УДК 541.128. 542.971

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-1-54-60

М.Г. Абдуллаев

Палладийсодержащие наноструктуры на основе трехмерных полимеров

Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; mahram-ivgu@rambler.ru

В данной работе разработаны теоретические и экспериментальные методы и подходы получения нанореакторов на основе трехмерных полимеров АВ-17-8, АН-1 и АН-108-э с заданными характеристиками и изучены их свойства для эффективного применения в каталитическом синтезе различных органических соединений. Полученные экспериментальные факты стали основой для проведения квантовохимического моделирования активных центров палладийсодержащего катализатора АВ-17-8-Pd. Полимер АВ-17-8 – это аминированный хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола (ДВБ) с содержанием сшивающего агента 8 масс. %, имеет регулярную полимерную сетку. Средний эффективный радиус пор сополимеров стирола с п-ДВБ 480 Å, а с техническим ДВБ он уменьшается до 370 Å. Полная обменная емкость анионита составляет 3,8–4,5 мг-экв/г. Анионит обладает высокой химической и термической стойкостью, поэтому он нашел свое применение в качестве носителя при закреплении комплексов переходных металлов. Исходя из состава сополимера, можно предположить, что средняя длина стирольного фрагмента между узлами составляет 10–12 молекул. Изучение набухания палладийсодержащих анионитов с одинаковыми функциональными группами, но с разной степенью сшивки показало, что природа активных металлоцентров в них одинакова. Учитывая это обстоятельство, следует отметить, что наибольшая вероятность образования идентичных активных центров будет при закреплении "готовых", т. е. существующих в растворе, полиядерных комплексов вблизи узлов полимерной матрицы. На основании проведенного моделирования и экспериментальных исследований показано, что активными центрами в палладий полимерах являются наноразмерные палладиевые кластеры, закрепленные вблизи узлов полимерной сетки. Разработанные нами катализаторы, представляющие собой нанореакторы, обладают уникальными свойствами в синтезе органических веществ разнообразного строения в мягких условиях, эффективность которых по сравнению с гомогенными или гетерогенными аналогами нами подтверждена неоднократно.

Ключевые слова: *палладийсодержащие полимеры, трехмерные полимеры, нанореакторы, каталитический синтез.*

Введение

Динамический прогресс современного общества невозможен без опережающего развития методов органической химии, поскольку уровень жизни человека напрямую определяется высокотехнологичным производством, непосредственно зависящим от органической химии. В этой связи интенсивно развиваются новые подходы, которые дают начало целым областям современной органической химии, например синтез с «атомарной точностью». При этом особо выделяют каталитические методы синтеза органических соединений, которые позволяют эффективным и экологически чистым путем получать целевые продукты [1, 2]. Из каталитических методов, помимо классических гомогенных и гетерогенных катализаторов, выделяют органокатализ, т. е. применение в качестве катализаторов или их носителей низкомолекулярных или высокомолекулярных органических соединений [1–11]. Наиболее перспективными являются металлсодержащие полимеры, которые сочетают в себе большинство преимуществ гомогенных и гетерогенных катализаторов, а частично и «идеальных» катализаторов-

ферментов. Во многом их уникальность обусловлена образованием особых наноразмерных (1–100 нм) активных центров, или так называемых нанореакторов [12–14], которые представляют собой прочно закрепленные кластеры металлов в трехмерной структуре полимерной ячейки. В этой связи являются актуальными разработка и изучение свойств нанореакторов с заданными характеристиками для эффективного применения в каталитическом синтезе различных органических соединений.

Экспериментальная часть

Методика получения наноструктурированных металлополимерных катализаторов, доказательство их структуры и каталитических свойств, проведение экспериментов и анализа реакционных смесей описаны в работах [14, 21, 22].

