

ХИМИЯ

МРНТИ 31.15.28

*М.Ж. Буркеев¹, Е.М. Тажбаев¹, А.Т. Кажмуратова¹,
Л.Т. Ибраева¹, Т.С. Жумагалиева¹, Э.Ж. Жакупбекова¹,
Т.О. Хамитова¹, Г.Е. Кожобекова¹*

¹Карагандинский государственный университет имени академика
Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

Аннотация. На примере гидрирования пиридина исследована каталитическая активность кобальт-полимерных композитов на основе сополимеров полиэфирных смол с ненасыщенными карбоновыми кислотами акрилового ряда. Синтез исходного этиленгликольмалеината осуществляли реакцией поликонденсации этиленгликоля с малеиновым ангидридом. Сополимеры полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой получены методом радикальной сополимеризации при температуре 60 °С в среде диоксана в присутствии радикал-образующего инициатора динитрила азобисизомасляной кислоты. Включенные в матрицу гидрогеля наночастицы кобальта получены химическим методом путем восстановления прекурсоров гипофосфитом калия. Металлополимерные комплексы протестированы на реакции электрокаталитического гидрирования пиридина. Исследования по электрокаталитическому восстановлению пиридина проводились в электрокаталитической ячейке с разделением катодного и анодного пространства при силе тока 1 А и температура от 25-40 °С. Установлено, что по сравнению со скелетным кобальтом изучаемые системы проявляют большую каталитическую активность. Показано, что на скорость электрокатализа оказывает влияние температура, что увеличивает объем поглощенного водорода.

Ключевые слова: катализ, наночастицы, нанокатализаторы, полимерная матрица.

Түйіндеме. Полиэфир шайырларының акрил қатарының қанықпаған корбон қышқылдарымен сополимерлерінің негізіндегі кобальт-полимерлі композиттердің каталитикалық белсенділігі пиридинді гидрлеу мысалында зерттелді. Полиэтиленгликольмалеинаттың акрил қышқылымен сополимерлері радикалды сополимерлену әдісімен радикал түзуші инициатор азобисизомай қышқылының динитрил қатысында 60 °С температурада диоксан ортасында алынды. Гидрогель матрицасына енгізілген кобальттың нанобөлшектері химиялық әдіспен прекурсорларды калийдің гипофосфитімен тотықсыздандыру жолымен алынды. Металлполимерлі комплекстер пиридинді электрлі каталитикалық гидрлеу реакциясында сыналды. Пиридинді электрлі каталитикалық тотықсыздандыру бойынша зерттеу электрлі каталитикалық ұяшықта катодты және анодты ұяшықтарды беле отырып, 1 А тоқ күшінде және 25–40 °С температурада жүргізілді. Қаңқалы кобальтпен салыстырғанда зерттелген жүйелер жоғары белсенділік көрсететіні анықталды. Электрокатализ жылдамдығына сіңірілетін сутегінің көлемін арттыра отырып, температура әсер ететіні көрсетілді.

Түйінді сөздер: катализ, нанобөлшектер, нанокатализаторлар, полимерлік матрица

* * *

Abstract. The catalytic activity of cobalt-polymer composites on the basis of copolymers of polyster resins with unsaturated carboxylic acids of acrylic series was studied on the example of hydrogenation of pyridine. The synthesis of initial ethylene glycol maleate was carried out through polycondensation reaction with ethylene glycol with maleic anhydride. Copolymers of polyethyleneglycol maleate with acrylic acid were obtained by freeradical copolymerization at a temperature of 60 °C in the medium of dioxane in the presence of residual forming initiator of dinitrile of azobisformic acid. The included in the hydrogel matrix cobalt nanoparticles were obtained by chemical precursors by reduction of potassium hypophosphite. Metal-polymer complexes were tested in the reaction of the electrocatalytic hydrogenation of pyridine. The studies on the electro-catalytic reduction of pyridine were carried out in electrocatalytic cell with the division of cathode and anode spaces at the current 1A and temperature from 25 to 40 °C. It is established that in comparison with skeletal cobalt, the studied systems show high catalytic activity. It is shown that the speed of electrocatalysis is influenced by temperature, increasing the amount of absorbed hydrogen.

