

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЧАМКИНА ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ
СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории макромолекулярной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией макромолекулярной химии ИНЭОС РАН
Шифрина Зинаида Борисовна

Официальные оппоненты: **Махаева Елена Евгеньевна**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полимеров и кристаллов Физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Кузнецов Александр Алексеевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории термостойких термопластов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Защита состоится «20» апреля 2022 года в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН и на сайте института: <https://ineos.ac.ru>.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.161.02

кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Разработка новых функциональных материалов с полезными свойствами для использования в различных областях технологий является важным направлением развития химической науки. Сверхразветвленные полимеры ввиду простоты получения, необычной архитектуры, хорошей растворимости при высокой молекулярной массе, а также возможности пост-модификации функциональных групп могут выступать в качестве удобной синтетической основы таких материалов. Модификация функциональных групп сверхразветвленных полимеров позволяет получить материалы с требуемыми свойствами для предполагаемых применений. В диссертации рассмотрен один из возможных способов использования сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров (СРПФП) – стабилизация каталитических и магнитных наночастиц с целью получения высокоэффективных катализаторов для важных реакций органической химии. Топология сверхразветвленных полимеров одновременно препятствует агрегации наночастиц и способствует доступу субстратов к каталитическим центрам, что обеспечивает высокую активность каталитической системы. Связывание магнитных и каталитических наночастиц полимерной матрицей позволяет эффективно отделить катализатор от продукта реакции с помощью постоянного магнита и использовать его повторно без существенного снижения каталитической активности. Управление свойствами таких нанокомпозитов может быть осуществлено путем варьирования молекулярной массы и химического строения полимера, числа и соотношения функциональных групп, а также способа введения неорганической каталитической составляющей и размера сформированных наночастиц металлов. Таким образом, предлагается осуществить полный цикл создания эффективных каталитических нанокомпозитов, представляющих интерес для развития методов получения важных синтетических продуктов из возобновляемого сырья. Рассматриваемый подход представляется актуальным, поскольку позволяет рассчитывать на создание каталитических нанокомпозитов на основе СРПФП, характеристики

которых могут направленно варьироваться в зависимости от задачи исследования.

Цель работы. Цель настоящего диссертационного исследования заключается в разработке эффективного подхода к синтезу растворимых сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров, установлении закономерностей синтеза полимеров с высокой степенью ветвления на основе мультифункциональных мономеров A_6 и B_2 , создании эффективной каталитической системы с участием магнитных и каталитических наночастиц на основе такой полимерной матрицы, тестировании полученных катализаторов в процессе синтеза метанола из синтез-газа и гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Синтезировать и охарактеризовать СРПФП.
2. Получить нанокompозиты, состоящие из магнитных наночастиц Fe_3O_4 и каталитических наночастиц ZnO и Pd , стабилизированных СРПФП.
3. Исследовать каталитическую активность нанокompозитов в реакции синтеза метанола из синтез-газа и реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта.
4. Изучить влияние допирующих металлов на каталитическую активность.

Научная новизна. Впервые с использованием мультифункциональных мономеров A_6 и B_2 , где в качестве мономера A_6 служит пиридинсодержащий ароматический дендример первой генерации, а мономерами B_2 являются ароматические бисциклопентадиеноны, были синтезированы сверхразветвленные высокомолекулярные пиридилфениленовые полимеры. Обнаружено, что использование дендримера в качестве мультифункционального мономера обеспечивает формирование полимерных структур, поведение которых хорошо коррелирует с поведением индивидуальных дендримеров с точки зрения гидродинамических характеристик.

Впервые были получены гибридные каталитические системы, содержащие магнитную (Fe_3O_4) и каталитическую (ZnO , Pd) компоненты, в которых сверхразветвленный пиридилфениленовый полимер выступил в качестве стабилизирующей и координирующей структуры. Было обнаружено, что допирование Zn-содержащих катализаторов Ni, Co и Cr значительно улучшает каталитические характеристики нанокompозитов в жидкофазном синтезе метанола. Магнитная составляющая позволила использовать синтезированные нанокompозиты в нескольких последовательных каталитических циклах без заметной потери активности.

Теоретическая значимость работы. Выявлены закономерности синтеза сверхразветвленных полимеров на основе высокофункционального мономера дендритного типа (A_6) для получения полимеров с высокой степенью ветвления. Показано, что путем изменения условий реакции можно варьировать молекулярную массу полимеров и влиять на их архитектуру. Продемонстрирована возможность создания активных каталитических систем на основе разработанных СРПФП. Полученные знания имеют важное значение для развития химии высокоразветвленных полимеров и формирования функциональных нанокompозитов на их основе.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования разработанных катализаторов в синтезе метанола из синтез-газа и реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. Катализаторы представляют собой конкурентоспособные, соответствующие мировому уровню каталитические системы. Их успешное лабораторное тестирование открывает возможности для замещения традиционных катализаторов новыми более эффективными каталитическими системами, которые отвечают современным критериям эффективного катализа. Сверхразветвленный пиридилфениленовый полимер играет роль универсальной матрицы и может использоваться для стабилизации наночастиц других металлов, в зависимости от выбранного типа каталитической реакции.

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы непосредственно участвовал в поиске и анализе научной литературы, выполнении экспериментальной работы, обсуждении полученных результатов, их обобщении и формулировании выводов работы, а также подготовке научных публикаций и докладов по теме исследования. Исследования, описанные в работе, выполнены автором лично или совместно с сотрудниками лаборатории макромолекулярной химии ИНЭОС РАН.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на международной конференции «Modern trends in dendrimer chemistry and applications» (Москва, 2017 г.), международном симпозиуме «Polycondensation-2016» (Москва, Санкт-Петербург, 2016 г.), V и VI Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (Московская область и г. Химки, 2015-2016 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 7 тезисов докладов в сборниках докладов научных конференций.

Структура работы. Диссертационная работа имеет общий объем 126 страниц, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и выводов, списка сокращений, списка литературы и списка публикаций по теме диссертационного исследования; содержит 13 схем, 12 таблиц и 45 рисунков. Список литературы содержит 159 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснован выбор темы и объектов диссертационного исследования, сформулирована цель исследования, его актуальность, научная новизна и практическая значимость.

В **литературном обзоре** представлен анализ публикаций по теме диссертационного исследования, рассмотрены различные методы синтеза и

проанализированы особенности получения сверхразветвленных полимеров, в том числе с помощью клик-реакций, рассмотрены способы получения и проанализированы преимущества магнитоотделяемых катализаторов, области их применения.

