

УДК 542.943.7;54721;546.712

**ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛИМЕР-ПРОТЕКТИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ****А.Т. Заманбекова, Б.К. Дюсеналин, Н.Ж. Тумабаев, А.К. Жармагамбетова****Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
г. Алматы, Республика Казахстан, e-mail: [zamanbekova@bk.ru](mailto:zamanbekova@bk.ru)**

*Изучены условия приготовления полимер-протектированных нанесенных палладиевых катализаторов гидрирования непредельных спиртов. Показано, что наиболее удобным способом получения низкопроцентных систем является низкотемпературное последовательное нанесение на неорганические оксиды растворов полимера, а затем металла. Установлено, что температура приготовления катализаторов оказывают влияние, как на размеры формирующихся наночастиц металла, так и на каталитические свойства. Показано, что в среде этанола при формировании катализатора в присутствии полиоснования (П4ВП), при комнатной температуре, палладий восстанавливается водородом этанола до нульвалентного состояния. Оптимальная температура приготовления катализатора 10-20<sup>0</sup>С.*

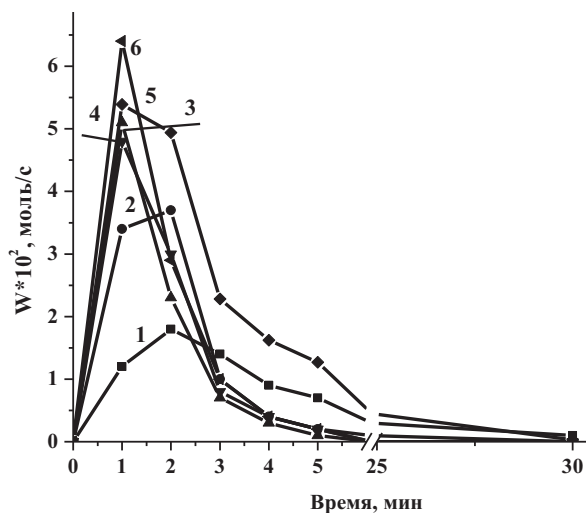
Использование наноразмерных частиц металлов в катализе является одним из основных областей их применения. Существенным препятствием к их применению является низкая стабильность из-за агломерации. В качестве стабилизаторов наночастиц и одновременно носителей широко применяются полимеры. Такие катализаторы находят применение в процессах гидрогенизации.

Нанесенный полимер- протектированный палладиевый катализатор готовился из спиртовых растворов по методике описанной в [1]. В качестве носителя использовался ZnO. Модификация подложки осуществлялась поливинилпиридином (П4ВП).

Известно, что перед началом процесса гидрирования, с целью восстановления металла до нульвалентного состояния (Pd<sup>0</sup>), катализатор насыщают в токе водорода в течение 30-ти минут. Для восстановленных в ходе приготовления образцов каталитических систем время восстановления значительно сокращается. Было установлено, что в процессе приготовления катализатора происходит частичное восстановление палладия до нульвалентного состояния, о чем свидетельствуют темно-серый цвет полученных систем, а также данные РФЭС исследований. В спектре РФЭС палладия обнаружены пики с энергиями связи 335,6 эВ, что характерно для Pd(0) и 337,9 эВ, подтверждающей наличие двухвалентного металла в образце.

Косвенным доказательством наличия палладия в нуль-валентном состоянии в вышеуказанном катализаторе является возможность осуществления процесса гидрирования без предварительного восстановления катализаторов в условиях опыта, что невозможно проводить на невосстановленных системах, т.к. процесс гидрогенизации осуществляется в присутствии Pd(0). Для этого проведена серия опытов, в которых варьировалось время восстановления катализатора в реакторе (рисунок 1).