Key words: catalysis, nanoparticles, nanocatalysts, polymer matrix.

Введение. Гидрирование является одним из распространенных процессов в современной химии для получения широкого спектра органических соединений. В лабораторной практике и промышленности огромное значение имеет каталитическое или электрохимическое восстановление, а также электрокаталитическое гидрирование. Примерно 90 % объема современного химического производства основано на каталитических процессах. Интерес к электрокаталитическому синтезу возрастает в связи с получением органических соединений с высоким выходом целевого продукта и с высокой степенью чистоты [1].

Электрокаталитическое гидрирование позволяет использовать для гидрирования ненасыщенных связей атомарный водород, который выделяется в процессе электролиза, и наряду с этим - для активации катода применять катализаторы. Большинство катализаторов, используемых в промышленности, не обладают постоянной высокой каталитической активностью, механической прочностью, устойчивостью к действию каталитических ядов, большой длительностью работы, определенными гидродинамическими характеристиками, к тому же они дорого стоят. Основным же их недостатком является небольшая площадь поверхности катализаторов.

В связи с этим в мировой практике актуально получение и использование новых типов катализаторов на основе ультрамелких частиц металлов, помещенных в пористые материалы. Данные каталитические системы получили название "металлополимерные наноконпозиты". Синтез новых нанокатализаторов типа "металл-полимерная матрица" в сочетании с синтезом каталитически активных переходных металлов, внесенных на полимерные носители, открывает огромную область их применения [2-4]. Поэтому на сегодняшний день поиск новых каталитических систем, в частности нанокатализаторов, обладающих высокой активностью, является актуальной задачей.

Один из методов повышения устойчивости наночастиц – использование стабилизаторов, в частности, синтетических полимеров. Кроме того, полимеры могут применяться в качестве микрореактора для получения наночастиц металлов. Ранее нами

методом радикальной сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол - этилен-(пропилен)-гликольмалеинатов с ненасыщенными карбоновыми кислотами (акриловая и метакриловая кислоты) при отличных соотношениях исходной смеси были получены полимеры пространственно-сшитого строения [5]. Имея в своем составе функциональные группы, гидрогели на основе сополимеров ненасыщенных полиэфирных смол с акриловой и метакриловой кислотами являются подходящими носителями для металлов. Выбор в качестве макромолекулярной матрицы новых полифункциональных сополимеров связан с их хорошей набухающей способностью в воде. Исследовано влияние на поведение данных полимерных гидрогелей таких внешних факторов, как рН среды, ионная сила, присутствие органического растворителя, изменение температуры. Описанные параметры оказывают воздействие на набухающую способность сополимеров.

Цель работы – получение наноразмерных частиц кобальта, включенных в матрицу полимерного гидрогеля, на основе полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой, а также дальнейшее испытание активности полученных нанокаталитических композиций на примере реакции гидрирования пиридина.

Экспериментальная часть. Синтез исходного этиленгликольмалеината осуществлялся реакцией поликонденсации этиленгликоля с малеиновым ангидридом [6]. Соплимеры полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой получены методом радикальной сополимеризации при температуре 60 °С в среде диоксана в присутствии радикал-образующего инициатора динитрила азобисизомаляной кислоты. Равновесную степень набухания полимеров определяли гравиметрически. Синтезированные сополимеры полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой (п-ЭГМ-АК) для очистки от остатков непрореагировавшей мономерной смеси промывали диоксаном с дальнейшей фильтрацией. Затем полимеры высушивались в вакуумном шкафу до установления постоянной массы при температуре 313 К. Составы полученных сополимеров определяли пу-

тем анализа маточного раствора методом газовой хроматографии Agilent 7890A по количеству непрореагировавших исходных мономеров.