В **экспериментальной части** приведены методики синтеза исходных соединений, мономеров и сверхразветвленных полимеров, способы получения магнитоотделяемых каталитических нанокompозитов на их основе. Описаны эксперименты по фракционированию полимеров. Указаны технические характеристики приборов и приведены методы анализа и характеристики соединений, а также условия проведения физико-химических и каталитических исследований.

Основные результаты диссертации изложены в разделе **«Обсуждение результатов»**, который включает восемь подразделов. В этом разделе рассмотрены закономерности синтеза сверхразветвленных полимеров, найдены оптимальные условия синтеза высокомолекулярных СРПФП с высокой степенью ветвления, оценена конверсия концевых групп с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса, исследованы гидродинамические свойства растворов СРПФП, термические характеристики СРПФП, описан синтез магнитных наночастиц, Zn- и Pd-содержащих магнитоотделяемых нанокompозитов с участием СРПФП, в том числе допированных Ni, Co и Cr. Проведено физико-химическое исследование каталитических нанокompозитов методами порошковой рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Обсуждены результаты каталитического тестирования полимерных нанокompозитов в двух процессах: жидкофазном синтезе метанола из синтез-газа и гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта. Показаны преимущества используемого синтетического подхода для создания эффективных каталитических нанокompозитов.

1. Синтез сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров (СРПФП)

СРПФП синтезировали по реакции Дильса-Альдера между мультифункциональными мономерами A_6 и B_2 . В качестве мономера A_6 выступал пиридилфениленовый дендример первой генерации с шестью этинильными терминальными группами, в качестве мономера B_2 – различные фенилзамещенные бис(циклопентадиеноны) (Рисунок 1). Взаимодействие мономеров A_6 и B_2 приводило к образованию полимеров с выходом 63-79%.

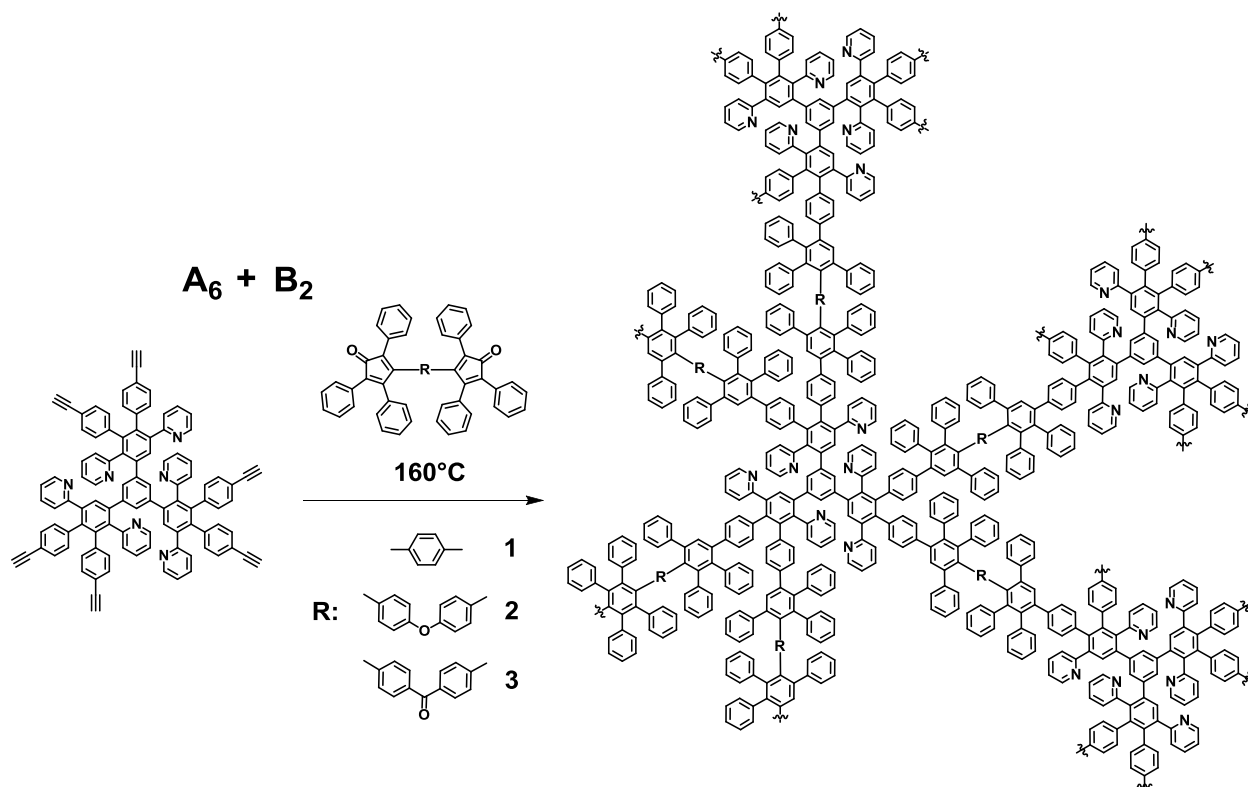


Рисунок 1 – Схема синтеза СРПФП

Для синтеза высокомолекулярных растворимых СРПФП были подобраны оптимальные молярные концентрации и соотношения мономеров A_6 и B_2 , что позволило получить СРПФП с желаемым диапазоном молекулярных масс, растворимые в широком круге органических растворителей.

Относительная молекулярная масса (ММ) полимеров была определена методом гель-проникающей хроматографии. При увеличении концентрации мономеров, а также по мере увеличения доли мономера B_2 , т.е. по мере приближения соотношения мономеров к эквивалентному, молекулярная масса полимеров возрастала (Таблица 1).