Скорость гидрирования на катализаторах, предварительно восстановленных в течение 10-30 минут, практически одинаковая и составляет 10,6-12\*10<sup>-2</sup> моль/с. При предварительном восстановлении катализатора борогидридом натрия был получен катализатор, который практически не требует дополнительного восстановления. Скорость гидрирования 2-пропен-1-ола на нем достигает максимума и составляет 14,3\*10<sup>-2</sup> моль/с. Возможно, наряду с восстановительной функцией борогидрид способствует дополнительному разрыхлению поверхностного слоя катализатора за счет достаточно бурного выделения водорода при гидролизе NaBH<sub>4</sub>. Так, для проведения процесса на частично восстановленном катализаторе, время насыщения водородом можно сократить до 10 минут, тогда как для обычных систем активация катализатора достигается за 30 минут. Селективность процесса на катализаторе, проведенном с 10 минутным насыщением, составляет 97%, что также дает возможность предполагать, что на направление процесса доминирующее влияние оказывает степень восстановления палладия (таблица 1).



Обозначения кривых: 1– без насыщения; 2– 5 мин насыщения; 3 – 10 мин насыщения; 4 – 20 мин насыщения; 5 – 30 мин насыщения; 6 – восстановлен  $\text{NaBH}_4$ .  
 Условия опыта:  $T_{\text{оп}}^0 = 40^\circ\text{C}$ ,  $P=1$  атм,  $m_{\text{кат}}=0,05\text{г}$ , растворитель -  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Рисунок 1 – Зависимость изменения кинетических кривых гидрирования 2-пропен-1-ола от времени насыщения в присутствии 1%Pd-П4ВП/ZnO катализатора, приготовленного из этанольного раствора

Таблица 1 – Зависимость каталитических свойств 1%Pd-П4ВП/ZnO системы от времени насыщения

№	$\tau_{\text{насыщения}}$ катализатора	$W_{\text{max}} * 10^2$ , моль/с	S, %	TON
1	Без насыщения	1,8	88,5	5400
2	5 мин	3,7	90,2	7000
3	10 мин	5,1	97,0	9900
4	20 мин	4,8	96,8	9900
5	30 мин	5,4	97,2	10000

Примечание – катализатор-0,05г; растворитель этанол-25мл; T-40<sup>0</sup>C; P-1атм

По данным ПЭМ, катализатор характеризуется частицами палладия с размерами от 5 до 7 нм, равномерно распределенными по поверхности носителя, что подтверждает стабилизирующее воздействие П4ВП. В образце обнаруживаются также более крупные агрегаты из нескольких частиц связанных, по-видимому, как и в других полимерсодержащих катализаторах, гидрофобными взаимодействиями (рисунок 2).

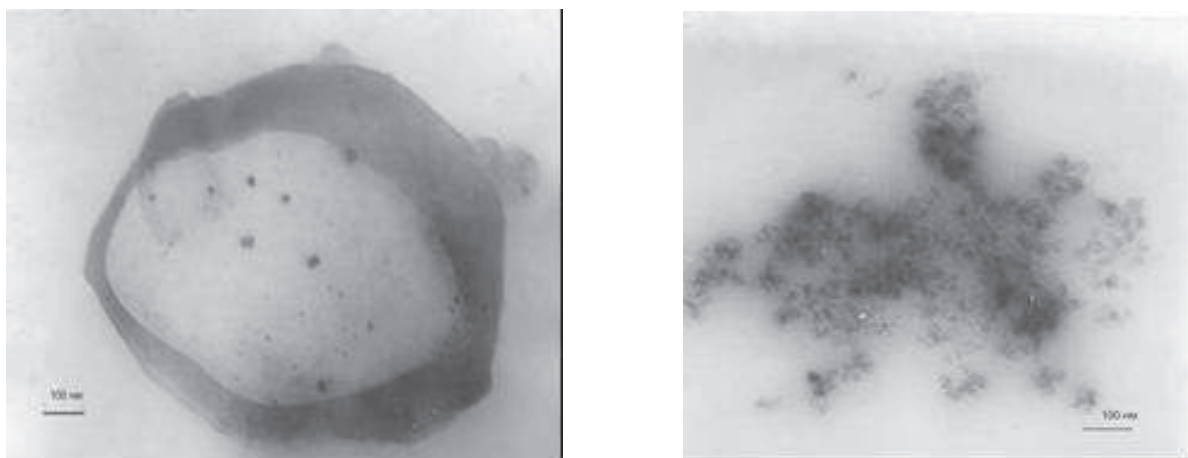
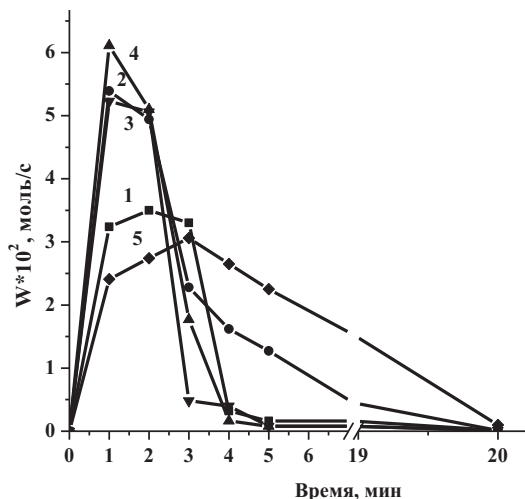


