве носителей в катализе. Так, сверхсшитый полистирол, стабилизирующий частицы металлов VIII группы, нашел применение в каталитическом окислении фенолов в водных растворах [12], окис-

лении сахаров [13—16], гидрировании непредельных спиртов [17] и других процессах.

Данная работа посвящена синтезу платиновых катализаторов на основе сверхсшитого полистирола, физико-химическому исследованию процесса их формирования и установлению возможности использования полученных каталитических систем в энантиоселективном гидрировании кетонов на основе модельной реакции гидрирования этилпирувата, продукт которого, R-этиллактат, может быть использован как хиральный мономер для получения биоразлагаемых полимеров.

Экспериментальная часть

Материалы. Сверхсшитый полистирол (СПС) марки MN-270/38600 тип 2/100 («Purolite Int.») перед использованием проходил обработку ацетоном и водой и высушивался под вакуумом. Гидрокарбонат натрия и гексахлорплатиновая кислота (ч.д.а., «Рехахим»), а также тетрагидрофуран, метанол, толуол, этилпируват (EtPy), цинхонидин (CD), гидразин и боргидрид натрия (все — ч.д.а., «Aldrich») использовались без дополнительной очистки.

Синтез катализаторов. Исходный катализатор Pt/СПС получен сорбцией гексахлорплатиновой кислоты, из расчета содержания платины 6 мас.%, в матрицу СПС из комплексного растворителя (тетрагидрофуран, метанол, вода в объемном соотношении 4:1:1) с последующими стадиями: обработкой гидрокарбонатом натрия, сушкой при 85 °С, промывкой до нейтральной реакции и повторной сушкой. Катализатор Pt/СПС1 получен восстановлени-

Быков А.В. — канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии.
Тел.: (4822) 44-93-48

Коняева М.Б. — магистрант той же кафедры. Тел. тот же

Демиденко Г.Н. — канд. хим. наук, доцент той же кафедры. Тел. тот же

Матвеева В.Г. — д-р хим. наук, проф. той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: matveeva@science.tver.ru

Тямина И.Ю. — инженер той же кафедры. Тел. тот же

Сульман Э.М. — д-р хим. наук, проф., директор Института нанотехнологий, проректор по новым технологиям ТГТУ.
Тел./факс: (4822) 44-93-17. E-mail: sulman@online.tver.ru

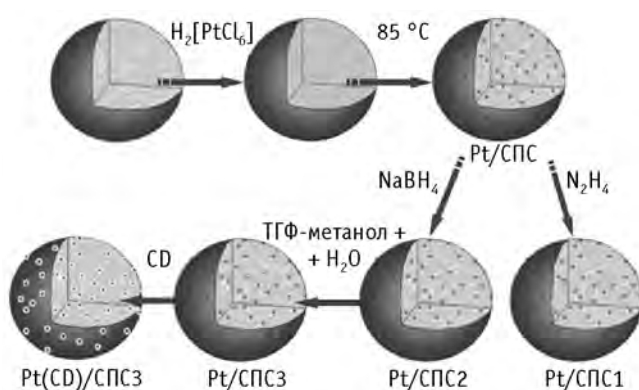


Рис. 1. Схема синтеза платиновых катализаторов на основе СПС

ем платины в исходном катализаторе гидразином, Pt/СПС2 — восстановлением платины боргидридом натрия. Катализатор Pt/СПС3 получен промывкой Pt/СПС2 комплексным растворителем. Pt(СD)/СПС получен импрегнацией цинхонида в Pt/СПС3 и последующей сушкой катализатора при 85 °С. Общая схема синтеза образцов платинового катализатора представлена на рис. 1.

Методика гидрирования этилпирувата. Энантиоселективное гидрирование осуществляли в реакторе периодического действия PARR 4307 («Parr Instruments»). Катализатор в количестве 0,1 г, 50 мг цинхонида и 20 мл толуола загружали в реактор и перемешивали в течение 10 мин со скоростью 600 об/мин при избыточном давлении водорода 0,1 МПа и температуре 25 °С. Затем в реактор добавляли 0,2 г этилпирувата, устанавливали давление водорода 1 МПа и проводили гидрирование при той же температуре. Активность катализатора оценивали по приведенной скорости при 20 %-ной конверсии субстрата ($W_{20\%}$), рассчитываемой как отношение количества прореагировавшего субстрата к количеству платины и времени достижения заданной конверсии.