Таблица 1 – Условия синтеза и некоторые характеристики СРПФП

Полимер	A_6/B_2 (мольное соотношение)	Тип мономера B_2	c , моль/л	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$, г/моль	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	1/3	1	0.050	–	–	–
2	1/3		0.033	–	–	–
3	1/3		0.010	–	–	–
4*	1/3		0.033	0.32	23.5	3.10
5	1/2	1	0.050	–	–	–
6	1/2		0.033	–	–	–
7*	1/2		0.033	0.30	17.9	2.15
8	1/1.5	1	0.050	–	–	–
9	1/1.5		0.033	–	–	–
10	1/1.5		0.020	0.46	40.3	4.07
11	1/1.5		0.010	0.10	13.4	2.44
12	1/1	1	0.050	–	–	–
13	1/1		0.033	0.72	33.7	3.27
14	1/1		0.020	0.49	22.1	2.11
15	1/1		0.010	0.13	10.8	2.15
16	1/2	2	0.020	–	–	–
17	1/2		0.010	0.11	29.1	1.84
18	1/1.5	2	0.020	–	–	–
19	1/1.5		0.010	0.12	17.1	1.69
20	1/1	2	0.020	0.19	20.3	1.95
21	1/1		0.033	0.29	40.3	2.94
22	1/2	3	0.020	–	–	–
23	1/2		0.010	0.19	35.1	2.69
24	1/1.5	3	0.020	–	–	–
25	1/1.5		0.010	0.17	18.4	1.85
26	1/1	3	0.033	0.37	80.1	3.90

Синтез проводили в дифениловом эфире при 160°C в течение 6.5 часов, если не указаны другие условия

* Синтез проводили в течение 3 часов; – образование нерастворимого полимера

Наибольшая ММ оказалась у полимера **26** на основе мономера **3**, что свидетельствует о его более высокой реакционной способности по сравнению с мономерами **1** и **2**. При достижении общей концентрации мономеров 0.05 моль/л для всех мольных соотношений мономеров, а также для всех

исследуемых концентраций при эквивалентном соотношении мономеров наблюдалось образование нерастворимых полимеров (Таблица 1).

Характеристическая вязкость растворов СРПФП (Таблица 1) была определена путем экстраполяции к нулевой концентрации концентрационной зависимости приведенной вязкости растворов СРПФП в 1-метил-2-пирролидоне. Сочетание высокой молекулярной массы с низкими значениями $[\eta]$ является косвенным доказательством формирования разветвленной структуры полимеров.

Степень разветвленности макромолекулы была оценена с помощью спектроскопии ЯМР. Оценка степени разветвленности происходила на основании соотношения сигналов протонов ацетиленовых групп и протонов неэквивалентных пиридиновых фрагментов полимера. Наибольшая степень разветвленности наблюдалась для полимера **4**, синтезированного при эквивалентном соотношении мономеров.

Комплексом методов вискозиметрии, скоростной седиментации и динамического светорассеяния были исследованы свойства разбавленных растворов фракций СРПФП и исходного мономера A_6 . Сопоставление гидродинамических величин с молекулярной массой позволило определить степенные индексы – соотношения Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады. В общем виде зависимость можно представить как $P_i = k_i M^{b_i}$, где P_i – одна из гидродинамических величин ($[\eta]$, D_0 , s_0), M – молекулярная масса (Рисунок 2). Степенные индексы b_{D_0} , $b_{[\eta]}$, b_{s_0} были найдены исходя из наклона соответствующих линейных зависимостей D_0-M , $[\eta]-M$, s_0-M , выраженных в двойных логарифмических координатах. Индексы b_{D_0} , $b_{[\eta]}$ и b_{s_0} , найденные из независимых экспериментов и равные 0.46 ± 0.03 , 0.45 ± 0.06 , 0.52 ± 0.03 , соответственно, хорошо коррелируют друг с другом в следующих соотношениях:

$$|b_{D_0}| + b_{s_0} = 1; \quad |b_{D_0}| = (1 + b_{[\eta]})/3$$

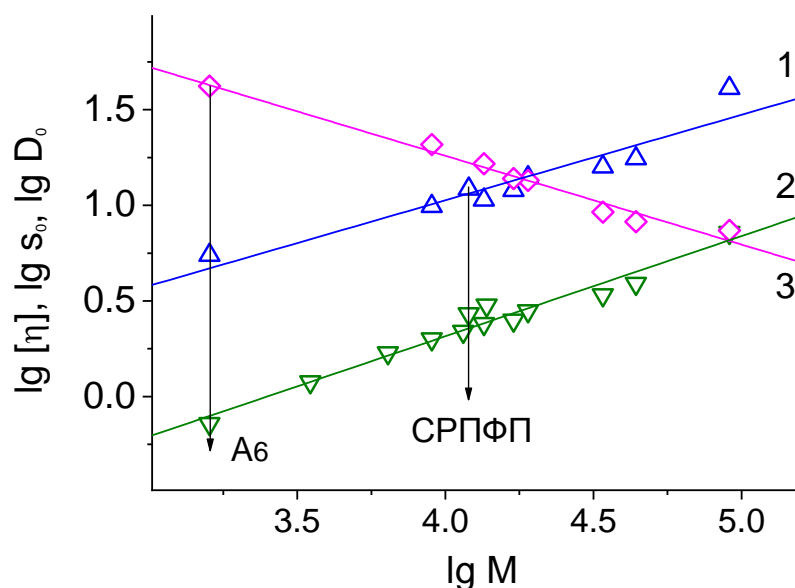


Рисунок 2 – Определение степенных индексов молекулярной массы в уравнении зависимости от нее характеристической вязкости $[\eta]$ (1), константы седиментации s_0 (2) и коэффициента диффузии D_0 (3) пиридилфениленовых макромолекул в ТГФ при 25°C

Найденное значение $b_{[\eta]}$, равное 0.45 и соответствующее индексу α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады, свидетельствует об образовании сверхразветвленных полимеров.¹

Сравнение экспериментально установленных зависимостей $[\eta] = f(M)$, $s_0 = f(M)$ и $D_0 = f(M)$ для СРПФП и его фракций с расчетными данными позволило судить о форме исследуемых макромолекул. Гидродинамическое поведение СРПФП можно описать с использованием модели эллипсоида с длиной короткой оси (оси вращения) $L=0.55$ нм. Полученные данные согласуются с результатами, полученными ранее для пиридилфениленовых дендримеров.²

¹ Chen H., Kong J. Hyperbranched polymers from $A_2 + B_3$ strategy: Recent advances in description and control of fine topology. *Polymer Chemistry*. 2016. V. 7. № 22. P. 3643-3663.

² Tsvetkov N.V., Gubarev A.S., Lebedeva E.V., Lezov A.A., Mikhailova M.E., Kolomiets I.P., Mikusheva N.G., Akhmadeeva L.I., Kuchkina N.V., Serkova E.S., Shifrina Z.B. Conformational and Hydrodynamic Parameters of Hyperbranched Pyridylphenylene Polymers. *Polymer International*. 2017. V. 66. № 4. P. 583–592.

