

**ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПУТЕМ ИМПРЕГНАЦИИ СШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

**И. О. Рыбакова, ²А. Э. Лажко, ²А. В. Золотухина, ¹П. С. Тимашев,
^{1,2}В. Н. Баграташвили, ²А. Л. Максимов, ²Э. А. Караханов,
³О. П. Паренаго***

¹*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк (Москва),
Россия*

²*МГУ им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

³*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

*parenago@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 30.06.2015 г.

Методом поликонденсации синтезированы полимеры трех различных типов: фенолформальдегидный полимер, полипропилениминный и полиамидоаминный дендримеры. Путем обработки двух последних полимеров сшивающими агентами (диизоцианаты различного строения) получены мезопористые полимерные сетки. Впервые в среде сверхкритического диоксида углерода осуществлена импрегнация полимерных сеток ацетилацетонатом родия и определены ее оптимальные условия. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что содержание металла в полимере находится в пределах 0,3—2,0 % масс. в зависимости от типа полимера и сшивающего агента, а также от степени сшивки. Восстановлением иммобилизованного ацетилацетоната родия молекулярным водородом получены образцы полимеров, включающих наноразмерные частицы металла. Согласно предварительным данным полученные образцы проявляют исключительно высокую активность в качестве катализаторов гидрирования непредельных соединений.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сшитые полимерные сетки, сшивающие агенты, сверхкритический диоксид углерода, ацетилацетонат родия, импрегнация, наноразмерные частицы родия.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что для стабилизации и предотвращения агломерации наноразмерных частиц металлов используют различные методы защиты их поверхности, в том числе иммобилизацию наночастиц в порах неорганических носителей либо в матрице высокомолекулярных соединений [1, 2]. Особый интерес и перспективу в качестве матриц для закрепления наночастиц представляют мезопористые сетки, получаемые сшиванием полимерных цепей различными сшивающими агентами. Среди таких полимеров существенная роль принадлежит так называемым дендримерам, т. е. макромолекулам с симметричной древообразной структурой, имеющей регулярные ответвления. Типичными дендримерами являются по-

Получение новых перспективных материалов путем импрегнации сшитых полимерных сеток металлокомплексами в среде сверхкритического диоксида углерода

липропиленимины или полиамидоамины, которые благодаря N-H-группам способны к сшиванию полимерных цепей при взаимодействии с диизоцианатными соединениями. Сшитые дендримеры, являясь регулярной сферической пространственной сеткой, представляют собой идеальную матрицу для иммобилизации наночастиц, обеспечивающую их равномерное распределение в объеме носителя, достаточно узкое распределение по размерам и стабильность. Успешная иммобилизация наночастиц металлов в дендримерных сетках и их применение в качестве катализаторов гидрирования описаны в [3–5].

Сверхкритический диоксид углерода (СК-СО₂) широко используется для импрегнации полимерных материалов различными соединениями, в том числе комплексами металлов. Преимуществами использования СК-СО₂ являются простота его удаления при завершении процесса импрегнации сбросом давления и гораздо меньшая токсичность по сравнению с обычными органическими растворителями. В среде СК-СО₂ полимеры набухают и становятся легко проницаемыми для многих соединений, особенно для металлокомплексов, которые, как правило, хорошо, но в ряде случаев ограничено, растворимы в этом сверхкритическом флюиде. Благоприятные условия для иммобилизации соединений металлов в порах полимеров обеспечиваются низкой вязкостью и высокими коэффициентами диффузии СК-СО₂. Примеры импрегнации различных полимеров, в частности сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), комплексами металлов представлены в работах [6–8].

Целью настоящей работы явился поиск возможностей импрегнации полимерных сеток на основе дендримеров комплексом родия в среде сверхкритического диоксида углерода для получения металлосодержащих полимерных материалов нового типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дендримеры полипропиленimina (PPI) и полиамидоамина (РАМАМ) получали в соответствии с [9]. Для сшивания полимерных цепей в соответствии с методикой [10–11] использовали диизоцианаты различного строения: 1,6-гексаметилендиизоцианат (HMDI), фенилендиизоцианат (PDI) и диметилдифенилдиизоцианат (DMDPDI). Мольное соотношение дендример/диизоцианат варьировали в пределах 1–3. Мезопористый фенолформальдегидный полимер (MPF-6) синтезировали по методике [12–13].

Для определения растворимости ацетилацетоната родия в среде СК-СО₂ была использована лабораторная установка, позволяющая проводить анализ растворимости по спектральным данным. Комплекс помещали в специальный автоклав, оснащенный окошками из монокристаллов СаF₂, и далее при выбранных параметрах напускали диоксид углерода и приводили систему в сверхкритическое состояние. Кинетику растворения соединения родия определяли при варьировании давления от 8 до 25 МПа и температуры от 40 до 60 °С. Для калибровки использовался раствор Rh(асас)₃ в толуоле, поскольку известно, что параметры поглощения металлокомплексов как в органических растворителях, так и в среде СК-СО₂ практически идентичны [14]. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния (КР) полученных образцов использовали дисперсионный спектрометр комбинационного рассеяния Almega XR (Thermo Scientific, США) с лазерным возбуждением на длине волны 532 нм с мощностью 0,15 мВт, а в качестве аналитической Rh(асас)₃ применяли наиболее интенсивную полосу в КР-спектре (500 см⁻¹).