Рисунок 2 – Микрофотографии (ПЭМ) 1%Pd-П4ВП/ZnO, приготовленного из спиртовых растворов полимера и хлорида палладия

Варьирование температурного режима синтеза катализаторов из спиртовых растворов выявило экстремальный характер зависимости, при 10<sup>0</sup>С и 80<sup>0</sup>С формируются катализаторы, проявляющие низкую активность в процессе гидрирования. Система, приготовленная при 10<sup>0</sup>С, не восстанавливается, о чем свидетельствует светло-желтый цвет полученного катализатора. Напротив, при 80<sup>0</sup> как и случае синтеза комплекса Pd-П4ВП [2], вероятно, восстановление палладия протекает быстрее, чем процесс его комплексообразования с полимером, что приводит к формированию обычного нанесенного на оксид цинка катализатора. На системах, приготовленных при температурах 20-80<sup>0</sup>С, скорость гидрирования 2-пропен-ола практически одинаковая (рисунок 3). Это позволяет проводить процесс синтеза каталитических систем при температуре окружающей среды.



Обозначения кривых: 1 – 10<sup>0</sup>С; 2 – 20<sup>0</sup>С; 3 – 50<sup>0</sup>С; 4 – 60<sup>0</sup>С; 5 – 80<sup>0</sup>С.  
Условия опыта: T<sub>оп</sub><sup>0</sup> = 40<sup>0</sup>С, P=1 атм, m<sub>кат</sub>=0,05г, растворитель - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН.

Рисунок 3 – Зависимость изменения кинетических кривых гидрирования 2-пропен-1-ола в присутствии 1%Pd-П4ВП/ZnO катализаторов, приготовленных при различных температурах

Таким образом, разработан нанесенный палладиевый катализатор с наночастицами активной фазы, стабилизированный поли-4-винилпиридином, в котором металл восстанавливается в процессе приготовления, что дает возможность осуществления процесса гидрирования без предварительного восстановления катализаторов в условиях опыта.

## Литература

1. Жармагамбетова А.К., Курманбаева И.А., Комашко Л.В. Наноструктурные полимерметаллические катализаторы селективной гидрогенизации. Сборник докл. Междунар. конф. "Проблемы катализа XXI века" (памяти академика Д.В.Сокольского), 2001, с.82-91.
2. Дюсеналин Б.К. Нанесенные полимер-протектированные палладиевые нанокатализаторы гидрогенизации непредельных спиртов: – автореф. ...канд. хим. наук. – Алматы, 2010.

