

Биметаллические Pd-Cu композиты полианилина в электрокаталитическом гидрировании фенилацетилена

Соболева Е.А., Висурханова Я.А.,
Иванова Н.М.*

Институт органического синтеза и
углехимии Республики Казахстан,
Караганда, Казахстан
*E-mail: nmiva@mail.ru

Биметаллические Pd-Cu-композиты полианилина, полученные путём введения хлоридов металлов (II) в процессе окислительной полимеризации анилина без и с химическим восстановлением боргидридом натрия, применены для активации медного катода в электрогидрировании фенилацетилена (ФА) в спиртово-водно-щелочной среде католита. Проявленная электрокаталитическая активность композитов обусловлена образованием частиц металлов (и их сплавов) в результате электрохимического восстановления катионов металлов в матрице полимера. Основными продуктами гидрирования являются этилбензол и 1,4-дифенилбутан, на выходы которых оказывает влияние содержание металлов в исследуемых композитах.

Ключевые слова: полианилин; биметаллические Pd-Cu-композиты; электрокаталитическое гидрирование; фенилацетилен; этилбензол; 1,4-дифенилбутан.

Bimetallic Pd-Cu composites of polyaniline in electrocatalytic hydrogenation of phenylacetylene

Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A.,
Ivanova N.M.*

Institute of Organic Synthesis and Chemistry
of Coal of the Republic of Kazakhstan,
Karaganda, Kazakhstan
*E-mail: nmiva@mail.ru

Bimetallic Pd-Cu composites of polyaniline prepared by introducing metals (II) chlorides in the process of oxidative polymerization of aniline with and without chemical reduction by sodium borohydride are applied to copper cathode activation in electrohydrogenation of phenylacetylene in basic aqueous ethanolic solutions of catholyte. Electrocatalytic activity of composites that they exhibited in the process is due to formation of metal particles (and their alloys) by electrochemical reduction of metal cations in the polymer matrix. The main hydrogenation products are ethyl benzene and 1,4-diphenylbutane, the yields of which influence metal content in the studied composites.

Keywords: polyaniline; bimetallic Pd-Cu-composites; electrocatalytic hydrogenation; phenylacetylene; ethyl benzene; 1,4-diphenylbutane.

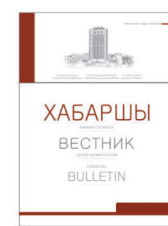
Pd-Cu биметалды полианилин композиттері фенилацетиленнің электркаталитикалық гидрлеуінде

Соболева Е.А., Висурханова Я.А.,
Иванова Н.М.*

Жауапкершілікпен шектелген серіктестік
«Қазақстан Республикасының
органикалық синтез және көмір химиясы
институты», Қарағанды, Қазақстан
*E-mail: nmiva@mail.ru

Анилинді тотықтырғыш полимеризация процесі кезінде натрий бор гидридімен химиялық қалпына келтірілген және қалпына келтірілмеген металл хлоридтерін еңгізу арқылы алынған полианилиннің биметаллды композиттері спирт-су-сілті католит ортасында фенилацетиленді электркаталитикалық гидрлеу кезінде катодты белсендіру үшін қолданды. Композиттердің көрсеткен электркаталитикалық белсенділігі полимердің қалыптамасында металл катиондарының электрохимиялық тотықсыздану нәтижесінде металл бөлшектерімен (және олардың қорытпасымен) себептелген. Гидрлеудің негізгі өнімдері этилбензол және 1,4-дифенилбутан болып табылады, олардың шығуына зерттелген композиттердегі металдардың мөлшері ықпал етеді.

Түйін сөздер: полианилин; биметалды Pd-Cu-композиттер; электркаталитикалық гидрлеу; фенилацетилен; этилбензол; 1,4-дифенилбутан.