Термические свойства полимеров были исследованы методом термогравиметрического анализа. На Рисунке 3 в качестве примера приведены термогравиметрические кривые СРПФП 20. 5% потеря массы регистрировалась при 460°C на воздухе и 522°C в аргоне, свидетельствуя об уникальной термической стабильности синтезированных полимеров. Необходимо отметить, что в инертной атмосфере наблюдалось высокое значение коксового остатка, составляющего 70% от первоначальной массы образца при 800°C.

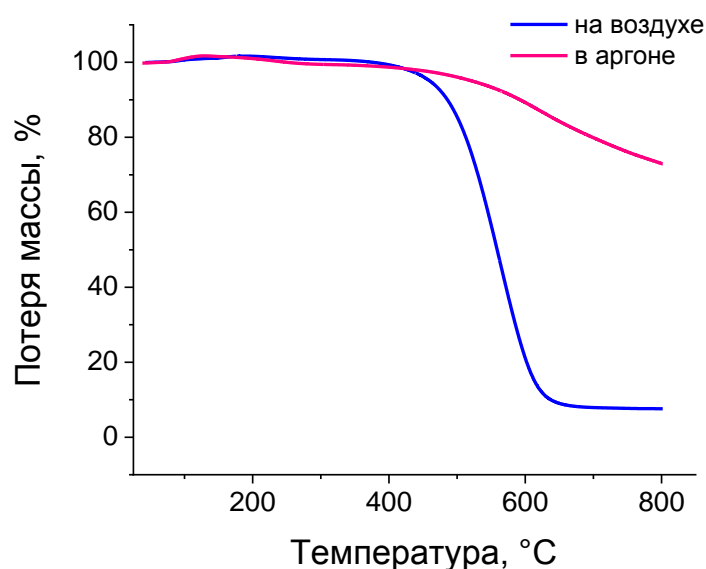


Рисунок 3 – Термогравиметрические кривые СРПФП 20

Таким образом, был разработан синтез сверхразветвленных высокомолекулярных ароматических полимеров с использованием мультифункциональных мономеров A_6 и B_2 . Анализ спектров ЯМР, а также данные гидродинамических исследований позволили судить о сверхразветвленной структуре полимеров. Более того, гидродинамические характеристики структур, обнаруженных в результате фракционирования таких полимеров, хорошо коррелируют с характеристиками дендримеров аналогичного химического строения. Поэтому выбор мультифункционального дендримера в качестве одного из мономеров, который был продиктован стремлением получить сверхразветвленные структуры с молекулярными характеристиками, близкими к индивидуальным дендримерным молекулам, представляется вполне оправданным. Высокая термическая стабильность

синтезированных полимеров является дополнительным преимуществом в случае создания нанокомпозитов для работы при экстремальных температурах.

2. Синтез магнитных НЧ (МНЧ) в присутствии СРПФП

Наличие гетероциклов с атомом азота в структуре СРПФП было обусловлено необходимостью формирования координационных центров в звене полимера для дальнейшего использования СРПФП в качестве координирующей и стабилизирующей матрицы для магнитных и каталитических НЧ. Магнитные наночастицы Fe_3O_4 были получены методом высокотемпературного разложения ацетилацетоната железа (III) в присутствии высокотермостойкого СРПФП **20**. На фотографии ПЭМ (Рисунок 4а) видно, что большую часть НЧ Fe_3O_4 составляют многоядерные НЧ со средним размером около 25 нм, а меньшую – одноядерные НЧ с диаметром 8-13 нм. Положения и интенсивность Брегговских рефлексов на рентгеновской дифрактограмме (Рисунок 4б) свидетельствуют о формировании магнетита со структурой шпинели. Размер НЧ, рассчитанный по уравнению Шеррера из данных рентгеновской дифракции, составил 11.6 ± 0.4 нм.

Магнитные свойства НЧ Fe_3O_4 были оценены по изотермической кривой намагниченности при 300 К и кривым температурной зависимости магнитной восприимчивости (Рисунок 5). Найденное значение температуры блокировки (≈ 240 К) свидетельствует о суперпарамагнитном характере НЧ оксида железа при комнатной температуре. Это согласуется с данными зависимости магнитной восприимчивости от величины магнитного поля. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность (реланентность) при 300 К равны нулю (нет петли гистерезиса), что также указывает на суперпарамагнитное поведение магнитных НЧ при комнатной температуре.

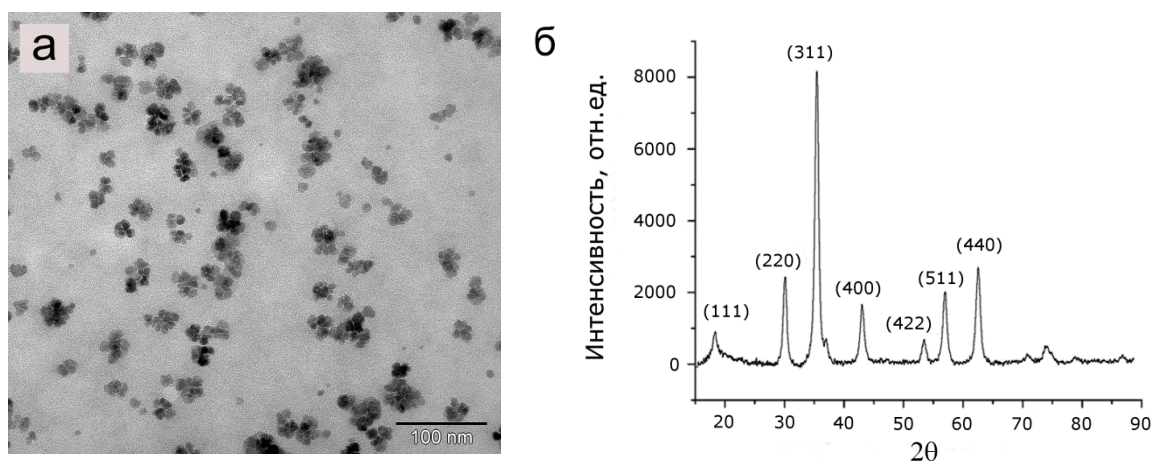


Рисунок 4 – Фотография, полученная методом ПЭМ (а), и рентгеновская дифрактограмма (б) НЧ оксида железа, стабилизированных СРПФП

