

**СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР—МЕТАЛЛ ПУТЕМ  
ИМПРЕГНАЦИИ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА  
СОЕДИНЕНИЯМИ ПАЛЛАДИЯ В СРЕДЕ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ИХ  
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ЖИДКОФАЗНОМ  
ГИДРИРОВАНИИ ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА**

©2019 г. <sup>1</sup>А. Э. Лажко, <sup>2</sup>Г. О. Брагина, <sup>3</sup>С. Е. Любимов,  
<sup>3</sup>В. А. Даванков, <sup>2</sup>А. Ю. Стахеев, <sup>4</sup>О. П. Паренаго\*

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
Москва, Россия*

<sup>4</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

\*parenago@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 01.12.2019 г. Прошла рецензирование 15.12.2019 г.

Принята к публикации 15.12.2019 г.

Импрегнацией сверхсшитого полистирола соединениями палладия в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>) с их последующим восстановлением молекулярным водородом получены композиты — частицы металлического палладия в матрице полимера. Синтезированные композиты проявляют высокую каталитическую активность в жидкофазном гидрировании дифенилацетилена, удельная активность (ТОФ) составляет 15—50 мин<sup>-1</sup>, селективность в образовании дифенилэтилена равна 60—80 % при ~90 %-ной конверсии субстрата.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** сверхсшитый полистирол, соединения палладия, сверхкритический диоксид углерода, композит, частицы палладия, гидрирование, дифенилацетилен, активность.

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем каталитической химии является получение катализаторов, проявляющих высокую активность и селективность, а также обладающих достаточной стабильностью и устойчивостью к действию каталитических ядов. Во многом решение этих актуальных проблем в последние десятилетия было обязано широкому использованию в катализе новых идей и подходов нанохимии и нанотехнологии. Действительно, развитие методов получения нанесенных наногетерогенных катализаторов привело к существенному увеличению скорости химических реакций и тем самым к повышению эффективности многих каталитических процессов [1, 2]. Вместе с тем, помимо достижения высоких технических показателей современные катализаторы должны обеспечивать необходимые экологические требования в ходе их синтеза [3]. Однако, большинство традиционных методов получения нанесенных гетерогенных катализаторов, таких как импрегнация

носителей, осаждение — нанесение, золь — гель-метод и других, основано на применении достаточно токсичных органических растворителей.

В конце прошлого века активно начали развиваться фундаментальные и прикладные исследования, связанные с использованием сверхкритических жидкостей (флюидов), среди которых наибольшее распространение получил сверхкритический диоксид углерода (СК-СО<sub>2</sub>) [4, 5]. Одним из направлений использования СК-СО<sub>2</sub> является синтез гетерогенных катализаторов, представляющих собой носитель неорганической или полимерной природы, в матрице которого находятся наночастицы металла. В этом случае СК-СО<sub>2</sub> выполняет роль растворителя, в котором проводят импрегнацию носителей соединениями металлов, являющихся прекурсорами образования каталитически активных центров в результате последующего восстановления этих соединений.

Современное состояние работ в этой области представлено в недавно опубликованном обзоре [6], где рассмотрены фундаментальные аспекты формирования композитов, включающих нанесенные наночастицы металлов, а также дальнейшее развитие работ в этой области и перспективы практического применения таких систем. Следует отметить, что в большинстве исследований в качестве носителя использовали твердые пористые материалы, такие как мезопористые оксиды, нанотрубки, аэрогели и т.п. Полимерные носители для получения нанесенных наноразмерных катализаторов применялись в существенно меньшей степени. По-видимому, при иммобилизации растворенных в СК-СО<sub>2</sub> прекурсоров металлов в полимеры этот процесс в значительной мере определяется такими факторами, как набухание и пластификация полимеров. После сброса давления для удаления СО<sub>2</sub> пластификация снижается, и количество прекурсора в полимере при этом будет существенно зависеть от его диффузионно-адсорбционного равновесного содержания между полимером и фазой СК-СО<sub>2</sub>.