Биметаллические Pd-Cu-композиты полианилина в электрокаталитическом гидрировании фенилацетилена

Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Иванова Н.М.*

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан», Караганда, Казахстан

*E-mail: nmiva@mail.ru

1. Введение

Огромное внимание к Pd-содержащим би- и полиметаллическим системам обусловлено, прежде всего, возможностью получения каталитически более активных и селективных катализаторов, чем их монометаллические аналоги [1-3]. Синергетический эффект и уникальные каталитические свойства можно ожидать от наночастиц палладия в комбинации с другим металлом или металлами, нанесённых на неорганические и углеродные носители или стабилизированных полимерной матрицей. В литературе описаны как химические способы получения Pd-содержащих биметаллических полимер-стабилизированных катализаторов, так и электрохимические, в которых наночастицы металлов осаждают в полимерные плёнки, модифицирующие поверхность электрода, с последующим изучением их электрокаталитических свойств [4-9].

Влияние второго металла на каталитические свойства палладия в реакциях гидрирования ацетиленовых и других соединений подробно обсуждено в работах [10-13]. При этом отмечается [11], что при восстановлении солей Pd в смеси с солями других металлов могут образовываться core/shell наночастицы, когда ядро более легко восстанавливаемого металла служит «затравкой» для кристаллизации на его поверхности второго металла. При одновременном восстановлении с близкими скоростями формирующаяся наночастица $[PdM]_n$ может иметь структуру твёрдого раствора одного металла в другом (однофазные сплавы). Кроме того, возможно образование биметаллических систем, состоящих из отдельных компонентов (бифазные сплавы) [13].

Проблема поиска эффективных Pd-содержащих катализаторов является актуальной и в настоящее время, в том числе, в связи с необходимостью удаления примесей ацетиленовых углеводородов из олефинов, например,

фенилацетилена из промышленного стирола [14]. И в этом направлении хорошие результаты получены при использовании биметаллических катализаторов $Au+Pd/Al_2O_3$, $Zn+Pd/Al_2O_3$ и $Ag+Pd/Al_2O_3$ [15]. Как отмечено в работе [16], Pd-Ag-катализаторы, главным достоинством которых является подавление нежелательного гидрирования двойных связей и рост селективности процесса гидрирования ацетилена, уже нашли своё практическое применение. Перспективными каталитическими системами в реакциях гидрирования органических соединений различных классов, включая ацетиленовые, являются моно- и биметаллические наночастицы палладия, нанесённые на углеродные нанотрубки [17].

Жидкофазное гидрирование фенилацетилена (ФА) и циклогексилацетилена было изучено в работе [18] с применением Pd-содержащих композитов полианилина (ПАни) с различным молекулярным весом, показавших высокую селективность в отношении продуктов с двойной C=C-связью. Обсуждена роль ПАни в модифицирующем влиянии на адсорбционные свойства Pd-центров.

Следует отметить, что и каталитическое гидрирование фенилацетилена (ФА), и его электрохимическое восстановление помимо основных продуктов – этилбензола и стирола – могут сопровождаться образованием димерных (и даже полимерных) продуктов. Например, известно [19], что если в качестве восстановителя ФА использовать омеднённый цинк в спиртовом растворе, то наряду с этилбензолом и основным продуктом стиролом в небольшом количестве получается 1,4-дифенилбутadiен-1,3 (ДФБД). Гидрирование ФА при 190-250°C, катализируемое мелкодисперсной медью, ведёт к образованию смеси стирола и этилбензола и небольшого количества 1,4-дифенилбутана (ДФБ). В электрохимической системе также известны реакции димеризации и восстановительного сочетания стирола,

направление которых определяется, главным образом, материалом электрода и природой электролита [20].

В данной работе представлены результаты исследований фазовых составов синтезированных биметаллических Pd-Cu-композитов полианилина и их электрокаталитической активности в электрогидрировании фенилацетилена в сравнении с соответствующими монометаллическими ПАни-композитами и электрохимическим восстановлением ФА на медном катоде в аналогичных условиях. В ранее выполненных нами исследованиях электрокаталитической активности монометаллических композитов ПАни+MCl₂ (где M= Co, Ni, Cu, Pd) [21-23] было показано, что электрогидрирование п-нитроанилина с применением для активации катода ПАни-композитов сопровождается электрохимическим восстановлением катионов меди и палладия и формированием кристаллических фаз этих металлов, выполняющих роль электрокатализаторов. Какое влияние друг на друга оказывают эти металлы при совместном присутствии в полимерной матрице в процессе электрогидрирования ФА, а также выяснение их электрокаталитической активности и возможной селективности в этом процессе – это и составляет цель проведённых исследований в данной работе.