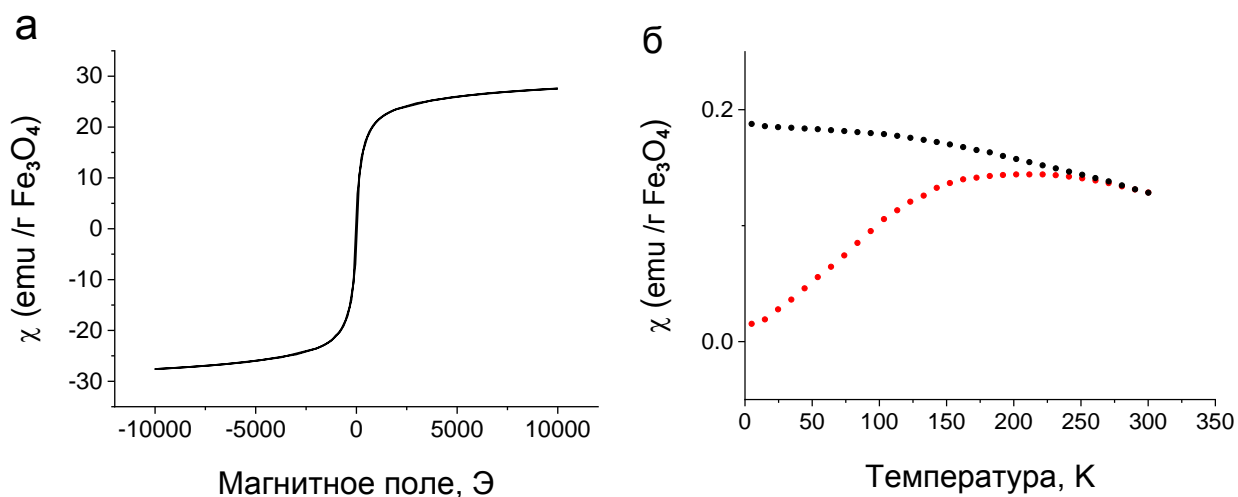


Рисунок 5 – Изотермические кривые намагниченности при 300 К (а) и кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости НЧ Fe_3O_4 (в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле 50 Э) (б)

3. Формирование каталитических НЧ в присутствии магнитных НЧ, стабилизированных СРПФП

Для создания магнитных каталитических наноконкомпозитов металлические прекурсоры последовательно вводились в реакционный раствор при температуре синтеза НЧ Fe_3O_4 . Так, в реакционный раствор СРПФП **20** в дибензиловом эфире вводили ацетилацетонат железа (III), выдерживали в течение 30 минут при температуре кипения, а затем впрыскивали раствор ацетилацетоната цинка. Согласно ПЭМ, морфология НЧ не отличается от

морфологии магнетита, при этом элементные карты, полученные методом ЭДРС, показывают присутствие в нанокompозите как железа, так и цинка, локализованных в одном месте (Рисунок 6). Согласно данным рентгеновской дифракции после введения цинка структура шпинели сохраняется. Это говорит либо о формировании феррита цинка в процессе синтеза Zn-содержащих НЧ, поскольку дифрактограммы магнетита и феррита цинка имеют практически идентичные рефлексы³, либо об аморфном состоянии оксида цинка. Дополнительные исследования методом РФЭС (Рисунок 7) позволили заключить, что образования феррита цинка не происходит, а на поверхности НЧ оксида железа формируется тонкий слой ZnO.

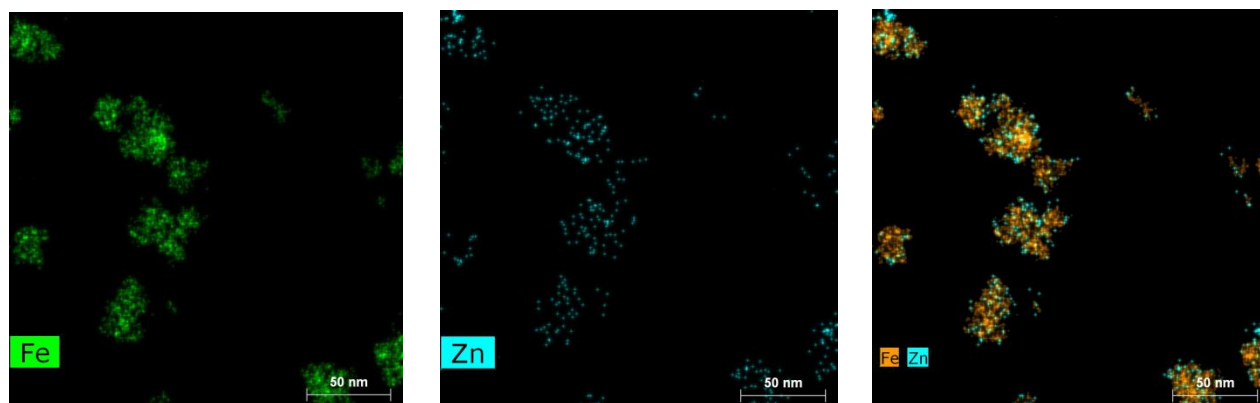


Рисунок 6 – Элементные карты магнитного цинксоодержащего катализатора (карты железа, цинка и их наложение), полученные с помощью метода ЭДРС

Аналогичным образом были получены и охарактеризованы магнитоотделяемые Pd-содержащие нанокompозиты. В Таблице 2 приведены используемые загрузки ацетилацетоната палладия (II). Размер образующихся НЧ был оценен с помощью ПЭМ (Рисунок 8). Согласно данным рентгеновской порошковой дифракции (Рисунок 9), в результате последовательного высокотемпературного разложения ацетилацетоната железа (III) и ацетилацетоната палладия (II) в присутствии СРПФП образовывался магнетит и НЧ Pd.

³ Park J., Porter M.D., Granger M.C. Silica encapsulation of ferrimagnetic zinc ferrite nanocubes enabled by layer-by-layer polyelectrolyte deposition. *Langmuir*. 2015. V. 31. №. 11. P. 3537-3545.