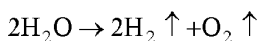
Включенные в матрицу гидрогеля наночастицы кобальта получены химическим методом. Сорбированные ионами металлов гидрогели на основе ненасыщенной полиэфирной смолы восстанавливали гипофосфитом калия с использованием аммиачного раствора хлорида серебра в качестве катализатора. Эксперименты по гидрированию пиридина выполняли при силе тока 1 А и температуре 25-40 °С. Заданную температуру поддерживали с помощью ультратермостата. В качестве анолита использовали 50 мл 20 %-ного раствора NaOH, католита – 40 мл 5 %-ного раствора NaOH.

Электролиз щелочных растворов происходит следующим образом:

КАТОД: электрохимическое восстановление воды



АНОД: электрохимическое окисление гидроксид-ионов:



В соответствии с уравнением электролиза на катоде выделяется в 2 раза больше водорода, чем кислорода на аноде. Согласно закону Фарадея

$$m = \frac{\Delta}{F} \quad (1)$$

где m – масса образовавшегося или подвергшегося превращению вещества, г;

Δ – его эквивалентная масса, г/моль;

I – сила тока [А^т];

t – время, с;

F – постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль), т.е. количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного эквивалента вещества.

Исследования по электрокаталитическому восстановлению пиридина проводились в электрокаталитической ячейке с разделением катодного и анодного пространства диафрагмой З МК-40. Ячейка выполнена из стекла "пирекс" и снабжена кожухом для отвода термостатирования. В катодное и анодное пространство электролизера вставлены "мачты", которые держатся на шпорах, что создает герметичность ячейки. Выделившиеся газы отводились через штуцер, и их объем замерялся бюретками. Температура в ячейке поддерживалась постоянной с помощью ультратермостата.

Для контакта между катодом и катализатором предусмотрен постоянный магнит. Катод в виде диска с видимой поверхностью 0,048 дм², плотно прилегающий к дну ячейки, выполнен из проводника I рода (платиновой или медной пластины). Катализатор поддерживается на поверхности катода магнитным полем. Постоянный ток на электролизер подается через высокоомный выпрямитель типа ВСА. Для измерения величины тока служит амперметр, а величины подаваемого тока – вольтметр.

Обсуждение результатов. Ранее нами исследовалась сополимеризация полиэфирных смол с ненасыщенными карбоновыми кислотами акрилового ряда [7]. Зависимость состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси представлена в табл. 1.

Таблица 1

**Состав и свойства сополимеров п-ЭГМ-АК
в растворе диоксана, T=333 К**

M_1 , мол.%	M_2 , мол.%	m_1 , мол.%	m_2 , мол.%,	χ %	α %	μ %	$u \cdot 10^3$, моль/ м ³ ·с
10,3	89,7	10,1	89,9	48,4	725,8	65,7	1,3
15,1	84,9	29,2	70,8	44,8	1200	91,2	0,9
25,3	74,7	39,1	60,9	39,2	588,7	71,3	0,7
40,1	59,9	48,8	51,2	35,5	424,0	73,1	0,5
50,4	49,6	67,3	32,7	31,7	381,9	74,2	0,3

Примечание: M_1 и M_2 – состав исходной смеси, мол.%; m_1 и m_2 – состав сополимера, мол.%; μ – содержание малеинатных групп, %; χ – выход, %; α – степень набухания, %; u – скорость, моль/м³·с.

Как видно, наибольшей набухающей способностью среди исследуемых сополимеров обладает сополимер полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой состава 10,1:89,7, который нами использован далее для получения металл-полимерных комплексов.

В настоящей работе рассматривается возможность использования сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой в качестве матриц для получения катализаторов на основе кобальта нанометрических размеров. В качестве модельной системы для исследования каталитической активности полученных нами полимер-металлических комплексов использовалось гидрирование гетероциклического органического соединения – пиридина. Первые опыты по гидрированию пиридина проводили в присутствии порошков никеля в газовой фазе, при этом образовывались следовые количества пиперидина. В дальнейшем на никелевых катализаторах при повышенном давлении и температуре получали смесь продуктов [8]. Кроме того, рассматривается возможность увеличения скорости гидрирования, активности катализатора нанометрового размера за счет стабилизации последнего с использованием полимерных гидрогелей на основе ненасыщенных полиэфирных смол в качестве матрицы для включения наночастиц кобальта.