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим разработку нанореакторов на примере моделирования строения анионита АВ-17-8 и палладийсодержащего катализатора на его основе. Полученные ранее экспериментальные факты (результаты потенциометрического титрования анионитов, ИК- и РФЭ-спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии, данные, полученные при изучении скорости катализируемой реакции от содержания палладия в анионите, изучение набухания палладийсодержащих анионитов с одинаковыми функциональными группами, титрование каталитическими ядами [13, 14] стали основой для проведения квантовохимического моделирования активных центров палладийсодержащего катализатора АВ-17-8-Pd. Полимер АВ-17-8 – это аминированный хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола (ДВБ) с содержанием сшивающего агента 8 масс. %, имеет регулярную полимерную сетку. Средний эффективный радиус пор сополимеров стирола с п-ДВБ 480 Å, а с техническим ДВБ он уменьшается до 370 Å [15]. Полная обменная емкость анионита составляет 3,8–4,5 мг-экв/г. Анионит обладает высокой химической и термической стойкостью, поэтому он нашел свое применение в качестве носителя при закреплении комплексов переходных металлов. Исходя из состава сополимера, можно предположить, что средняя длина стирольного фрагмента между узлами составляет 10–12 молекул.

В качестве моделей полимера были рассчитаны системы, содержащие 4, 11 и 22 стирольных фрагмента, соответственно модели П4, П11 и П22. Модель П11 представляет собой цепь из 11 молекул аминированного, хлорметилированного стирола. Модель П22 – дивинилбензол, соединенный с двумя цепями, состоящими из 11 молекул аминированного, хлорметилированного стирола каждая (рис. 1).

Рис. 1. Модель П22 полимера АВ-17-8

Рис. 2. Модель П4 полимера АВ-17-8

Для моделей П11 и П22 невозможно провести расчеты методом MNDO из-за большого числа атомов. Поэтому оптимизация геометрии была выполнена с помощью молекулярной механики (ММ+). Модель П4 представляет собой цепь из 4 молекул аминированного, хлорметилированного стирола (рис. 2). Для этой модели с использо-

ванием полуэмпирического метода AM1 выполнены расчеты с полной оптимизацией геометрии.

В табл. 1 приведены некоторые результаты расчета (представлены расстояния между отдельными атомами (1) и (4) стирольных фрагментов (рис. 2). Т. к. все расстояния между атомами имеют близкие значения, то можно сделать вывод о том, что боковые звенья полистирольной цепочки лежат в практически параллельных плоскостях. Это подтверждается проведенными расчетами более сложной модели П11.

Таблица 1. Некоторые результаты расчета моделей полимера АВ-17-8

Модели	П4	П11
Метод расчета	AM1	ММ+
l_1	6,62	6,65
l_2	7,12	6,78
l_3	7,47	5,96
l_4	8,35	6,91

По данным расчетов можно сказать, что полимер имеет спиралеобразный вид. Каждый следующий стирольный фрагмент повернут на 120° относительно предыдущего, т. е. каждый четвертый фрагмент будет началом нового витка (рис. 3). Группы $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, участвующие в закреплении палладия, представляют собой искаженные бипирамиды.

Рис. 3. Трехмерная модель П4 полимера АВ-17-8

Один из способов получения катализаторов на основе ионообменных смол – пропитка полимера растворами солей переходных металлов [16]. В нашем случае это анионит АВ-17-8 и раствор тетрахлорпалладата калия в воде. Известно [17], что соли палладия подвергаются гидролизу с образованием полиядерных комплексов. Следовательно, можно предположить, что палладий будет закрепляться не только в виде моноядерных комплексов, но и полиядерных. Активные центры в металлополимерных катализаторах фактически представляют собой нанореакторы, т. е. наноразмерные кластеры или частицы металла наноразмерной дисперсности, стабилизированные полимерной матрицей, где протекают химические превращения субстратов. Закрепленные нанореакторы могут быть получены двумя путями: 1) введением комплексов переходных металлов или их ассоциатов в полимер и последующим восстановлением в присутствии полимеров с образованием наноразмерных кластерных частиц; 2) закреплением заранее сформированных наноразмерных кластеров на полимерах [16, 18]. В случае синтеза АВ-17-8-Pd формирование активных центров идет по первому пути. Согласно литературным данным [19], химическое закрепление палладия может происходить за счет образования донорно-акцепторных, ионных или ковалентных связей с функциональными группами ионита, который выступает в роли макролиганда. Тип образующейся связи