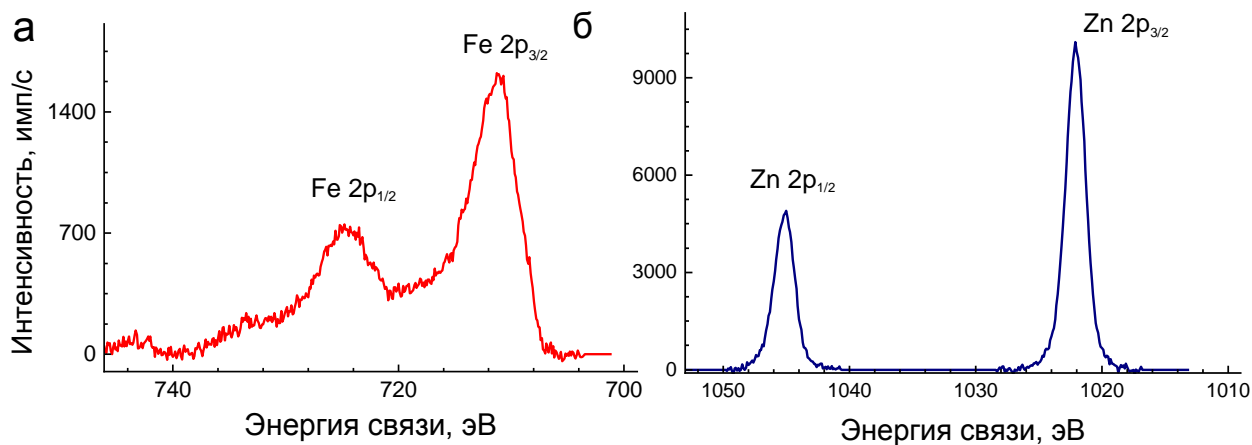


Рисунок 7 – Fe 2p (а) и Zn 2p (б) области РФЭС спектра Zn-содержащего магнитоотделяемого композита на основе СРПФП

Таблица 2 – Загрузки ацетилацетоната палладия (II), используемые для синтеза магнитных Pd-содержащих катализаторов, и размер образующихся НЧ Pd

Образец	Количество Pd(acac) ₂ , ммоль	Размер Pd НЧ, нм
Pd-4	0.005	3.4±0.7
Pd-5	0.01	3.3±0.8
Pd-6	0.02	3.2±0.7

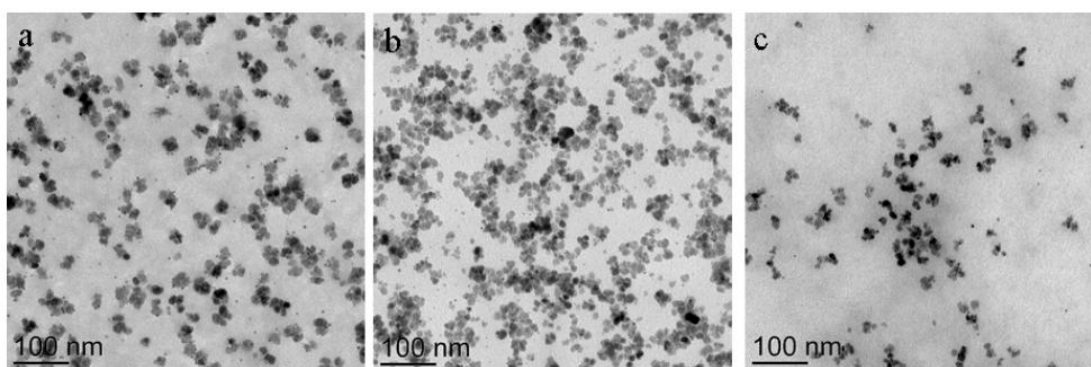


Рисунок 8 – Изображения ПЭМ магнитных Pd-содержащих катализаторов, синтезированных при различных загрузках Pd(acac)₂: 0.005 ммоль (а), 0.01 ммоль (б), 0.02 ммоль (с)

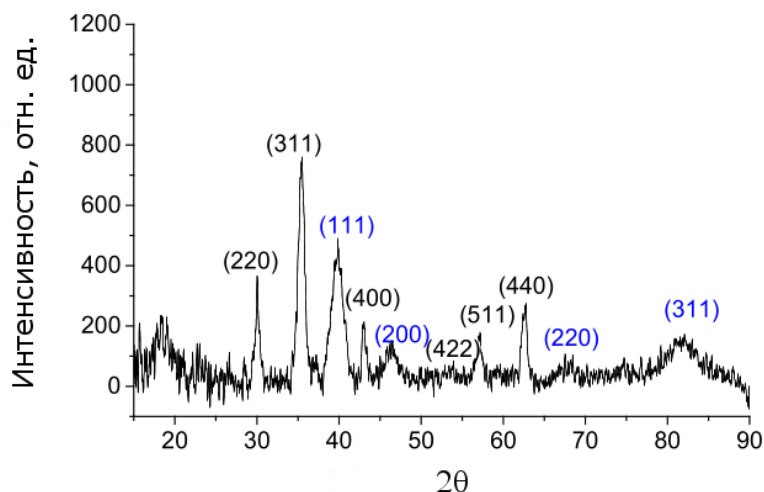


Рисунок 9 – Рентгеновская дифрактограмма образца Pd-6 (индексы Миллера рефлексов Fe_3O_4 обозначены черным цветом, индексы Миллера Pd^0 обозначены синим цветом)

4. Каталитическое тестирование в процессах синтеза метанола и фурфуроливого спирта

Синтезированные каталитические наноконпозиты были протестированы в процессах синтеза метанола из синтез-газа и гидрирования фурфурола до фурфуроливого спирта.

Магнитные Zn-содержащие катализаторы были исследованы в процессе получения метанола из синтез-газа. В то время как НЧ магнетита не катализируют данную реакцию, введение оксида цинка приводит к образованию метанола с высокой скоростью (Таблица 3). Каталитическая активность такого катализатора оказалась в 2 раза выше, чем активность Zn-содержащего катализатора, стабилизированного сверхсшитым полистиролом (СПС), при значительно меньшей загрузке Zn-содержащего прекурсора. В случае сравнения с промышленным катализатором $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ скорость образования метанола оказалась выше почти на три порядка.

С целью увеличения каталитической активности Zn-содержащих катализаторов было проведено их допирование оксидами металлов (никеля, кобальта или хрома). Введение допирующего металла в состав Zn-содержащего катализатора повысило каталитическую активность наноконпозита в реакции

получения метанола из синтез-газа (Рисунок 10а). Наиболее существенное увеличение наблюдалось для Ni-содержащего образца, при этом с дальнейшим увеличением загрузки Ni активность катализатора уменьшалась.