Каталитическую активность полученных металл-полимерных комплексов (МПК) исследовали в сравнении со скелетным кобальтовым катализатором и без катализатора. Результаты экспериментальных данных по гидрированию пиридина в присутствии исследуемого МПК приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты электрокаталитического гидрирования пиридина.
Катализатор – МПК, температура – 25 °С, сила тока – 1 А**

t	$\Delta h H_2$	$\Delta h O_2$	$\Delta V H_2, \text{мл}$	$\Delta V O_2, \text{мл}$	$V (H_2), \text{мл}$	$V (H_2), \text{моль/л}$
1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0	0	0	0
5	2,2	1	11,1676	6,2338	1,3	0,0014
10	4,4	2,1	23,68196	13,09098	2,5	0,0026

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
15	7	3,4	36,08984	21,19492	6,3	0,0066
20	9,2	4,4	44,35744	27,42872	10,5	0,0109
25	11,3	5,6	52,21856	34,90928	17,6	0,0183
30	13,7	6,1	52,65236	38,02618	23,4	0,0244
35	16,2	7,8	68,24728	48,62364	29	0,0302
40	18,2	8,9	73,56164	55,48082	37,4	0,0389
45	20,4	9,9	79,42924	61,71462	44	0,0458
50	22,7	10,9	87,19684	67,94842	48,7	0,0507
55	25	12,1	98,85796	75,42898	52	0,0541
60	27,2	13,1	108,72556	81,66278	54,6	0,0568
65	29,4	14,4	122,73344	89,76672	56,8	0,0591
70	31,6	15,1	129,66076	94,13038	58,6	0,061
75	33,7	16,6	147,96216	103,48108	59	0,0614
80	35,8	17,7	161,67652	110,33826	59	0,0614
85	38,2	18,9	175,63764	117,81882	60	0,0625
90	40,2	19,7	185,61172	122,80586	60	0,0625
95	42,2	21,1	202,56636	131,53318	60,5	0,063
100	44,3	22,1	215,53396	137,76698	60	0,0625

где $\Delta h (H_2)$, $\Delta h (O_2)$ – разница высоты столбика опустившейся воды под действием газов между начальным и конечным уровнем за 2 мин., мм;

$\Delta V(H_2)$, $\Delta V(O_2)$ – объём выделившихся водорода и кислорода, мл;

$V(H_2)$ погл. – объём поглощенного водорода, мл;

$V(H_2)$ погл., – объём поглощенного водорода, приведенное к нормальным условиям, моль/л.

Аналогичные расчеты были проведены и для гидрирования пиридина без катализатора и с использованием скелетного кобальтового катализатора. Графические результаты гидрирования пиридина (рис. 1) показывают, что изучаемые в работе катализаторы на полимерной основе с включенными частицами ме-

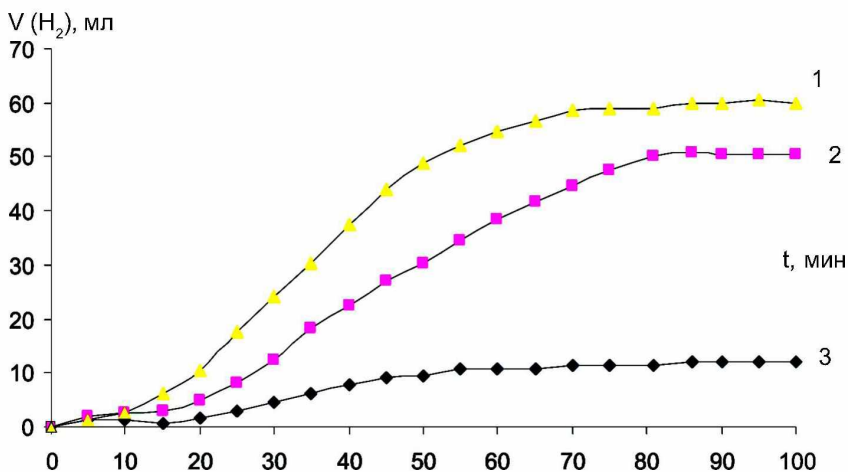


Рис. 1. Зависимость объема поглощенного водорода от времени
1 – МПК; 2 – C_0 ; 3 – без катализатора