определяется природой реагирующих компонентов. Макролиганды взаимодействуют с комплексом переходного металла с образованием одной связи (монодентатное связывание), либо нескольких (полидентатное связывание). В последнем случае связывание осуществляется и по внутри-, и по межмолекулярному механизму. Если закрепление металла происходит на шитом полимере, то возможны два принципиально отличающихся друг от друга варианта закрепления: а) на полимерной цепочке между узлами; б) вблизи узла полимерной сетки. В последнем случае будет проявляться так называемый хелатный эффект полимера, когда металлокомплекс связан с несколькими функциональными группами.

Рассмотрим оба варианта закрепления моноядерного комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на анионите АВ-17-8. Ион $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ – близкий к квадрату прямоугольник (точечная группа D_{2h}). В табл. 2 представлены результаты расчета геометрии тетрахлорпалладата, выполненные нами с помощью полуэмпирического метода ZINDO/1 с полной оптимизацией геометрии.

Таблица 2. Результаты расчета геометрии тетрахлорпалладата

$r(\text{Pd} - \text{Cl}_1(4)), \text{Å}$	2,17
$r(\text{Pd} - \text{Cl}_2(3)), \text{Å}$	2,17
$r(\text{Cl}_1(3) - \text{Cl}_2(4)), \text{Å}$	3,07
$r(\text{Cl}_2(1) - \text{Cl}_3(4)), \text{Å}$	3,07
$\angle(\text{Cl}_1\text{PdCl}_2), ^\circ$	90,0
$\angle(\text{Cl}_2\text{PdCl}_3), ^\circ$	90,3

По данным расчета (табл. 2) расстояние между атомами азота ближайших (т. е. первой и четвертой) (рис. 4) функциональных групп составляет 7,47 Å (AM1) и 5,96 Å (MM +).

Рис. 4. Геометрия комплекса тетрахлорпалладата

Самое большое расстояние между атомами хлора в $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 3,07 Å (табл. 2), поэтому вероятнее всего закрепление одного иона тетрахлорпалладата с участием одной функциональной группы, что подтверждается при рассмотрении данных потенциометрического титрования анионитов подобной структуры. В закреплении полиядерных комплексов ($[\text{Pd}_n\text{Cl}_{2n+2}]^{2-}$) могут принимать участие соседние функциональные группы полимерной цепи, т. е. в положении 1–4 (рис. 5). При восстановлении таких комплексов водородом или борогидридом натрия будет образовываться палладиевый кластер, фиксированный в ячейке полимера.

Рис. 5. Закрепление полиядерного комплекса на полимерной цепи АВ-17-8

Рис. 6. Модель ячейки полимера

Построенная модель элементарной ячейки полимера представляется искаженным многогранником, в вершинах которого находится дивинилбензол, а ребра состоят из фрагментов полистирола, содержащего 10–12 молекул (рис. 6). Внутренний диаметр такой ячейки составляет в среднем 16–17 Å, следовательно, внутрь полимерной матрицы смогут проникнуть не все существующие в растворе полиядерные комплексы, а только некоторые, размеры которых невелики.

Согласно справочным данным, атомный радиус палладия – 1,37 Å, а межатомные расстояния в кристалле палладия – 3,89 Å. Учитывая то, что в состав активного центра входит 5–7 атомов палладия [13, 14], такой кластер может иметь диаметр около 5 Å и закрепляться с помощью двух соседних (положение 1–4) функциональных групп анионита.

Закрепление $[PdCl_4]^{2-}$ в узле может проходить с участием одной или двух-трех функциональных групп (расстояния между функциональными группами составляют 5,73, 4,65 и 3,88 Å). В большинстве случаев связывание одной частицы несколькими функциональными группами термодинамически более выгодно (проявляется хелатный эффект). При этом напряжение полимерной сетки минимально, а расстояния между функциональными группами способствуют максимальному перекрытию орбиталей.