## НАНОӨЛШЕМДІ ПОЛИМЕР-ПРОТЕКТОРЛЫ ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА АЦЕТИЛЕН СПИРТТЕРІН ГИДРЛЕУ

**А.Т. Заманбекова, Б.К. Дюсеналин, Н.Ж. Тумабаев, А.К. Жармагамбетова**

Қанықпаған спирттерді гидрлеу процестерінде қолданылатын палладий негізіндегі отырғызылған полимер-протектелген катализаторлардың түрлі алу жолдары қарастырылды. Ең қолайлы және тиімді әдістеріне бейорганикалық тасымалдағышқа полимер ерітіндісін, содан соң металл ерітіндісінің біртіндеп еңгізу болып табылатындығы анықталды. Катализаторларды дайындау кезіндегі температурасы түзілетін металл бөлшектерінің өлшеміне, сондай-ақ, каталитикалық қасиеттеріне әсер ететіндігі орнатылды. Катализаторларды жасаудың оптималды температурасы 10-20<sup>0</sup>С.

## HYDROGENATION OF ACETYLENE ALCOHOLS ON POLYMER-PROTECTED PALLADIUM CATALYSTS

A.T. Zamanbekova, B.K. Dyusenalin, N. J. Tumabaev, A.K. Zharmagambetova

*The conditions of preparation of polymer-protected palladium supported catalysts for hydrogenation of unsaturated alcohols have been studied. It was shown that the most convenient way to obtain low-percentage catalysts is low-temperature consequent adsorption of polymer and then metal on inorganic oxides. The temperature of catalyst preparation have an effect both on the size of formed metal nanoparticles and the catalytic properties. Palladium was reduced into zero-valence state when the preparation was in ethanol. It is shown that in ethanol, in the presence of polybase (polyvinylpyridine), palladium is reduced into zero valence state by the ethanol. The optimum temperature for the catalyst preparation is in the range of 10-20°C.*

УДК: 549.746

## ОСОБЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ CD(II), HG(II), IN(III), TL(III), SN(II) И PB(II) С СЕРОСОДЕРЖАЩИМ ОРГАНИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ

Е.Н. Иващенко<sup>1</sup>, Р.А. Омарова<sup>2</sup>, Х.К. Оспанов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан, [elenaIva69@mail.ru](mailto:elenaIva69@mail.ru)

<sup>2</sup>Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова, г. Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

*Полумпирическим квантово-химическим методом PM3, входящим в пакет квантово-химических программ MORAS, версия 7 рассчитаны геометрические параметры комплексных соединений солей металлов с серосодержащим органическим лигандом. Показано, что наиболее короткая связь M-S между ионом – комплексообразователем и серосодержащим лигандом образуется в случае комплексов с Hg (II), наиболее длинная – в случае комплексов Tl (III).*

В настоящее время представления, полученные с помощью квантовой механики, являются одной из основ современной химической науки и неотъемлемым атрибутом серьезных химических исследований. Обстоятельное исследование геометрических характеристик молекул квантово-химическими методами позволяет получить более полное и точное представление о структуре исходных молекул и тех изменениях в ней, которые происходят при взаимодействии её с другими молекулами, что не всегда удается сделать с помощью химических и физико-химических методов исследований.

В химии координационных соединений в качестве лигандов используются тиолы (меркаптаны). Наиболее интересным из дитиолов оказался синтезированный В.Е.Петрунькиным 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия, названный унитиолом (универсальный тиол) /1/.

Актуальность исследований взаимодействия унитиола (Un) с солями металлов обусловлена, в первую очередь уникальностью органического лиганда. Известно, что унитиол (CH<sub>2</sub>S - CHS - CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na) является бидентантным лигандом и образует прочные комплексные соединения со многими металлами, благодаря комплексообразующей способности двух его сульфгидрильных групп и атомов кислорода сульфогруппы.

Из результатов определения геометрического строения дитиола и комплексов известно, что данные соединения не могут быть получены в виде монокристаллов и подвергнуты рентгеноструктурному анализу. Поэтому на сегодняшний день информация об их строении черпается исключительно из результатов квантово-химических исследований. А значение геометрии открывает широкие возможности для дальнейшего использования лиганда и их комплексов.

Ранее в работах /2,3,4,5/ были использованы аналогичные квантовохимические расчеты комплексов ионов ряда переходных и непереходных металлов с серосодержащими лигандами, полученные результаты хорошо сопоставимые с экспериментом.