2. Эксперимент

Монометаллические и биметаллические Pd- и Cu-содержащие композиты полианилина были получены введением хлоридов металлов (PdCl₂, CuCl₂·H₂O) в полимерную матрицу в процессе окислительной полимеризации анилина (методом *in situ*) в солянокислой среде на основе методики синтеза полианилина [24]. Свежеперегнаный анилин (0,05 моль) смешивали с 50 мл 1М HCl в ледяной бане в течение 1 часа. В эту смесь вводили хлориды палладия (II) и меди (II) в заданных соотношениях к анилину и друг к другу, продолжали перемешивание в течение 1 часа. Затем частями добавляли 50 мл водного раствора пероксидисульфата аммония ((NH₄)₂S₂O₈; 0,0625 моль) с последующим перемешиванием в течение 2 часов при 0-5°C. Оставляли на 2 суток. Полученный осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой, затем ацетоном. Композит высушивали при комнатной температуре.

Кроме того, Pd-Cu-композиты ПАни были синтезированы с проведением химического восстановления катионов металлов боргидридом натрия (NaBH₄) при повышении pH реакционной среды до 8, вводя 1М раствор NaOH, и температуры до 50°C. Все композиты синтезированы с общим соотношением анилин/2MeCl₂ = 1:1 (по массе). Исходные соотношения двух металлов Pd/Cu были заданы следующими: 1:1, 1:2, 1:3 и 2:1.

Содержание меди в фильтрах после синтезов композитов было определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии (на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой SPECTRO

ARCOS, погрешность измерений не более 2%), палладия – с помощью селективного комплексонометрического титрования [25] (которое проводилось по три раза, и в расчётах учитывался их усредненный результат), затем по разнице с первоначальным содержанием металлов в хлоридах определено их содержание в композитах.

Для сравнения прохождения процессов электрокаталитического гидрирования ФА был также синтезирован биметаллический композит ПАни+PdCl₂+CuCl₂(1:1) с применением в качестве окислителя пероксида водорода и проведением процедуры выпаривания растворителя. Это, во-первых, позволяет избавиться от побочных продуктов окислительной полимеризации анилина с применением пероксидисульфата аммония, во-вторых, сохранить в композите после синтеза введённые количества обоих металлов. Однако, согласно [26], таким способом полученные ПАни-композиты являются менее стабильными, чем композиты, синтезированные с пероксидисульфатом аммония.

Строение и морфологические особенности синтезированных ПАни-металлокомпозитов исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 и на растровом сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3LMU.

Электрокаталитическое гидрирование фенилацетилена проводили в электролитической ячейке, разделенной на анодную и катодную части мембранной диафрагмой (марки МА-40), на катоде, активированном ПАни-композитами. В качестве анода использовали платиновую сетку, катода – медную пластину с видимой поверхностью 0,05 дм², плотно прилегающую ко дну электролизера и служащую подложкой для наносимого катализатора – ПАни-композита (массой 1 г). Католитом служила спиртово-водно-щелочная среда в соотношении 1:2 (15 мл этилового спирта и 30 мл 2%-ного раствора NaOH), анолитом – 50 мл 20%-го раствора NaOH. Эксперименты проводили при силе тока 1,5 А и температуре 30°C. Начальная концентрация ФА составляла 0,01 моль/л. Композиты-катализаторы с раствором щёлочи загружали в катодное пространство на поверхность катода и насыщали водородом при силе тока 1,5 А. Затем вносили гидрируемое вещество, растворенное в этиловом спирте. Порошки ПАни-композитов не закреплялись на горизонтально расположенном катоде.

Электрогидрирование ФА проводили до прекращения поглощения водорода. По объемам выделившегося кислорода и водорода вычисляли количество поглощенного водорода (V_г) и скорость реакции гидрирования (W). Степень превращения гидрируемого вещества (α) определяли по соотношению V_г/V_{теор.г}, в котором V_{теор.г} – рассчитанный объём водорода для полного гидрирования тройной связи в исходном количестве ФА. Продукты гидрирования экстрагировали из католита хлороформом, полученную вытяжку анализировали на хроматографе «Кристалл-5000.1» с пламенно-ионизационным детектором на колонке Zebron-50 (носитель – 50%-фенил-50%-диметилполисилоксан).