Тем не менее, имеются примеры синтеза композитов полимер—металл, полученных в среде СК-СО<sub>2</sub> и активных в реакции гидрирования [7—9]. В работе [7], например, в качестве прекурсоров были использованы PdCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и RhCl<sub>3</sub>, которые иммобилизовали на полые полимерные носители в смеси СК-СО<sub>2</sub>—этанол и восстанавливали водородом. Размер частиц, определенный в случае палладия, составлял около 5 нм. Полученные катализаторы были активны в гидрировании аллилового спирта и в реакции сочетания Хека. В работах [8, 9] прекурсорами служили ацетилацетонат родия, ацетат и трифторацетат, а также гексафторацетилацетонат палладия. В качестве полимерных носителей использовали мезопористую полимерную сетку на основе фенол-формальдегидного сополимера, полученную самосборкой с темплатом (плуроник 127), а также сшитые диизоцианатами дендримеры — полипропиленимины и полиамидоамины. Эти носители импрегнировали в среде СК-СО<sub>2</sub> прекурсорами, которые затем восстанавливали водородом с получением композитов полимер—металл, где в случае родия размер частиц был равен 1—2 нм. Композиты проявляли очень высокую активность в гидрировании ненасыщенных углеводородов (олефины, сопряженные диены и алкины).

Среди полимерных носителей большой интерес представляет сверхсшитый полистирол (СПС) [10—12]. Этот материал, имеющий структуру жесткой, сильно расширенной пространственной сетки, обладает уникальными свойствами, такими, как очень большой свободный объем, который позволяет считать СПС истинно пористым материалом. Кроме этого, СПС имеет кажущуюся внутреннюю удельную поверхность до 2000 м<sup>2</sup>/г, размер пор (свободные полости) равен 1,5—3,0 нм.

И, наконец, СПС характеризуется большой склонностью набухать в любых жидких и газообразных средах ввиду релаксации внутренних напряжений. Недавно опубликованный обзор «Микропористый сверхсшитый полистирол и нанокompозиты с высокими адсорбционными свойствами» (2017) дает полное представление о методах получения, свойствах и применении СПС в различных областях химии и технологии [13].

Совершенно естественно, что СПС, обладая многими замечательными свойствами, начал активно использоваться в качестве подложки для нанесения на него металлосодержащих соединений при получении гетерогенных катализаторов. В первой работе [14], посвященной созданию каталитического нанореактора, описано нанесение Со-органических соединений в матрицу СПС и их последующий термолиз с получением наночастиц кобальта диаметром около 2 нм. В дальнейшем начали использоваться иммобилизованные в СПС наночастицы благородных металлов, например, платины для реакции окисления сорбозы-1 [15] или фенола в водной среде [16], а также родия для процесса гидроформилирования олефинов [17]. Более широкое применение для различных реакций нашли наночастицы рутения в гидрировании D-глюкозы [18] или нитробензола [19], окислении фенола [20] или конверсии целлюлозы в полиспирты [21]. Еще активнее использовались наночастицы палладия; среди них можно отметить каталитическую реакцию сочетания Судзуки [22], гидрирование фенола [23], окисление D-глюкозы [24] и гидрообработку жирных кислот [25, 26].

К другому важному свойству СК-СО<sub>2</sub> относится высокая растворимость в нем молекулярного водорода, открытая в конце прошлого века проф. Мартином Поляковым (M. Poliakoff, University of Nottingham) [27]. Отсутствие диффузионных затруднений при транспорте водорода в среде СК-СО<sub>2</sub> способствовало появлению первых работ по гидрированию органических соединений [28, 29] и дальнейшему использованию этого свойства водорода в различных реакциях с его участием [17, 19].

В настоящей работе приводятся результаты синтеза гетерогенных палладийсодержащих катализаторов гидрирования, полученных путем импрегнации СПС соединениями палладия в среде СК-СО<sub>2</sub> с последующим восстановлением до металла, и изучения их активности в реакции гидрирования дифенилацетилена.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реактивы и материалы

Соединения палладия: ацетат палладия Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, трифторацетат палладия Pd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, ацетилацетонат палладия Pd(AcAc)<sub>2</sub> и гексафторацетилацетонат палладия Pd(F<sub>6</sub>AcAc)<sub>2</sub>, а также дифенилацетилен (98 %) получали от фирмы «Aldrich» и использовали без дополнительной очистки. Растворители: *n*-гексан, метанол и толуол («Merck») также дополнительно не очищали. Образцы сверхсшитого полистирола марок MN-100, MN-202 и MN-270 получали от фирмы «Purolite».