Таблица 3 – Результаты тестирования катализаторов в процессе получения метанола из синтез-газа

Катализатор	Загрузка цинкового прекурсора, ммоль	Содержание Zn, вес. %	Скорость образования метанола, г CH ₃ OH / (кг Zn × ч)
ZnO-Fe ₃ O ₄ -СРПФП	0.25	2.25	4420
Zn-СПС [¶]	1.34	3.00	2103
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Содержание Cu = 5 вес.%; мольное соотношение Zn/Cu=1/1		6.1*

[¶]Патент RU269145

*Из расчета на общее содержание Cu и Zn

В отсутствие ZnO образец Fe₃O₄-СРПФП не катализирует реакцию

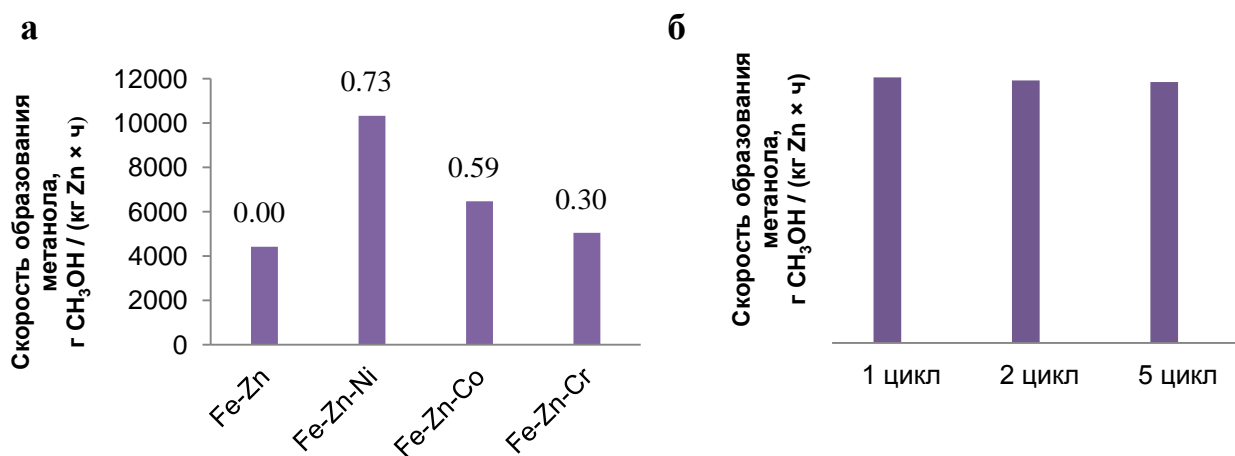


Рисунок 10 – Тестирование недопированного и допированных катализаторов на основе СРПФП в реакции образования метанола, сверху указано процентное содержание допирующего металла (а); тестирование Со-содержащего образца в 5 каталитических циклах (б)

На примере образца, допированного кобальтом, была протестирована стабильность катализатора в течение пяти каталитических циклов (Рисунок 10б). После каждого цикла катализатор отделяли от продукта реакции с

помощью внешнего постоянного магнита и использовали повторно. Видно, что каталитическая активность от цикла к циклу снижалась незначительно.

Наноконпозиты, содержащие НЧ Pd, были протестированы в реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта (Таблица 4). Наилучшие показатели селективности (99.3%) и активности (871 мин⁻¹) катализатора при образовании фурфурилового спирта наблюдались для образца Pd-4 с наименьшим содержанием Pd (Таблица 4).

Таблица 4 – Результаты каталитического тестирования Pd-содержащих НЧ магнетита, стабилизированных СРПФП и ПФХ, в реакции гидрирования фурфурола^{a)}

Образец ^{b)}	Содержание Pd, вес. %	Конверсия фурфурола, %	Селективность образования фурфурилового спирта, %	Каталитическая активность ^{b)} , мин ⁻¹
Pd-1	0.70	98.9	88.7	20.3
Pd-2	1.20	97.8	85.2	12.6
Pd-3	2.10	98.5	82.4	8.5
Pd-4	0.30	98.8	99.3	871
Pd-4 ^{III}	0.30	98.9	99.1	865
Pd-4 ^V	0.30	98.6	99.2	859
Pd-5	0.80	99.7	99.4	234
Pd-6	1.95	99.2	97.2	103
Pd/Al ₂ O ₃	2.00	22.1	44.3	23
Pd/Al ₂ O ₃ (25°C, 6МПа)	5.00	79.5	0.0	39
Pd/Al ₂ O ₃ (120°C, 2МПа)	5.00	95.5	95.0	184

^{a)} Все каталитические испытания проводили при 120°C и давлении (H₂) 6 МПа в течение 7.5 часов, объем фурфурола 2 мл, объем изопропанола 48 мл, количество катализатора было выбрано таким, чтобы молярное соотношение Pd/фурфурол = 10⁻⁴; ^{b)} Образцы Pd-1, Pd-2 и Pd-3 были получены при стабилизации наночастиц ПФХ; наночастицы в образцах Pd-4, Pd-5 и Pd-6 стабилизированы СРПФП; ^{b)} Каталитическая активность была рассчитана как моль фурфурола/(моль Pd × мин); ^{III} третье использование катализатора; ^V пятое использование катализатора.

При увеличении содержания Pd (образцы Pd-5 и Pd-6) наблюдалось снижение каталитической активности, что может быть объяснено взаимным

стерическим экранированием НЧ при их близком расположении друг относительно друга. Необходимо отметить, что каталитическая активность Pd-содержащих катализаторов сохранялась в пяти последовательных каталитических циклах, свидетельствуя о надежной стабилизации НЧ Pd и эффективности магнитного разделения. Размер НЧ образца Pd-4 после пятого каталитического цикла соответствовал исходному размеру, что свидетельствует об эффективной стабилизации НЧ сверхразветвленным пиридилфениленовым полимером. Показатели активности, селективности и конверсии сравнивали с соответствующими показателями катализатора, состоящего из НЧ Pd и НЧ магнетита, стабилизированных линейным полифенилхиноксалином (ПФХ). В этом случае селективность образования фурфурилового спирта составила 88.7%, а активность не превышала 20.3 мин^{-1} (0.7 вес.% Pd). Селективность образования фурфурилового спирта в случае использования СРПФП также была выше. Кроме того, каталитическая активность синтезированных катализаторов на основе СРПФП превышает активность Pd/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ в изучаемых процессах.

Таким образом, синтезированные магнитоотделяемые катализаторы на основе СРПФП продемонстрировали высокую эффективность в двух реакциях синтеза важных химических соединений из биомассы, что свидетельствует об их перспективности для дальнейших исследований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан эффективный метод синтеза сверхразветвленных полимеров на основе шестифункционального мономера – пиридилфениленового дендримера 1-й генерации и фенилзамещенных бис(циклопентадиенонов) различного строения по реакции Дильса-Альдера. Найдены оптимальные условия синтеза, позволяющие получить высокомолекулярные растворимые полимеры с высокой степенью ветвления. Обнаружено, что использование дендримера в качестве мультифункционального мономера обеспечивает формирование полимерных структур, поведение которых хорошо коррелирует с поведением

индивидуальных дендримеров с точки зрения гидродинамических характеристик.