3. Результаты и обсуждение

Характеристики синтезированных композитов ПАни+PdCl₂-CuCl₂(1:1) по содержанию в них палладия (со среднеквадратичным отклонением, вычисленным по результатам комплексонометрического титрования) и меди, а также их массы приведены в таблице 1.

Согласно данным таблицы 1, в Pd-Cu-композитах ПАни, синтезированных без химического восстановления, задерживаются не все количества введенных металлов (в виде их хлоридов), значительная их часть переходит в фильтраты после их синтеза, фильтрования и промывания дистиллированной водой. При этом палладия задерживается почти в два раза больше, чем меди, в композитах с исходными соотношениями PdCl₂/CuCl₂ = 1:1, 1:2 и 1:3 и гораздо больше в композите с соотношением 2:1. Следовательно, заданные исходные соотношения хлоридов двух металлов друг к другу в этой группе синтезированных композитов не сохраняются.

В Pd-Cu-композитах ПАни, полученных с проведением стадии химического восстановления, остаётся практически вся введенная медь и уменьшенное количество палладия – от 70 до 83%. Можно предположить, что в присутствии соли палладия катионы Cu²⁺ восстанавливаются быстрее, чем катионы Pd²⁺, которым для полного восстановления, по-видимому, не хватило восстановителя – боргидрида натрия. Возможно также, что образуются нерастворимые Cu-содержащие соединения, задерживающиеся в ПАни-композитах при фильтровании.

В композите ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1), синтезированном с применением пероксида водорода и процедуры выпаривания, сохраняются все количества исходно введенных металлов (таблица 1).

Выполненными РФ-анализами установлено, что в составе композитов ПАни+ PdCl₂+CuCl₂ (1:1) после их

синтеза и высушивания (рисунок 1, а) присутствуют кристаллические фазы аммиачного комплекса хлорида палладия, образующегося в реакционной среде окислительной полимеризации анилина с применением пероксидисульфата аммония в качестве окислителя. По-видимому, формированием этого кристаллического осадка объясняется большее содержание палладия в композитах этой группы, чем меди, растворимая соль которой (CuCl₂·2H₂O) в значительных количествах остаётся в растворах фильтратов. Можно также предположить, что катионы Pd²⁺ сильнее взаимодействуют с иминогруппами (–N=C<) полианилина, чем катионы Cu²⁺.

После применения композитов ПАни+ PdCl₂+CuCl₂ (1:1) для активации катода в электрогидрировании фенилацетилена в их составах появляются кристаллические фазы палладия в нуль-валентном состоянии с межплоскостными расстояниями d= 2,25 и 1,94 Å. При этом в случае композита ПАни+ PdCl₂(1)+CuCl₂(1)(1:1) (рисунок 1, б) пик при d= 2,25 Å объединён с пиком при d= 2,23 Å, что указывает на формирование не только частиц Pd⁰, но и, возможно, его сплава с атомами меди.

Рентгенограммы для двух Pd-Cu-композитов ПАни с различным содержанием металлов, синтезированных с химическим восстановлением катионов металлов боргидридом натрия, приведены на рисунках 2 и 3. Фазовые составы обоих композитов (до гидрирования) представлены одинаковым набором кристаллических веществ: CuO, Pd⁰ и NaCl. Однако на рентгенограмме композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1) с близким содержанием Pd и Cu (таблица 1) рефлексы отдельных кристаллических фаз Pd и CuO выражены слабо и объединены в общий уширенный пик, что обусловлено взаимодействием палладия с CuO и, очевидно, формированием частиц сплава Pd-CuO. В композите с большим содержанием меди, чем

Таблица 1 – Композиты ПАни+PdCl₂-CuCl₂(1:1), полученные без и с восстановлением боргидридом натрия