### Получение и характеристика катализаторов

На первой стадии импрегнацию полимера соединениями палладия проводили в реакторе высокого давления в специально сконструированном стеклянном вкладыше, на дно которого помещали необходимое количество полимера, а на перегородку из фильтра Шотта — соединения палладия. В реактор вводили диоксид углерода так, чтобы при 43 °С давление СО<sub>2</sub> было равно 15 МПа, время импрегнации 4 ч. Количество полимера обычно составляло 50 или 100 мг, соединений

палладия — в пределах 5—40 мг. На второй стадии импрегнированные полимеры помещали в автоклав, в котором при 60 °С проводили восстановление соединений палладия до металла водородом при давлении 6 МПа за 4—8 ч.

Содержание палладия на носителе находили методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе «AAAnalyst 400» фирмы PerkinElmer. Размер частиц определяли методом СЭМ с энергодисперсионной рентгеновской приставкой.

### Каталитические эксперименты

Процесс жидкофазного гидрирования дифенилацетилена (ДФА) проводили в реакторе автоклавного типа при интенсивном перемешивании реакционной смеси при температуре 25 °С и давлении водорода 1 МПа. Реактор имел систему отбора проб, а также электронный датчик давления для контроля расхода водорода и определения кинетики реакции. Ранее было показано, что выбранные условия обеспечивают протекание реакции в кинетической области [30].

Реакционную смесь анализировали хроматографически на приборе Кристалл 5000 («Хроматэк», Россия) с пламенно-ионизационным детектором с использованием капиллярной колонки НРС-MS (30 м, 0,25 мм) с неподвижной жидкой фазой фенилдиметилсилоксан (5 мас. %), газ-носитель — гелий.

Полагая, что гидрирование ацетиленовых соединений протекает в две стадии, каталитическую активность полученных образцов оценивали для каждой из них по тангенсу угла наклона касательных, проведенных по начальным участкам кинетических кривых:  $r_1$  — до поглощения водорода, соответствующему 1 г-экв, т.е. для гидрирования одной непредельной связи в молекуле ацетилена (первая стадия) и  $r_2$  — в интервале поглощения водорода после 1 г-экв., т.е. для гидрирования олефина до алкана (вторая стадия). Удельную активность выражали в терминах число оборотов реакции (ТОФ, turnover frequency), которое определяли, как отношение количества молей прореагировавшего субстрата к числу г-атомов палладия в единицу времени. Селективность в гидрировании первой непредельной связи в молекуле ДФА, т.е. в образовании олефина, находили на основании данных хроматографического анализа реакционной смеси по формуле:

$$S, \% = n_{=} / n_{=} + n_{-},$$

где  $n_{=}$  и  $n_{-}$  — мольные доли образующихся олефина и алкана, соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально было проведено определение содержания металлического палладия в полимерных матрицах в результате восстановления различных соединений палладия в зависимости от типа СПС, соединения палладия и соотношения исходных компонентов (табл. 1).

Как следует из приведенных данных, наличие атомов фтора в молекулах соединений палладия способствует повышению его концентрации на носителе, что, скорее всего, связано с более высокой растворимостью фторсодержащих комплексов металлов в СК-СО<sub>2</sub> (опыты 1, 3 и 2, 7) [31]. Наличие в полимерном носителе третичных аминогрупп также обеспечивает более высокое количество металла (опыты 4, 5 и 6, 7). Как и следовало ожидать, повышение исходного содержания палладия по отношению к носителю приводит к росту его концентрации в полимерной матрице (опыты 6—8).