При импрегнации загрузка полимеров и комплекса родия составляла 50 и 5 мг соответственно. Полимерные матрицы помещали в стеклянные боксы, поверх

которых закрепляли камеру из пресованного стекла с размером пор до 50 нм. Затем эту конструкцию устанавливали в камеру высокого давления, в которую после уплотнения при комнатной температуре напускали углекислый газ до давления 9 МПа. С помощью терморезистивного нагревателя температуру камеры доводили до 45 °С, при этом результирующее давление достигало 15 МПа. Время проведения процесса импрегнации составляло 4 ч, после чего проводили сброс давления CO₂. Для определения количественного содержания родия в полимерном носителе использовали усредненные данные, полученные при построении карт КР поверхности для индивидуальных частиц. Для этого частицы иммобилизовали в эпоксидной смоле и с применением микротомы проводили срез верхней поверхности.

Восстановление иммобилизованного в микропористых носителях Rh(acac)₃ проводили молекулярным водородом в автоклаве под давлением 5 МПа при 50 °С в течение 4 ч. Содержание родия в полимерных носителях определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе иммобилизации Rh(acac)₃ было получено 11 образцов полимерных матриц, содержащих комплекс родия в количестве 0,3—2,0 % масс. В таблице приведены данные о содержании в полимерах металлического родия после восстановления водородом. Как следует из приведенных данных, его содержание варьируется в достаточно широких пределах и составляет от 0,01 % масс. для образца № 9 EN-РАМАМ-G2-DMDPDI (1/3) до 0,14 % масс. для мезопористого носителя MPF-6 (образец № 4). С увеличением поколения дендримера и жесткости связующего агента количество нанесенного родия существенно снижается. Наименьшее содержание родия зафиксировано в случае материала на основе РАМАМ дендримеров

Таблица

Характеристика образцов полимерных матриц и содержание в них родия

№ п/п	Катализатор	Характеристика материала	Внешний вид	Содержание Rh, % масс.
1	DAB-PPI-G3-DMDPDI(1/1)-Rh/CO _{2sc}	PPI третьего поколения* сшитый DMPDI с ядром диаминобутана (DAB)	Светло-желтый порошок	0,045
2	meso-DAB-PPI-G3-DMDPDI(1/1)-Rh/CO _{2sc}	PPI третьего поколения, сшитый DMPDI в присутствии плюроники	Мелкие черные гранулы	0,10
3	DAB-PPI-G1-HMDI(2/1)-Rh/CO _{2sc}	PPI первого поколения, сшитый HMDI	Желтые комья	0,043
4	MPF-6-Rh/CO _{2sc} (1)	Мезопористый фенолформальдегидный полимер (450 м ² /г, 6 нм)	Черный порошок	0,14
5	MPF-6-Rh/CO _{2sc} (2)	Мезопористый фенолформальдегидный полимер (450 м ² /г, 6 нм)	Черный порошок	0,066

* Определяется как число точек ветвления в каждой из цепей; дендример первого поколения, или первой генерации, имеет одну точку ветвления в каждой цепи, второго поколения — две точки ветвления и т. д.

Окончание таблицы

Характеристика образцов полимерных матриц и содержание в них родия

№ п/п	Катализатор	Характеристика материала	Внешний вид	Содержание Rh, % масс.
6	G1-HMDI(куа)-Rh/CO _{2sc}	РАМАМ первого поколения, сшитый HMDI	Темно-желтые стеклообразные комья	0,058
7	EN-PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh/CO _{2sc}	РАМАМ первого поколения, сшитый HMDI с ядром этилендиамина (EN)	Серо-охристый порошок	0,11
8	EN-PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh/CO _{2sc}	РАМАМ второго поколения, сшитый HMDI	Охристый порошок	0,057
9	EN-PAMAM-G2-DMDPDI(1/3)-Rh/CO _{2sc}	РАМАМ второго поколения, сшитый DMDPDI	Темно-коричневый порошок	0,01
10	EN-PAMAM-G2-DMDPDI(1/1)-Rh/CO _{2sc}	РАМАМ второго поколения, сшитый DMDPDI	Охристые стеклообразные комья	0,026
11	EN-PAMAM-G1-PDI-Rh/CO _{2sc}	РАМАМ первого поколения, сшитый PDI	Бледно-желтый порошок	0,037

и жесткого ароматического связующего. По-видимому, в этом случае сродство материала к диоксиду углерода оказывается наименьшим.