Энантиомерный избыток (ee) рассчитывали по формуле:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \cdot 100\%,$$

где: $[R]$ — концентрация R-этиллактата; $[S]$ — концентрация S-этиллактата.

Методы анализа и исследований. Анализ катализатора осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000 (ООО НПФ «Мета Хром») с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой MACHAREY-NAGEL FS-LIPODEX E.

Содержание платины в катализаторе определяли методом рентгенфлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Спектроскан-Макс-GF1E («Спектрон») с молибденовым анодом, LiF кристаллом-монохроматором.

Удельную поверхность каталитических систем и полимерного носителя определяли на основе моделей БЭТ и t -графиков по изотермам низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора BECMAN COULTER SA 3100 («Coulter Corporation»). Непосредственно перед анализом образцы были дегазированы (BECMAN COULTER SA-PREP) при 120 °С в вакууме в течение 1 ч.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали размер и распределение по размерам частиц активной фазы катализаторов. ПЭМ-фотографии сделаны на электронном микроскопе JEOL JEM1010 («JEOL») при ускоряющем напряжении 80 кВ.

Состав поверхности и валентное состояние платины в катализаторах исследовали методом РФЭС. Фотоэлектронные спектры получали с использованием излучения $MgK\alpha$ (1253,6 эВ) мощностью 200 Вт на электронном спектрометре ЭС-2403 (производство ИАНП РАН), оснащенный анализатором энергий PNOIBOS-100 (производство «SPECS GmbH», Германия). Перед съемкой проводили дегазацию образцов; в процессе анализа образцы были стабильны.

Активные центры каталитических систем характеризовали с помощью инфракрасной спектроскопии диффузного отражения. Спектры в диапазоне 400—6000 cm^{-1} с шагом 4 cm^{-1} снимали при комнатной температуре на ИК-спектрометре Nicolet 460 Protégé с приставкой диффузного отражения. Адсорбцию СО осуществляли при комнатной температуре и равновесном давлении 20 Торр.

Обсуждение результатов

Физико-химические характеристики носителя и каталитических систем. Исходный СПС имеет большую площадь удельной поверхности, что характерно для микропористых систем. Доля площади макропор в исходном СПС и всех полученных катализаторах по данным БЭТ составляет от 1 до 5 %. Соотношение площадей микро- и мезопор в исходном СПС примерно 1:1. Результаты определения текстурных характеристик представлены в табл. 1, где $S_{ВЭТ}$ и S_{Σ} — общая удельная поверхность, определенная на ос-

Таблица 1

Значения удельной поверхности синтезированных образцов

№	Образец	По БЭТ	На основе t -графиков		Доля площади микропор, %
		общая удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	общая удельная поверхность S_{Σ} , м ² /г	удельная поверхность микропор $S_{\text{микро}}$, м ² /г	
1	СПС	953	978	508	52,0
2	Pt/СПС	101	105	53	50,5
3	Pt/СПС1	120	121	67	55,2
4	Pt/СПС2	506	511	340	66,6
5	Pt/СПС3	340	339	156	46,1
6	Pt(CD)/СПС3	311	309	189	61,2

нове моделей БЭТ и сравнительных графиков (t -графиков), соответственно; $S_{\text{микро}}$ — удельная поверхность микропор.

При пропитке катализатора гексахлорплатиновая кислота равномерно заполняет микро- и мезопоры СПС, подтверждением чего служит сохранение соотношения поверхностей микро- и мезопор. Одновременно наблюдается значительное уменьшение удельной поверхности системы Pt/СПС по сравнению с исходным СПС (табл. 1, № 1 и 2). Восстановление Pt/СПС гидразином не приводит к значительному увеличению удельной поверхности (табл. 1, № 3), в то время как применение боргидрида натрия (табл. 1, № 4) приводит к ее значительному росту, что свидетельствует о более полном восстановлении гексахлорплатиновой кислоты. Увеличение доли площади микропор при восстановлении катализатора гидразином и боргидридом натрия можно объяснить образованием наночастиц платины в мезопорах.

Уменьшение удельной поверхности катализатора Pt/СПС3 по сравнению с Pt/СПС2 (табл. 1, № 5 и 4, соответственно) объясняется, вероятно, сорбцией компонентов комплексного растворителя, которым дополнительно обрабатывался катализатор Pt/СПС3. Дальнейшее уменьшение удельной поверхности для Pt(CD)/СПС3 (табл. 1, № 6) обусловлено сорбцией цинхонида.