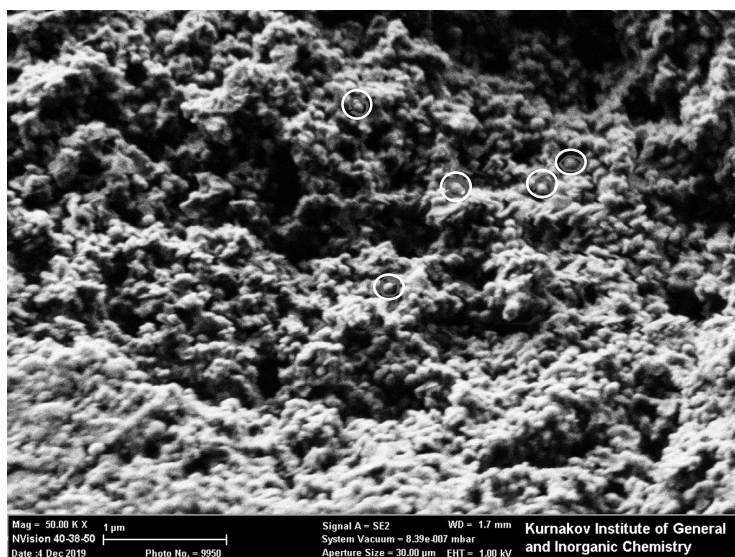
Таблица 1

**Содержание палладия на различных полимерных носителях в зависимости от природы исходного соединения палладия и соотношения палладий/полимер\***

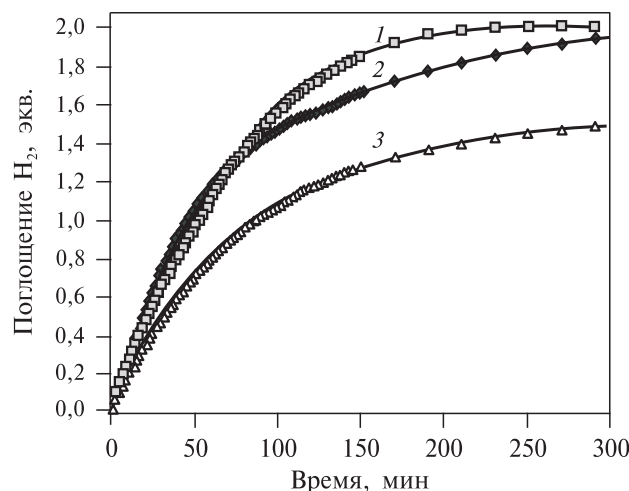
Опыт №	Исходное соединение Pd	Природа полимера	Количество Pd и полимера, мг/мг	Содержание Pd в полимере, мас. %
1	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}$	СПС MN-100	20/100	0,60
2	$(\text{AcAc})_2\text{Pd}$	СПС MN-100	20/100	0,52
3	$(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Pd}$	СПС MN-100	20/100	1,77
4	$(\text{AcAcF}_6)_2\text{Pd}$	СПС MN-202	5/50	0,29
5	$(\text{AcAcF}_6)_2\text{Pd}$	СПС MN 270	10/50	0,21
6	$(\text{AcAcF}_6)_2\text{Pd}$	СПС MN-100	10/100	0,53
7	$(\text{AcAcF}_6)_2\text{Pd}$	СПС MN-100	20/100	0,69
8	$(\text{AcAcF}_6)_2\text{Pd}$	СПС MN-100	40/100	1,40
9	$(\text{AcAcF}_6)_2\text{Pd}$	PNB	20/100	0,66

\* СПС MN-202 ( $S = 700 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и СПС MN-270 ( $S = 1200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) — нейтральные носители; СПС MN-100 ( $S = 900 \text{ м}^2/\text{г}$ ) — содержат третичные аминогруппы; PNB— полинорборнен.

На рис. 1 представлено изображение СЭМ, полученное для образца СПС, где в качестве исходного соединения использовали  $(\text{AcAc})_2\text{Pd}$ . На рисунке отчетливо видны частицы палладия, наличие которых на поверхности носителя подтверждено методом EDAX. Оценка размеров частиц палладия приводит к величине 50—100 нм, т. е. они являются довольно большими с достаточно широким распределением по размеру.