талла нанометрового размера по сравнению со скелетным проявляют большую каталитическую активность, поглощая порядка 70 мл водорода. В случае использования кобальтового катализатора поглощается лишь около 50 мл, а при гидрировании гетероцикла без катализатора – не более 10 мл.

Как видно, кривые зависимости имеют 3 участка. В начальный момент порядка до 10 мин. происходит так называемый индукционный период, т.е. насыщение системы атомарным водородом. Затем в течение получаса объем поглощенного водорода увеличивается, а в последующие 20 мин. объем поглощенного водорода не изменяется. Поскольку изучаемые гидрогели являются чувствительными к изменению температуры, гидрирование пиридина в присутствии нанокатализаторов проводилось в различных температурных режимах.

На рис. 2 показано влияние температуры на объем поглощенного водорода при силе тока 1 А. Результаты электрокаталитического гидрирования пиридина в присутствии полимер-металлических комплексов различного состава свидетельствуют

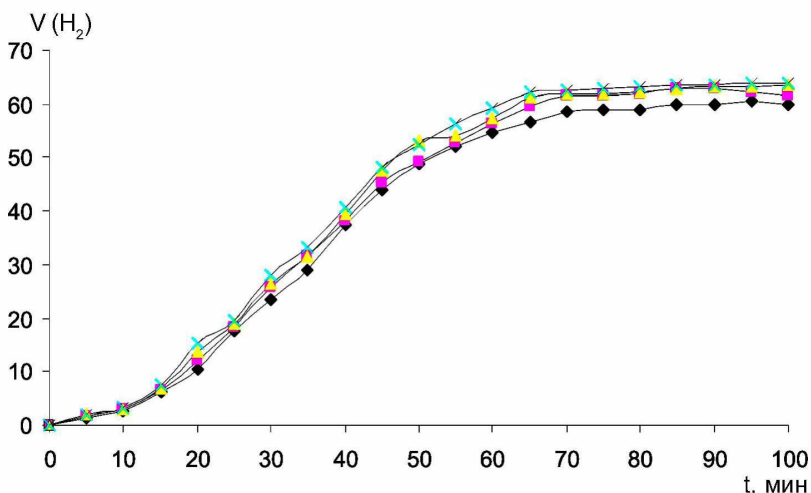


Рис 2. Зависимость объема поглощенного водорода от времени, °C:

x – 40; o – 35; ■ – 30; ■ – 25

об увеличении скорости гидрирования пиридина с ростом температуры. Это объясняется тем, что при набухании происходит увеличение макромолекулярной сетки и, как следствие, достигается доступ реагента к активным центрам. По количеству поглощенного водорода (в моль/л) определяли скорость гидрирования пиридина при температуре 25 °C и силе тока, равной 1 А (рис. 3).

Каталитическая активность МПК проходит через явно выраженный максимум. Это связано с тем, что в начальный момент в гидрировании субстрата участвуют каталитически активные центры, расположенные преимущественно на поверхности гидрогелей. В последующем в каталитическую реакцию вовлекаются активные центры, которые находятся в объеме сетки. По мере накопления продукта гидрирования пиридина-пипиридина в реакционной среде происходит постепенное сжатие пространственной сетки в результате ухудшения термодинамического качества растворителя по отношению к матрице гидрогеля п-ЭГМ-АК.