В табл. 2. приведены данные по содержанию платины в каталитических системах. Из них следует, что содержание платины в образцах практически не изменяется, что свидетельствует о полной абсорбции платиновой кислоты в полимерную матрицу и незначительных потерях платины при дальнейшей обработке.

Методом РФЭС установлено, что поверхность катализаторов содержит углерод, кислород ароматических ОН-групп, являющихся составной частью полимерной матрицы, а также платину и хлор, входящий в состав как соединения платины, так и полимерной матрицы. Как следует из табл. 3 и рис. 2, в ходе синтеза катализатора на воздухе происходит гидрофилизация поверхностных слоев полимера вследствие образования кислородсодержащих функциональных групп. Поверхность катализатора Pt/СПС3 содержит только следы хлора, связанного с полимерной сеткой. Ни один из восстановленных катализаторов на своей поверхности не содержит следов соединений бора или азота, образовавшихся

Таблица 2

Содержание платины в образцах катализаторов (данные рентгенофлуоресцентного анализа)

Образец	Pt, мас. %
Pt/СПС	5,81
Pt/СПС1	5,74
Pt/СПС2	5,75
Pt/СПС3	5,53

Таблица 3

Элементный состав поверхности образцов (по данным РФЭС) (содержание атомов элементов, %)

Образец	C	O	Cl	Pt
СПС	95,82	3,99	0,20	—
Pt/СПС	78,51	18,96	0,81	1,71
Pt/СПС3	79,66	18,34	0,23	1,77

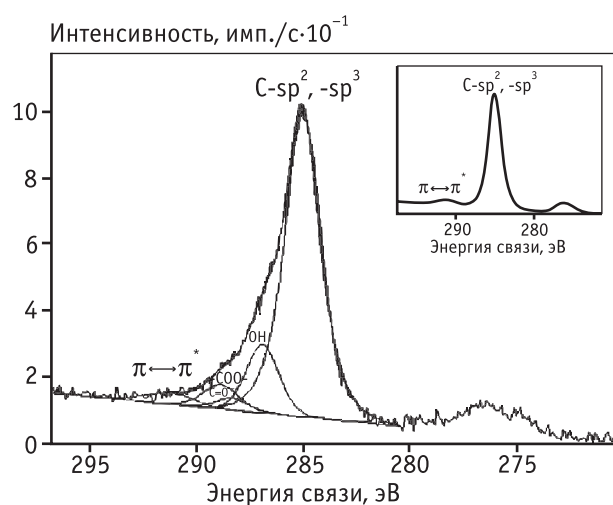


Рис. 2. Спектр высокого разрешения фотоэлектронной линии C 1s и его модель для катализатора Pt/СПС и исходного СПС (врезка) ($\pi \leftrightarrow \pi^*$ – электронная встряска)

ся из гидразина или боргидрида натрия в процессе восстановления катализаторов.

По результатам моделирования 4f-подуровня платины было установлено (табл. 4), что на поверхности образца катализатора Pt/СПС, не подвергавшегося дополнительной обработке восстановителями,