Композит	Масса композита, г	Содержание Pd в композите, г		Содержание Cu в композите, г	
		исход.	практ. (%)	исход.	практ. (%)
1.1 Окислитель – (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , без химического восстановления					
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (1)	9,43	1,53	0,71±0,01 (46,4)	1,21	0,35 (28,9)
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (2)	9,97	1,02	0,54±0,01 (52,9)	1,61	0,37 (23,0)
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (3)	8,52	0,77	0,32±0,01 (41,6)	1,81	0,35 (19,3)
ПАни + PdCl ₂ (2) + CuCl ₂ (1)	8,66	2,05	1,46±0,01 (71,2)	0,81	0,07 (8,6)
1.2 Окислитель – (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , с химическим восстановлением					
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (1)	9,91	1,53	1,09±0,01 (71,2)	1,21	1,20 (99,2)
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (2)	10,41	1,02	0,85±0,01 (83,3)	1,61	1,60 (99,4)
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (3)	7,78	0,77	0,54±0,01 (70,1)	1,81	1,77 (97,8)
2. Окислитель – H ₂ O ₂ , с выпариванием растворителя					
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (1)	11,51	1,53	1,53	1,21	1,21

палладия (рисунок 3, а), рефлексы для кристаллических фаз CuO выражены лучше, чем для металлического Pd, хотя присутствие Pd-содержащего сплава, обогащенного CuO, отрицать также нельзя. Следует отметить, что низкая интенсивность и уширение пиков, соответствующих кристаллическим фазам частиц сплава Pd-CuO, свидетельствуют об их малых размерах.

В составах этих же композитов после применения их в электрогидрировании органического соединения (рисунки 2, б и 3, б) появляются отдельные кристаллические фазы металлической меди, образующейся в результате

электрохимического восстановления её катионов из CuO. Однако из представленных рентгенограмм видно, что в композите с близким содержанием металлов (рисунок 2, б) присутствуют, по-видимому, и кристаллические частицы сплавов Pd с Cu, а в композите с большим содержанием меди – частицы сплава Pd-CuO.

РФ-анализы композита ПАни·H₂O₂+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1), полученного с применением пероксида водорода и процедуры выпаривания растворителя, показали (рисунок 4), что в его составе (до гидрирования) присутствуют кристаллические фазы хлорида меди (I) с характерными

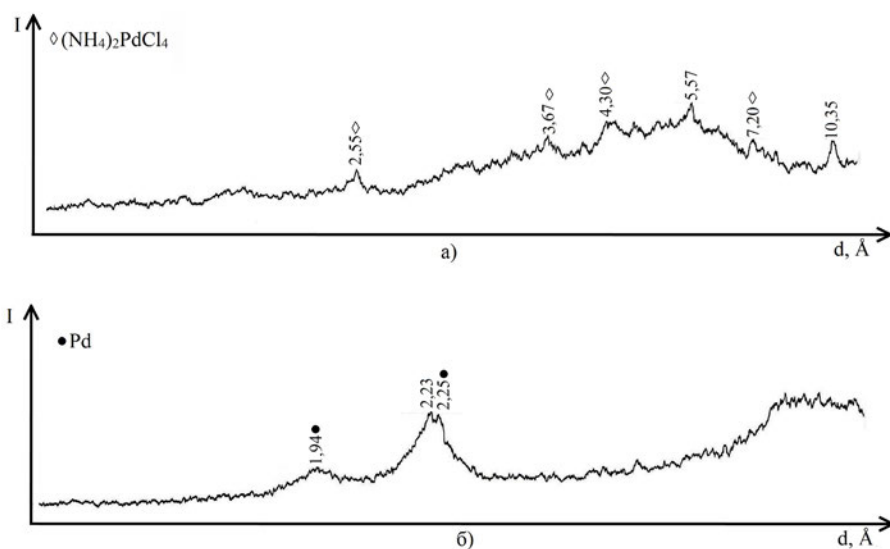


Рисунок 1 – Рентгенограммы композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1) до (а) и после (б) гидрирования фенилацетилена