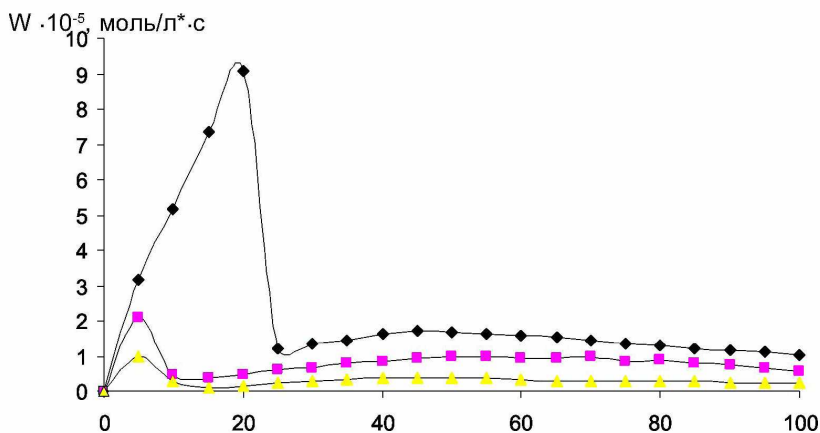


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения водорода при гидрировании пиридина: 1 – МПК; 2 – Со; 3 – без катализатора

Выводы. Таким образом, показана возможность использования сополимеров п-ЭГМ с АК в качестве матрицы для получения эффективных металл-полимерных комплексов для гидрирования пиридина. Приготовленные в полимерной матрице нанокатализаторы в отличие от приготовленных традиционными способами, в частности кобальта Ренея, обладают новыми интересными свойствами, требующими дальнейшего тщательного исследования с целью разработки эффективных нанокристаллических катализаторов для самых разных каталитических процессов.

Список литературы

- 1 Кириллос И.В. Электрокаталитическое гидрирование органических соединений: (орбитал. моделирование). – Алма-Ата: Наука, 1990. – 167 с.
- 2 Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. – М.: Наука, 2015. – 494 с.
- 3 Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Флид В.Р. Синтез и электрохимические характеристики полимерных биметаллических на-

нокатализаторов Pt-Pd // Изв. РАН. Сер. хим. – 2015. – Т. 64, № 8. – С. 1837-1841.

4 *Wilcoxon J.P., Abrams B.L.* Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters // Chem. Soc. Rev. – 2006. – Vol. 35. – P. 1162-1194.

5 *Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Тажбаев Е.М., Хамитова Т.О.* и др. Влияние внешних факторов на набухание гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината с некоторыми виниловыми мономерами // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 1. – С.68-73.

6 *Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Магзумова А.К.* и др. Способ получения ненасыщенной полиэфирной смолы из малеиновой кислоты и этиленгликоля // Инновационный патент 31799/02 от 26.12.2008.

7 *Burkeev M. Zh., Magzumova A. K., Tazhbaev E. M., Burkeeva G. K., Kovaleva A. K., Khamitova T. O., Mataev M. M.* Effect of external factors on the swelling of hydrogels based on poly(ethylene glycol) maleate with some vinyl monomers // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86, № 1. – P. 63-68.

8 *Мулдахметов М.З.* Сравнительное изучение электрокаталитического восстановления нитроанабазина и анабазина в электрокаталитической системе // Изв. Нац. акад. наук РК. – 2007. – № 4. – С. 27-30.

Буркеев Мейрам Жунусович, доктор химических наук, профессор

Тажбаев Еркеблан Муратович, доктор химических наук, профессор
e-mail: tazhbaev@mail.ru

Кажмуратова Акерке Темиргалиевна, кандидат химических наук, доцент
e-mail: kazhmuratova@mail.ru.

Ибраева Лейла Талгатовна, научный сотрудник, магистр химических наук

Жумагалиева Толкын Сергазыевна, кандидат химических наук, доцент

Жакупбекова Эльмира Жумантаевна, кандидат химических наук, доцент

Хамитова Толкын Ондирисовна, докторант,

Кожобекова Гульдана Елубаевна, магистрант