2. Высокая термическая и термоокислительная стабильность полимеров позволила использовать их в процессе синтеза магнитных и каталитических НЧ методом высокотемпературного разложения ацетилацетонатов металлов. Высокоразветвленный функциональный полимер, имеющий координационные центры, обеспечивал формирование нанокompозитов, состоящих из магнитной (Fe_3O_4) и каталитической (ZnO , Pd) компонент, и эффективную стабилизацию НЧ. Методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определена структура магнетита и электронные состояния каталитических металлов в НЧ. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и ПЭМ каталитические наночастицы находятся в непосредственной близости или на поверхности магнитных наночастиц в полимерном окружении, что обеспечивает эффективное магнитное отделение нанокompозитов из реакционной смеси.

3. Полученные катализаторы были протестированы в синтезе метанола из синтез-газа и фурфуролового спирта из фурфурола. Каталитическая активность цинксодержащих магнитоотделяемых катализаторов в реакции получения метанола была значительно улучшена за счет их допирования Ni , Co и Cr . В случае синтеза фурфуролового спирта было обнаружено решающее преимущество жесткой разветвленной структуры СРПФП, способствующей лучшему доступу субстратов к каталитическим центрам, что обеспечило значительный рост каталитической активности нанокompозитов по сравнению с линейными полимерами. Магнитная составляющая нанокompозитов позволила многократно использовать разработанные катализаторы без заметной потери каталитической активности. Продемонстрирована перспективность использования высокотермостойких жестких функциональных СРПФП в качестве универсальных матриц при создании эффективных магнитоотделяемых катализаторов для получения ценных соединений из биомассы.

**ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
ЧАМКИНОЙ (СЕРКОВОЙ) ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНЫ**

1. Kuchkina, N.V. Hyperbranched pyridylphenylene polymers based on the first-generation dendrimer as a multifunctional monomer / N.V. Kuchkina, M.S. Zinatullina, E.S. Serkova, P.S. Vlasov, A.S. Peregudov, Z.B. Shifrina // RSC Advances. - 2015. - V. 5. - № 120. - P. 99510-99516.
2. Baird, N. Enhancing the catalytic activity of Zn-containing magnetic oxides in a methanol synthesis: Identifying the key factors / N. Baird, Y.B. Losovyj, N.V. Kuchkina, E.S. Serkova, O.L. Lependina, M.G. Sulman, Z.B. Shifrina, L.M. Bronstein // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2017. - V. 9. - № 3. - P. 2285-2294.
3. Alibegovic, K. Efficient furfuryl alcohol synthesis from furfural over magnetically recoverable catalysts: Does the catalyst stabilizing medium matter? / K. Alibegovic, Y.B. Losovyj, M. Pink, N.V. Kuchkina, E.S. Serkova, Z.B. Shifrina, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, L.M. Bronstein // ChemistrySelect. - 2017. - V. 2. - № 20. - P. 5485-5491.
4. Gubarev, A.S. The Diels-Alder hyperbranched pyridylphenylene polymer fractions as alternative to dendrimers / A.S. Gubarev, A.A. Lezov, A.S. Senchukova, P.S. Vlasov, E.S. Serkova, N.V. Kuchkina, Z.B. Shifrina, N.V. Tsvetkov // Macromolecules. - 2019. - V. 52. - № 4. - P. 1882-1891.
5. Смирнова, Н.Н. Термодинамические свойства сверхразветвленного пиридинсодержащего полифенилена в области от $T \rightarrow 0$ до 650 К / Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, С.С. Сологубов, Е.С. Серкова, Н.В. Кучкина, З.Б. Шифрина // Журнал физической химии. - 2020. - Т. 94. - № 2. - С. 195-203.
6. Серкова Е.С., Кучкина Н.В., Юзик-Климова Е.Ю., Сорокина С.А., Бронштейн Л.М., Шифрина З.Б. Магнитоотделяемые нанокомпозиты на основе сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров // V Всероссийская с международным участием конференция и школа для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», Московская область, Россия, 2015, С. 109.

7. Kuchkina N.V., Serkova E.S., Krasnova I.Yu, Bronstein L.M., Shifrina Z.B. Hyperbranched polypyridylphenylenes: synthesis and templating of metal nanoparticles // 11-th International Symposium «Polycondensation-2016», Moscow/St. Petersburg, Russia, 2016, P. 142.
8. Tsvetkov N.V., Gubarev A.S., Lebedeva E.V., Lesov A.A., Mikhailova M.E., Akhmadeeva L.I., Kuchkina N.V., Serkova E.S., Shifrina Z.B. The hydrodynamic properties of hyperbranched pyridylphenylene polymer solutions // 11-th International Symposium «Polycondensation-2016», Moscow/St. Petersburg, Russia, 2016, P. 131.
9. Kuchkina N.V., Serkova E.S., Sidorov A.I., Bronstein L.M., Shifrina Z.B. Catalytic activity of Zn-containing magnetic oxides in the methanol synthesis // VI Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», Химки, Россия, 2016, С. 131.
10. Bronstein L.M., Baird N., Dittmar J., Losovyj Y.B., Pink M., Firsova N.V., Serkova E.S., Grigoriev M.E., Sidorov A.I., Sulman M.G., Shifrina Z.B. Doped Zn-containing magnetic oxides in methanol synthesis: Does the capping polymer matter? // 253rd ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, USA, 2017.
11. Kuchkina N.V., Serkova E.S., Krasnova I.Yu, Boldyrev K.L., Vlasov P.S., Peregudov A.S., Shifrina Z.B. The first-generation dendrimer as a multifunctional monomer for synthesis of hyperbranched pyridylphenylene polymers // International conference «Modern trends in dendrimer chemistry and applications», Moscow, Russia, 2017, P. 67.
12. Mikhailova M.E., Gubarev A.S., Lezov A.A., Senchukova A.S., Tsvetkov N.V., Serkova E.S., Shifrina Z.B. The Hyperbranched Pyridylphenylene polymers as stabilizers for Iron oxide nanoparticles in solutions // International conference «Modern trends in dendrimer chemistry and applications», Moscow, Russia, 2017, P. 76.