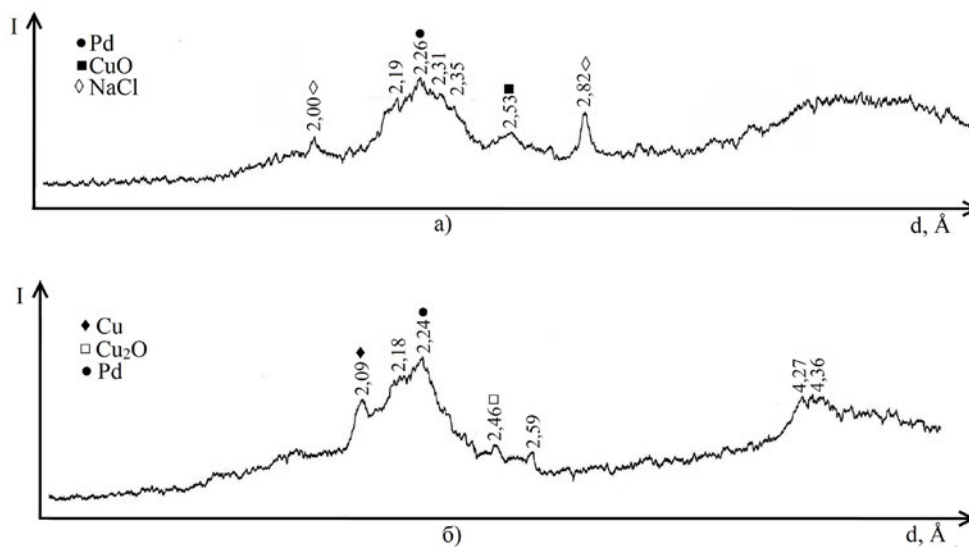


Рисунок 2 – Рентгенограммы композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1), восстановленного 3М NaBH₄, до (а) и после (б) гидрирования

пиками при $d = 3,13$ и $1,91$ Å невысокой интенсивности и аммиачного комплекса хлорида палладия. Для ПАни-композита, синтезированного с применением H_2O_2 в качестве окислителя анилина, появление кристаллических фаз $(NH_4)_2PdCl_4$ в его составе указывает на осуществление побочных процессов в условиях синтеза и выпаривания, приводящих к образованию аммиака или аммоний-содержащих продуктов.

Рентгенограмма этого композита после гидрирования (рисунок 4, б) представлена двумя уширенными пиками при $d = 2,17$ и $1,89$ Å, усредняющими характерные пики

для металлического Pd^0 ($d = 2,25$ и $1,94$ Å) и Cu^0 ($d = 2,09$ и $1,81$ Å). Очевидно, эти пики соответствуют кристаллическим фазам Pd-Cu-сплава со встроенными атомами Cu в кристаллическую решётку палладия, или наоборот.

На рисунке 5 приведены микроснимки частиц композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1), восстановленного 3М NaBH₄, хорошо передающие его морфологические особенности. Во-первых, частицы этого композита имеют размеры от крупных (редких) порядка 100 мкм до 20-2 мкм (которые возможно было замерить) и меньше. Во-вторых, полимерная основа композита – полианилин –