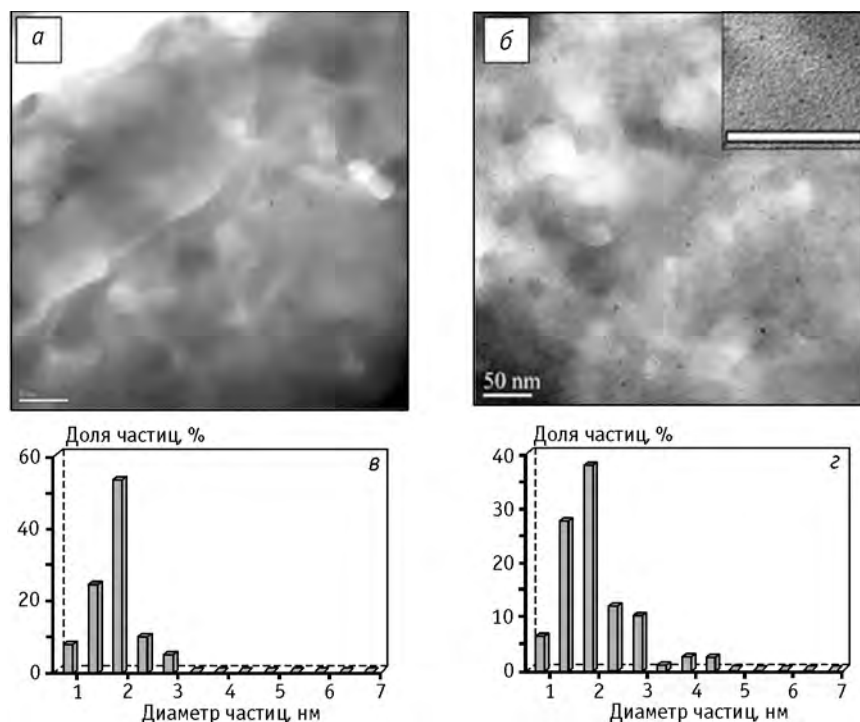


Рис. 3. ПЭМ фотографии катализаторов Pt/СПС (а), Pt/СПС3 (б) и диаграммы распределения частиц платины по размерам для катализаторов Pt/СПС (в), Pt/СПС3(г)

Таблица 4

Результаты анализа состояния элементов поверхности (по данным РФЭС)

Образец	Энергия связи, эВ					
	Pt 4f _{7/2}		Pt(0)/Pt(II)	Cl 2p	O 1s	C 1s
	Pt(0)	Pt(II)				
Pt/СПС	71,3	73,8	8,2	201,2	533,2	285,0
Pt/СПС1	То же	–	–	200,6	То же	То же
Pt/СПС2	–	–	–	200,6	–	–
Pt/СПС3	–	–	–	200,0	–	–

платина содержится преимущественно в виде Pt(0) и Pt(II) в соотношении Pt(0)/Pt(II) = 8,2:1. Восстановление Pt(IV) гексахлорплатиновой кислоты поверхности частиц Pt/СПС до Pt(II) и Pt(II) до Pt(0) в процессе синтеза катализаторов происходит за счет окисления углерода, содержащегося в полимерной цепи и в бензольных кольцах (в присутствии ТГФ и воды) [18–21]. На поверхности всех восстановленных катализаторов обнаружена только Pt(0).

Для определения размеров частиц платины, стабилизированных сверхсшитым полистиролом, методом ПЭМ исследованы образцы катализаторов: Pt/СПС, не подвергавшийся восстановлению,

и восстановленный боргидридом натрия Pt/СПС3. Проанализированы фотографии ультратонких срезов катализаторов и рассчитаны распределения частиц по размерам (рис. 3). Средний размер частиц для Pt/СПС составил $1,9 \pm 0,5$ нм, для Pt/СПС3 – $2,1 \pm 0,8$ нм. Столь узкое распределение наночастиц платины по размерам с максимумом около 2 нм как для невосстановленного, так и для восстановленного катализаторов может быть обусловлено контролем за ростом наночастиц микро-мезопористой структурой полимерной матрицы.

В результате исследований катализаторов методом ИК спектроскопии диффузного отражения адсорбции СО установлено, что для всех восстановленных образцов, а также для катализатора с предварительно нанесенным цин-