**Рис. 1.** СЭМ-изображение поверхности Pd/СПС. Кружками обозначено наиболее вероятные места нахождения палладия



**Рис. 2.** Кинетика гидрирования дифенилацетилена на Pd/СПС (MN-100 + Pd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) в среде:

1 — метанола; 2 — *n*-гексана; 3 — толуола.  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1\text{ МПа}$

Образцы полученных палладийсодержащих катализаторов были изучены в катализе гидрирования модельного субстрата дифенилацетилена (толана), где в качестве жидкой фазы в реакции были использованы *n*-гексан, метанол и толуол (рис. 2), а в табл. 2 приведены рассчитанные значения кинетических параметров, т. е. наблюдаемая скорость реакции и величины TOF.

Как показывают полученные данные, гидрирование протекает с достаточно высокой скоростью, особенно на первой стадии (поглощение водорода до 1 г-экв.), где наблюдается практически нулевой порядок (прямые линии), после чего скорость поглощения водорода заметным образом снижается (TOF<sub>1</sub>/TOF<sub>2</sub>).

В табл. 3 суммированы результаты изучения кинетики гидрирования ДФА на палладиевых катализаторах, полученных с использованием полимерных носителей разных типов и исходных солей палладия различного состава.

Полученные результаты показывают, что удельная активность палладиевых катализаторов для обеих стадий процесса несколько выше для прекурсоров, не включающих в свой состав атомы фтора (опыты 1 и 3 или 2 и 6) в противоположность растворимости этих соединений палладия в СК-CO<sub>2</sub> и, соответственно, их содержанию на поверхности носителя (табл. 1). Более высокая активность от-

Таблица 2

**Кинетические параметры гидрирования дифенилацетилена на Pd/СПС в среде различных растворителей**

Растворитель	Наблюдаемая скорость реакции $W_1 \cdot 10^5$ , моль/мин	Наблюдаемая скорость реакции $W_2 \cdot 10^5$ , моль/мин	TOF <sub>1</sub> , мин <sup>-1</sup>	TOF <sub>2</sub> , мин <sup>-1</sup>	TOF <sub>1</sub> /TOF <sub>2</sub>
<i>n</i> -Гексан	1,20	0,69	17,9	9,12	1,73
Метанол	1,09	0,74	13,4	8,91	1,47
Толуол	0,63	0,17	7,51	2,01	3,75

Таблица 3

Активность палладиевых катализаторов, полученных на основе различных исходных соединений;  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=1\text{ МПа}$ , растворитель — *n*-гексан

№ п/п	Исходное соединение Pd	Полимерный носитель	TOF <sub>1</sub> , мин <sup>-1</sup>	TOF <sub>2</sub> , мин <sup>-1</sup>	TOF <sub>1</sub> /TOF <sub>2</sub>
1	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Pd	СПС MN-100	34,5	29,6	1,16
2	(AcAc) <sub>2</sub> Pd	СПС MN-100	24,6	14,1	1,74
3	(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Pd	СПС MN-100	17,9	9,1	1,96
4	(AcAcF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Pd	СПС MN-202	15,1	13/9	1,08
5	(AcAcF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Pd	СПС MN 270	42,8	21,6	1,98
6	(AcAcF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Pd	СПС MN-100	24,9	13,9	1,79
7	(AcAcF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Pd	PNB	48,1	43,0	1,14

мечена также для нейтральных образцов сверхсшитого полистирола (MN-202 и MN 270), в особенности для последнего из них, имеющего существенно большую удельную поверхность, 1200 м<sup>2</sup>/г по сравнению с остальными (700—800 м<sup>2</sup>/г). Высокая активность каталитической системы на основе полинорборнена (опыт 7, табл. 3), скорее всего, также объясняется значительной удельной поверхностью носителя, имеющего до данным [32], ее величину 970 м<sup>2</sup>/г. Как правило, удельная активность катализаторов на первой стадии превышает соответствующие значения на второй стадии гидрирования.

Что касается порядка реакции по субстрату, то на основании кинетических данных (рис. 2) можно полагать, что, по-видимому, имеется нулевой порядок по ацетиленовому углеводороду (прямая линия), по крайней мере, в пределах присоединения водорода к тройной связи в случае реакции в гексане или в метаноле. Нулевой порядок в таком случае объясняется полным покрытием активных центров молекулами ДФА.