Предварительные результаты по каталитическому гидрированию модельных ненасыщенных субстратов (октен-1 и стирол) в присутствии полученных металлосодержащих полимерных матриц показали их исключительно высокую каталитическую активность. Так, например, удельная активность, выраженная в числе молей прореагировавшего субстрата на один моль родия в час, достигала 270390 ч⁻¹ для образца № 9, содержащего минимальное количество металла в полимере, который при этом был сшит жестким связующим агентом. При сравнимом содержании родия более высокая активность наблюдалась для систем на основе РР1 дендримеров. В случае гидрирования октена-1 имела место изомеризация — изменение положения двойной связи в молекуле, что может указывать на участие в этой реакции катионных форм родия.

Таким образом, предложен новый способ получения высокоактивных нанесенных катализаторов гидрирования непредельных соединений, основанный на импрегнации сшитых полимерных сеток металлокомплексами в среде сверхкритического диоксида углерода.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-01146.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomas J.M., Johnson B.F.G., Raja R., Sankar G., Midglay P.A. Acc. Chem. Res. 2003. Vol. 26. P. 20.
2. Hoover N.N., Aaten B.G., Chandler B.G. J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 8606.
3. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Золотухина А.В., Кардашев С.В. Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 303. (Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Zolotukhina A.V., Kardashev S.V. Petroleum Chemistry. 2010. Vol. 50. No. 4. P. 290.)

4. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Золотухина А.В., Кардашев С.В., Филиппова Т.Ю. Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 323.
 5. Захарян Е.М., Гоцзюнь Ма, Максимов А.Л., Караханов Э.А., Воронина З.Д. Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 6. С. 422. (Zakharyan E.M., Gouqiang Ma, Maksimov A.L., Karakhanov E.A., Voronina Z.D. Petroleum Chemistry. Vol. 54. No. 6. P. 412.)
 6. Краснов А.П., Мить В.А., Афоничева О.В., Саид-Галиев Э.Е., Николаев А.Ю., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л., Наумкин А.Ю., Волков И.О. Вопросы материаловедения. 2009. № 1 (57). С. 161.
 7. Ellis J.L., Titone J.C., Tomasko D.L., Annabi N., Dehghani F. J. of Supercrit. Fluids. 2010. Vol. 52. No. 2. P. 235.
 8. Тимашев П.С., Минаев Н.В., Терехин Д.В., Кузнецов Е.В., Парфенов В.В., Малиновская В.В., Баграташвили В.Н., Паренаго О.П. СКФ-ТП. 2014. Т. 9. № 1. С. 29.
 9. De Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W. Angew. Chem. Int. Ed. 2003. Vol. 32. P. 1308.
 10. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Zakharian E.M. et al. J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2015. Vol. 397. P. 1.
 11. Karakhanov E., Maximov A., Kardashev S. et al. Macromolecular Symposia. 2011. Vol. 304. No. 1. P. 55.
 12. Meng Y., Gu D., Zhang F.Q., Shi Y.F., Cheng L., Feng D. et al. Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 4447.
 13. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Zolotukhina A.V., Kardasheva Yu.S. Russian Chemical Bulletin. 2013. Vol. 62. No. 7. P. 1465.
 14. Lagalante A.F., Hansen B.N., Bruno T.J., Sievers R.E. Inorg. Chem. 1995. Vol. 34. P. 5781.
-
-

SYNTHESIS OF NOWEL PROMISING MATERIALS VIA IMPREGNATION OF CROSSLINKED POLYMERIC NETWORKS WITH METAL COMPLEXES IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

¹I.A. Rodionova, ²A.E. Lzhko, ²A.V. Zolotuchina, ¹P.S. Timashev,
^{1,2}V.N. Bagratashvili, ²A.L. Maksimov, ²E.A. Karakhanov, ³O.P. Parenago

¹*Institute of Laser and Information Technologies, RAS, Troitsk (Moscow), Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow, Russia*

³*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow, Russia*

Three types of polymers — phenol-formaldehyde copolymer, polypropyleneimine and polyamidoamine dendrimers — are synthesized using polycondensation method. Mesoporous polymeric networks are formed by treating two last polymers with crosslinking agents. For the first time an impregnation of polymeric networks with rhodium acetylacetonate in supercritical carbon dioxide is carried out and optimal conditions are determined. Using Raman spectroscopy it is shown that metal content in polymer networks is within the range of 0,3—2,0 % mass. depending on the type of polymer and crosslinking agent and on the crosslinking degree. By reduction of immobilized rhodium acetylacetonate with molecular hydrogen polymer samples including rhodium nanoparticles are obtained. According to preliminary data, these samples possess extremely high activity as catalysts for hydrogenation of unsaturated compounds.

Key words: crosslinked polymeric networks, crosslinking agents, supercritical carbon dioxide, rhodium acetylacetonate, impregnation, rhodium nanosized particles.