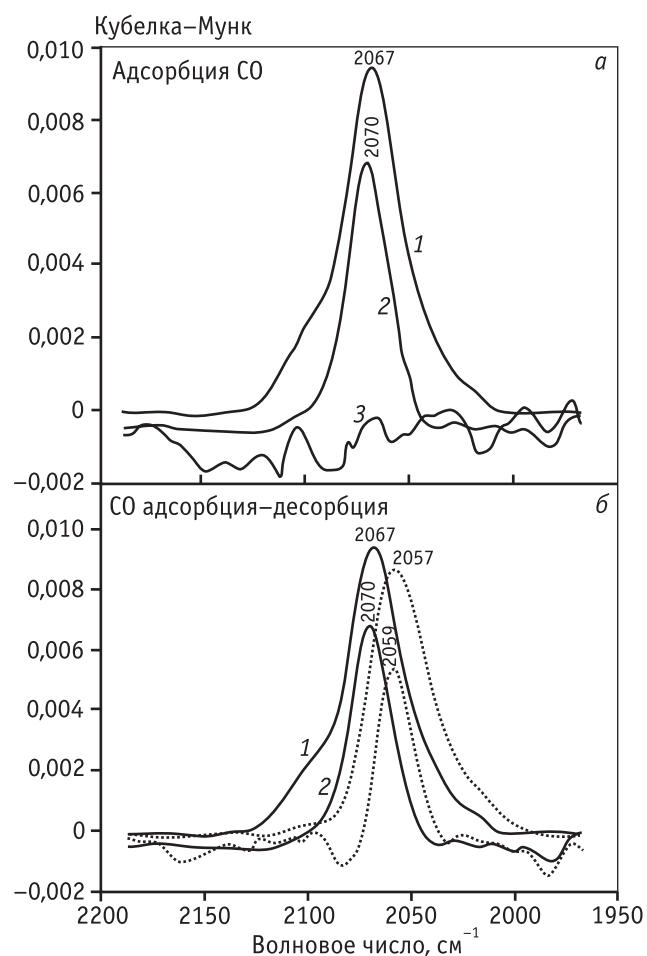


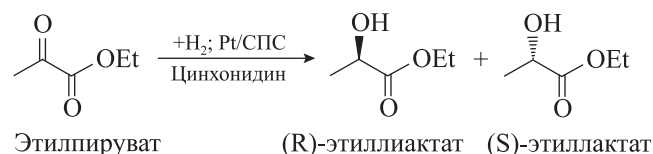
Рис. 4. ИК-спектры в области колебаний адсорбированного на платине СО для каталитических систем: невосстановленной и восстановленной (а); немодифицированной и модифицированной (б)
1 – Pt(CD)/СПС; 2 – Pt/СПС; 3 – Pt/СПС

хонидином (CD) наблюдается только терминальная ориентация молекул СО, адсорбированных на ступенях ($2067\text{--}2070\text{ см}^{-1}$) и террасах ($2057\text{--}2059\text{ см}^{-1}$) металлической платины. Преобладание адсорбированных на террасах форм СО косвенно указывает на формирование небольших частиц платины (рис. 4). Адсорбцию СО на невосстановленном катализаторе обнаружить не удалось, что говорит о незначительном количестве сформированных платиносодержащих наночастиц.

Наличие только одного пика терминальной адсорбции СО в области $2040\text{--}2070\text{ см}^{-1}$ для каждого катализатора и совпадение положения этих пиков для немодифицированного (Pt/СПС) и модифицированного цинхонидином (Pt(CD)/СПС) катализаторов позволяет предположить наличие толь-

ко одного типа органометаллических центров для связывания субстрата, что согласуется с данными РФЭС о наличии на поверхности катализаторов только Pt(0).

Исследование каталитических свойств. Каталитические свойства синтезированных систем исследовали в тестовой реакции энантиоселективного гидрирования этилпирувата до этиллактата:



Результаты тестирования приведены в табл. 5 и на рис. 5. Из них следует, что процесс с участием каталитической системы Pt/СПС, не подвергавшейся восстановлению, характеризуется наименьшей активностью и энантиоселективностью. Все восстановленные катализаторы проявляют одинаковую активность, однако восстановление катализатора

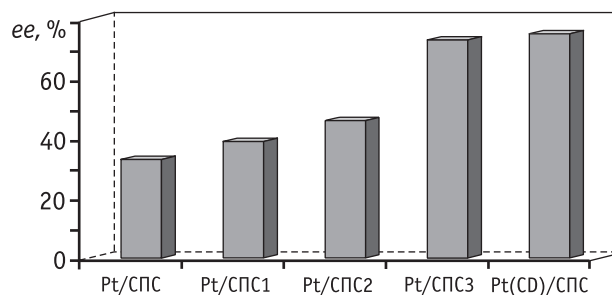


Рис. 5. Энантиомерный избыток, достигнутый в тестовой реакции энантиоселективного гидрирования этилпирувата

Таблица 5

Активность невосстановленной и восстановленных каталитических систем в энантиоселективном гидрировании этилпирувата ($P = 1\text{ МПа}$, $t = 25\text{ °C}$, масса катализатора $0,1\text{ г}$, этилпирувата – $0,2\text{ г}$, цинхонидина – 50 мг , объем толуола – 20 мл)

Катализатор	$W_{\text{прив } 20\%}$ моль (суб.) моль (Pt)·с
Pt/СПС	0,013
Pt/СПС1	0,163
Pt/СПС2	0,164
Pt/СПС3	0,164
Pt(CD)/СПС	0,164

боргидридом натрия позволяет достичь большей энантиоселективности процесса, чем в случае восстановления гидразином. Наибольшая энантиоселективность процесса, сравнимая с энантиоселективностью модифицированной цинхонином $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [22], достигнута с участием каталитических систем $\text{Pt}/\text{СПСЗ}$ и $\text{Pt}(\text{CD})/\text{СПС}$.