Хроматографический анализ продуктов гидрирования ДФА, проведенный в ходе процесса показал, что уже с первых минут в реакционной смеси наряду с дифенилэтиленом присутствует также дифенилэтан, т. е. продукт полного гидрирования ацетиленового производного. При 90 %-ной конверсии исходного субстрата селективность по выходу монозамещенного продукта составляет в среднем 60—80 %, при этом наиболее высокая селективность (~83 %) наблюдалась для катализатора на основе (AcAc)<sub>2</sub>Pd.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе развит новый метод синтеза палладийсодержащих катализаторов гидрирования, основанный на импрегнации сверхсшитого полистирола соединениями палладия в среде СК-СО<sub>2</sub> с их последующим восстановлением молекулярным водородом. Катализаторы характеризуются высокой активностью в жидкофазном гидрировании модельного ацетиленового углеводорода — дифенилацетилена и относительно высокой селективностью (до 80 %) в гидрировании первой неопределенной связи. Проведено сопоставление активности и селективности при использовании различных типов СПС и соединений палладия.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-06032).

Авторы выражают благодарность д.х.н. М.В. Бермешеву (ИНХС РАН) за предоставление образца полинорборнена.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Campelo J.M., Luna D., Luque R., Marinas J.M., Romero A.A. // *ChemSusChem*. 2009. Vol. 2. P. 18.
2. Tao F. In: *Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications*, Royal Society of Chemistry, London, 2014. P. 285.
3. Polshettiwar V., Varma R.S. // *Green Chem*. 2010. Vol. 12. P. 743.
4. Поляков М., Баграташвили В.Н. // *Рос. хим. журн.* 1999. Т. 43. № 2. С. 93.
5. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2006. Т. 1. № 1. С. 27.
6. Türk M., Erkey C. // *J. of Supercritical Fluids*. 2018. Vol. 134. P. 176.
7. Miao S., Zhang C., Liu Z., Han B., Xie Y., Ding S., Yang Z. // *L. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112. N. 3. P. 774.
8. Рыбакова И.О., Лажко А.Э., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н., Максимов А.Л., Каракханов Э.А., Паренаго О.П. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2015. Т. 10. № 3. С. 84.
9. Parenago O.P., Timashev P.S., Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Lazhko A.E., Zolotukhina A.V., Bagratashvili V.N. // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. Vol. 140. P. 387.
10. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // *React. Polym.* 1990. Vol. 13. No 1—2. P. 27.
11. Цюрупа М.П., Блинные З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 9—10. С. 109.
12. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Davidovich Y.A., Lyubimov S.E., Naumkin A.V., Davankov V.A. // *React. and Funct. Polym.* 2012. Vol. 72. No 12. P. 973.
13. Castaldo R., Gentile G., Avella M., Carfagna C., Ambrogio V. // *Polymer*. 2017. Vol. 9 (12). P. 651.
14. Sidorov S.N., Bronstein L.M., Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Solodovnikov S.P., Valetsky P.M., Wilder E.A., Spontak R.J. // *Chem. Mater.* 1999. Vol. 11. P. 3210.
15. Sidorov S.N., Volkov I.V., Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Valetsky P.M., Bronstein L.M., Karlinsey R., Zwanziger J.W., Matveeva V.G., Sulman E.M., Lakina N.V., Wilder E.A., Spontak R.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. No 43. P. 10502.
16. Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G., Sulman M.G., Lakina N.V., Sidorov A.I., Valetsky P.M., Bronstein L.M. // *Chem. Eng. J.* 2007. Vol. 134. P. 256.
17. Lyubimov S.E., Rastorguev E.A., Lubentsova K.I., Korlyukov A.A., Davankov V.A. // *Tetrahedron Letters*. 2013. Vol. 54. P. 1116.
18. Matveeva V.G., Sapunov V.N., Grigor'ev M.E., Lebedeva M.B., Sul'man E.M. // *Kinetics and Catalysis*. 2014. Vol. 55. No 6. P. 695.
19. Ракитин М.Ю., Долуда В.Ю., Тянина А.А., Петрова А.И., Сульман Э.М., Матвеева В.Г. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2016. Т. 11. № 1. С. 10.
20. Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G., Sulman M.G., Bykov A.V., Lakina N.V., Sidorov A.I., Valetsky P.M., Bronstein L.M. // *Top. in Catal.* 2013. Vol. 56. P. 688.
21. Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Sulman E.M., Filatova A.E., Makeeva O.Yu., Kislitza O.V., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Sulman M.G. // *Top. in Catal.* 2014. Vol. 57. No 17—20. P. 1476.
22. Lyubimov S.E., Vasil'ev A.A., Korlyukov A.A., Ilyin M.M., Pisarev S.A., Matveev V.V., Chalykh A.E., Zlotin S.G., Davankov V.A. // *React. and Funct. Polym.* 2009. Vol. 69. No 11. P. 755.
23. Sulman E.M., Ivanov A.A., Chernyavsky V.S., Sulman M.G., Bykov A.I., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Matveeva V.G., Bronstein L.M., Stein B.D., Kharitonov A.S. // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 176—177. P. 33.
24. Doluda V.Y., Tsvetkova I.B., Bykov A.V., Matveeva V.G., Sidorov A.I., Sulman M.G., Valetsky P.M., Stein B.D., Sulman E.M., Bronstein L.M. // *Green Proc. and Synt.* 2013. Vol. 2. No 1. P. 25.
25. Stepacheva A.A., Matveeva V.G., Sulman E.M., Sapunov V.N. // *Chem. Eng. Trans.* 2016. Vol. 52. P. 625.
26. Sapunov V.N., Stepacheva A.A., Sulman E.M., Warna J., Mäki-Arvela P., Sulman M.G., Sidorov A.I., Stein B.D., Murzin D.Yu., Matveeva V.G. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2017. Vol. 46. P. 426.