Полиядерные комплексы $[Pd_nCl_{2n+2}]^{2-}$, закрепляясь в узле, будут стабилизированы двумя-тремя функциональными группами анионита. Металл очень хорошо закреплен на полимерной матрице (палладий не вымывается даже царской водкой), что, по нашему мнению, также указывает на закрепление палладиевого наноразмерного активного центра (нанореактора) вблизи узла полимерной сетки. Поскольку функциональные группы вблизи узла и на полимерной цепи одинаковы, общий механизм закрепления и образования полиядерных комплексов должен быть таким же, как и при закреплении на полимерной цепи. Только в этом случае закрепление палладия будет происходить вследствие замены не одного, а нескольких низкомолекулярных лигандов (Cl-) первой координационной сферы Pd (II) на лигандные группы полимера. Проведенные предварительные расчеты показывают, что полиядерные комплексы типа $[Pd_nCl_{2n+2}]^{2-}$ ($n = 4 - 6$) могут "поместиться" вблизи узла рассматриваемой полимерной матрицы.

Изучение набухания палладийсодержащих анионитов с одинаковыми функциональными группами, но с разной степенью сшивки показало, что природа активных металлоцентров в них одинакова [20]. Учитывая это обстоятельство, следует отметить, что наибольшая вероятность образования идентичных активных центров будет при закреплении "готовых", т. е. существующих в растворе, полиядерных комплексов вблизи узлов полимерной матрицы.

Выводы. Таким образом, на основании проведенного моделирования и экспериментальных исследований показано, что активными центрами в палладийполимерах

являются наноразмерные палладиевые кластеры, закрепленные вблизи узлов полимерной сетки. Разработанные нами катализаторы, представляющие собой нанореакторы, обладают уникальными свойствами в синтезе органических веществ разнообразного строения в мягких условиях, эффективность которых по сравнению с гомогенными или гетерогенными аналогами нами подтверждена неоднократно [21–23]. Поэтому разработка нанореакторов с заданными свойствами, в том числе и смешанными, т. е. когда на одном активном центре протекают различные реакции, можно рассматривать как перспективное направление в современном органическом синтезе.

Качественные и количественные характеристики катализаторов и состава реакционных смесей определены на лабораторной основе центра коллективного пользования ДГУ «Аналитическая спектроскопия».

Литература

1. Анаников В.П. и др. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 10. – С. 885–887.
2. Белецкая И.П., Анаников В.П. Почему развитая страна не может существовать без органической химии // ЖОрХ. – 2015. – Т. 51, вып. 2. – С. 159–164.
3. Аксенов И.А. Наноструктурированные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2014. – 150 с.
4. Augustyn W.G., McCrindle R.I., Coville N.J. The selective hydrogenation of acetylene on palladium–carbon nanostructured catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Т. 388, № 1. – Р. 1–10.
5. Neyman K.M., Schauermaun S. Hydrogen Diffusion into Palladium Nanoparticles: Pivotal Promotion by Carbon // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – Т. 49, № 28. – Р. 4743–4750.
6. Tew M.W. The roles of carbide and hydride in oxide-supported palladium nanoparticles for alkyne hydrogenation // Journal of Catalysis. – 2011. – Т. 283, № 1. – Р. 45–55.
7. Karakhanov E.A. Nanocatalysts based on dendrimers // Pure and Applied Chemistry. – 2009. – Т. 81, № 11. – С. 2013–2017.
8. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Золотухина А.В., Кардашев С.В. Создание наноструктурированных каталитических систем на основе дендримеров и их каталитическая активность в гидрировании: синтез Ru наночастиц, инкапсулированных в дендримерные // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 3. – С. 15–20.
9. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Золотухина А.В., Филиппова Т.Ю., Кардашев С.В. Наночастицы палладия на дендримерсодержащих носителях как катализаторы гидрирования непредельных углеводородов // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52, № 5. – С. 323–328.
10. Волков В.В., Кравченко Т.А., Ролдугин В.И. Наночастицы металлов в полимерных каталитических мембранах и ионообменных системах для глубокой очистки воды от молекулярного кислорода // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 5. – С. 465–470.
11. Колхаун М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов: пер. с англ. – М.: Химия, 2012. – 389 с.
12. Альтишулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Горлов А.А. Кинетика восстановления эфиров п-нитробензойной кислоты в нанореакторах на основе сульфированных сетчатых полимеров // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 3. – С. 388–395.
13. Ключев М.В., Вайнштейн Э.Ф. Металлсодержащие полимеры – особый тип катализаторов. – Иваново: ИХР РАН, 2014. – 158 с.
14. Ключев М.В., Абдуллаев М.Г. Каталитический синтез аминов. – Иваново: Издательство ИВГУ, 2014. – 160 с.
15. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. – М.: Химия, 1980. – С. 336.
16. Ключев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. Способ получения катализатора гидрирования и гидроаминирования. Патент РФ № 2039599. – БИ № 20. – 1995.