Включение модификатора (цинхонидина) в состав катализатора $\text{Pt}(\text{CD})/\text{СПС}$ путем адсорбции с последующим выделением и сушкой катализатора позволяет проводить реакцию без добавления модификатора в реакционную смесь.

Заключение

Изучение платиновых катализаторов на основе свёрнутого полистирола комплексом физико-химических методов показало, что:

— данные каталитические системы характеризуются узким распределением наночастиц платины по размерам с максимумом около 2 нм;

— формирование наночастиц в свёрнутом полистироле начинается на стадии внесения прекурсора в полимерную матрицу и заканчивается в ходе восстановления катализатора; в невосстановленном катализаторе частицы платины присутствуют в виде $\text{Pt}(0)$ и $\text{Pt}(\text{II})$, в восстановленном — только $\text{Pt}(0)$.

Изучение каталитических свойств синтезированных систем в тестовой реакции энантиоселективного гидрирования этилпирувата до этиллакта показало, что:

— активность восстановленных образцов в реакции энантиоселективного гидрирования активированных кетонов существенно (более чем на порядок) выше активности невосстановленных;

— восстановление данной каталитической системы боргидридом натрия с последующей обработкой ее комплексным растворителем (образец $\text{Pt}/\text{СПСЗ}$) позволяет достигать значений энантиоселективности, сравнимых с таковыми для модифицированной цинхонином системы $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$;

— модификация позволяет исключить цинхонидин из реакционной среды и избежать тем самым дополнительной стадии очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты П 922, 02.552.11.7075, 02.740.11.0145).

Литература

1. Davankov V., Tsyurupa M. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1087(1–2). P. 3–12.
2. Davankov A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1100(1). P. 32–39.
3. Sychoy C.S., Ilyin M.M., Davankov V.A. et al. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1030. P. 17–24.
4. Fontanals N., Galia M., Cormack P.A.G. et al. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1075 (1–2). P. 51–56.
5. Fontanals N., Marcé R. M., Cormack P.A.G. et al. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1191(1–2). P. 118–124.
6. Fontanals N., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1215(1–2). P. 21–29.
7. Bratkowska D., Marcé R.M., Cormack P.A.G. et al. // J. Chromatogr. A. V. 1217(10). P. 1575–1582.
8. Liu P., Long C., Qian H.M. et al. // Chinese Chemical Letters. 2009. V. 20(4). P. 492–495.
9. Chang C.-F., Chang C.-Y., Hsu K.-E. et al. // J. Environ. Eng. Manage. 2007. V. 17(5). P. 311–318.
10. Germain J., Hradil J., Fréchet J.M.J. et al. // Chem. Mater. 2006, V. 18 (18). P. 4430–4435.
11. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Reactive and Functional Polymers. 2006. V. 66(7). P. 768–779.
12. Sulman E.M., Matveeva V.G., Doluda Yu V. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. V. 94. P. 200–210.
13. Никошвили Л.Ж., Долуда В.Ю., Сульман Э.М. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 2. С. 95–99.
14. Sidorov S.N., Volkov I.V., Davankov V.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123 (43). P. 10502–10510.
15. Matveeva V., Bykov A., Doluda V. et al. // Topics in Catalysis, 2009. V. 52, P. 387–393.
16. Валецкий П.М., Сульман М.Г., Бронштейн Л.М. и др. // Российские нанотехнологии. 2009. № 9–10. С. 94–108.
17. Nikoshvili L.Z., Sulman E.M., Demidenko G.N. et al. // Catalysis of Organic Reactions / [edited by] Stephen R. Schmidt, CRC Press. 2007. P. 177–186.
18. Coloma F., Sepulveda-Escribano A., Fierro J.L.G. et al. // Langmuir. 1994. V. 10(3). P. 750.
19. Labinger J.A., Herring A.M., Bercaw J.E. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112(14). P. 5628.
20. Sen A., Lin M., Kao L.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114(16), P. 6385.
21. Shi M. // J. Chem. Res. Synop. 1998. V. 9. P. 592.
22. Margitfalvi J.L., Hegedüs M., Tfirst E. // Tetrahedron Asymmetry. 1996. V. 7(2). P. 571.