**«One-pot»-метод трансформации  
апорфинового растительного алкалоида болдина в фенантреновый секо-болдин**

---

27. Howdle S.M., Healy M.A., Poliakov M. // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. P. 4804.
  28. Hitzler M.G., Poliakov M. // Chem. Commun. 1997. P. 1667.
  29. Hitzler M.G., Smail F.R., Ross S.K., Poliakov M. // Organic Process Research and Development. 1998. Vol. 2. P. 137.
  30. Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Ткаченко О.П., Машковский И.С., Якушев И.А., Козыцына Н.Ю., Варгафтик М.Н., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. С. 599.
  31. Darr J.A., Poliakov M. // Chem. Rev. 1999 Vol. 99. P. 495.
  32. Alentiev A.D., Dzharidze D.M., Gavriliva N.N., Shantarovich V.P., Kiseleva E.V., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Legkov S.A., Bondarenko G.N., Bermeshev M.V. // Polymers. 2018. Vol. 10(12). P. 1382.
- 
- 

**SYNTHESIS OF POLYMER-METAL COMPOSITES BY IMPREGNATION  
OF SUPER-CROSSLINKED POLYSTYRENE WITH PALLADIUM  
COMPOUNDS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE AND THEIR  
CATALYTIC ACTIVITY IN LIQUID-PHASE HYDROGENATION  
OF DIPHENYLACETYLENE**

**<sup>1</sup>A.E. Lazhko, <sup>2</sup>G.O. Bragina, <sup>3</sup>S.E. Lyubimov, <sup>3</sup>V.A. Davankov,  
<sup>2</sup>A.Yu. Staheev, <sup>4</sup>O.P. Parenago**

<sup>1</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Moscow, Russia*

<sup>4</sup>*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of RAS, Moscow, Russia*

By impregnation of super-crosslinked polystyrene with palladium compounds in the medium of supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) with their subsequent reduction by molecular hydrogen, composites — particles of metallic palladium in the polymer matrix were obtained. The synthesized composites exhibit high catalytic activity in the liquid-phase hydrogenation of diphenylacetylene, specific activity (TOF) is 15–50 min<sup>-1</sup>, selectivity in the hydrogenation of one triple bond is 60–80 % at ~90 % conversion of the substrate.

Key words: crosslinked polystyrene, palladium compounds, supercritical carbon dioxide, composite, palladium particles, hydrogenation, diphenylacetylene, activity.

---

---