17. Троицкий С.Ю., Федотов М.А., Лихолобов В.А. Изучение состава продуктов гидролиза солей палладия (II) // Изв. АН. Сер. Хим. – 1993. – № 4. – С. 675–679.
18. Губин С.П., Кособудский И.Д. Металлические кластеры в полимерных матрицах // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 8. – С. 1350–1355.
19. Маринский А.Я. Ионный обмен. – М.: Мир, 1968. – С. 9.
20. Ключев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. Влияние степени сшивания на каталитические свойства палладийсодержащего ионита // Нефтехимия. – 1994. – Т. 34, № 3. – С. 246–250.
21. Абдуллаев М.Г., Гебекова З.Г. Кинетика получения п-ацетаминифенола и п-оксифенилсалициламида восстановительным ацилированием п-нитрофенола на палладиевых катализаторах // Вестник ДГУ. – 2015. – Вып. 6. – С. 205–215.
22. Абдуллаев М.Г., Гебекова З.Г. Гидрирование ароматических нитросоединений на палладийсодержащих анионитах // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56, № 2. – С. 166.
23. Abdullaev M.G., Gebekova Z.G. Synthesis of Novocainamide by Hydrogenation of 4-Nitro-*N*-[2-(Diethylamino)Ethyl]Benzamide on Pd-Containing Anion Exchangers // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2015. – V. 49, Issue 2. – P. 120.

Поступила в редакцию 11 ноября 2016 г.

UDC 541.128. 542.971

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-1-54-60

Palladiumcontaining nanostructures based on three-dimensional polymers

M.G. Abdullayev

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiyev st., 43a; mahram-ivgu@rambler.ru

The research has developed theoretical and experimental methods and approaches of producing nanoreactors based on three-dimensional polymers AB-17-8, AN-1 and AN-108-e with specified characteristics and studied their properties for effective use in the catalytic synthesis of various organic compounds.

The experimental data received became the basis for quantum-chemical modeling of active sites of a palladium catalyst AB-17-8-Pd. Polymer AB-17-8 – is aminated copolymer of chloromethylated styrene and divinyl benzene (DVB) containing crosslinking agent 8 wt. % having a regular polymer mesh. The average effective copolymer pore radius of styrene-DVB with No. is 480 Å, and it decreases with the DVB specifications to 370 Å. Total exchange capacity of the anion exchanger is 3.8 – 4.5 mEq / g. Anion exchanger has high chemical and thermal resistance, so it has found application as a carrier for fixing of transition metal complexes. Basing on the composition of the copolymer, it can be assumed that the average length of styrenic moiety between nodes is 10–12 molecules.

The study of swelling of palladium anion exchangers with the same functional groups, but with varying degrees of cross-linking has shown that the nature of the active metal centers in them is the same. In this respect, it should be noted that the highest probability of identical active sites will be at securing "ready", i. e. existing polynuclear complexes near polymer matrix nodes. Modelling and experimental studies have shown that the active centers in palladium polymers are nano-sized palladium clusters anchored near the sites of the polymer mesh. The developed catalysts are nanoreactors, having unique properties in the synthesis of organic compounds of various structures under mild conditions, the effectiveness of which in comparison with the homogeneous or heterogeneous analogues is repeatedly confirmed.

Keywords: *palladium polymers, three-dimensional polymers, nanoreactors, catalytic synthesis.*

Received 11 November, 2016