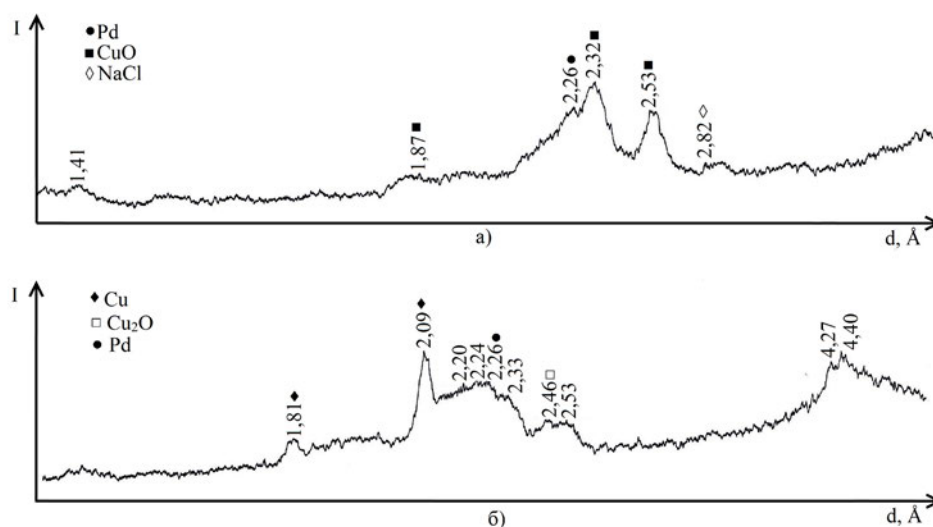


Рисунок 3 – Рентгенограммы композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(3) (1:1), восстановленного 3М NaBH₄ до (а) и после (б) гидрирования ФА

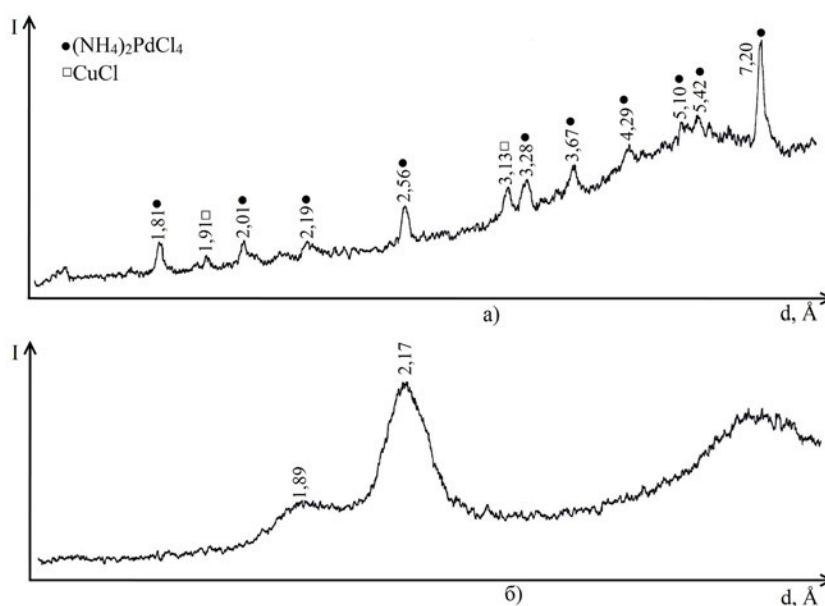


Рисунок 4 – Рентгенограммы композита ПАни- H_2O_2 +PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1) (с выпариванием) до (а) и после (б) гидрирования

имеет структуру хаотично расположенных нановолокон (или нанотруб) диаметром от 82 – до 370 нм, что придает полимеру рыхлость. На поверхности нановолокон находятся мелкие или более крупные образования округлой формы, являющиеся, по-видимому, кристаллитами металлического палладия и меди, или их сплавов. Между волокнами находятся полимерные и олигомерные продукты другой структуры, также усеянные кристаллитами неорганической природы.

В приповерхностном слое исследуемого образца этого композита энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом определено наличие таких химических элементов, как Na, O, Pd, Cu и Cl (рисунок 6). При этом имеются участки с более высокой концентрацией палладия и меди, на которых присутствует и кислород, что подтверждает предположение о формировании сплавленных частиц Pd-CuO в этом композите.

Электрокаталитическая активность синтезированных

полианилин би- и монометаллических Pd-Cu-композитов ПАни была исследована в процессе электрогидрирования фенилацетилена, предварительно подвергнутого вакуумной перегонке. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 2, в которой для нескольких композитов приведены среднеквадратичные ошибки по скорости гидрирования и по степени превращения гидрируемого соединения, вычисленные по результатам двух экспериментов.

Как следует из табличных данных, электрохимическое восстановление ФА на Cu катод в указанных условиях проходит с низкой скоростью (1,4 мл $\text{H}_2/\text{мин}$) и невысокой конверсией ФА. Согласно хромато-масс-спектрометрическому анализу, среди продуктов, экстрагированных хлороформом из католита, присутствуют стирол (СТ), димерные соединения в небольшом количестве и непрореагировавший ФА. Активация катода монометаллическими Cu- и Pd-содержащими компо-

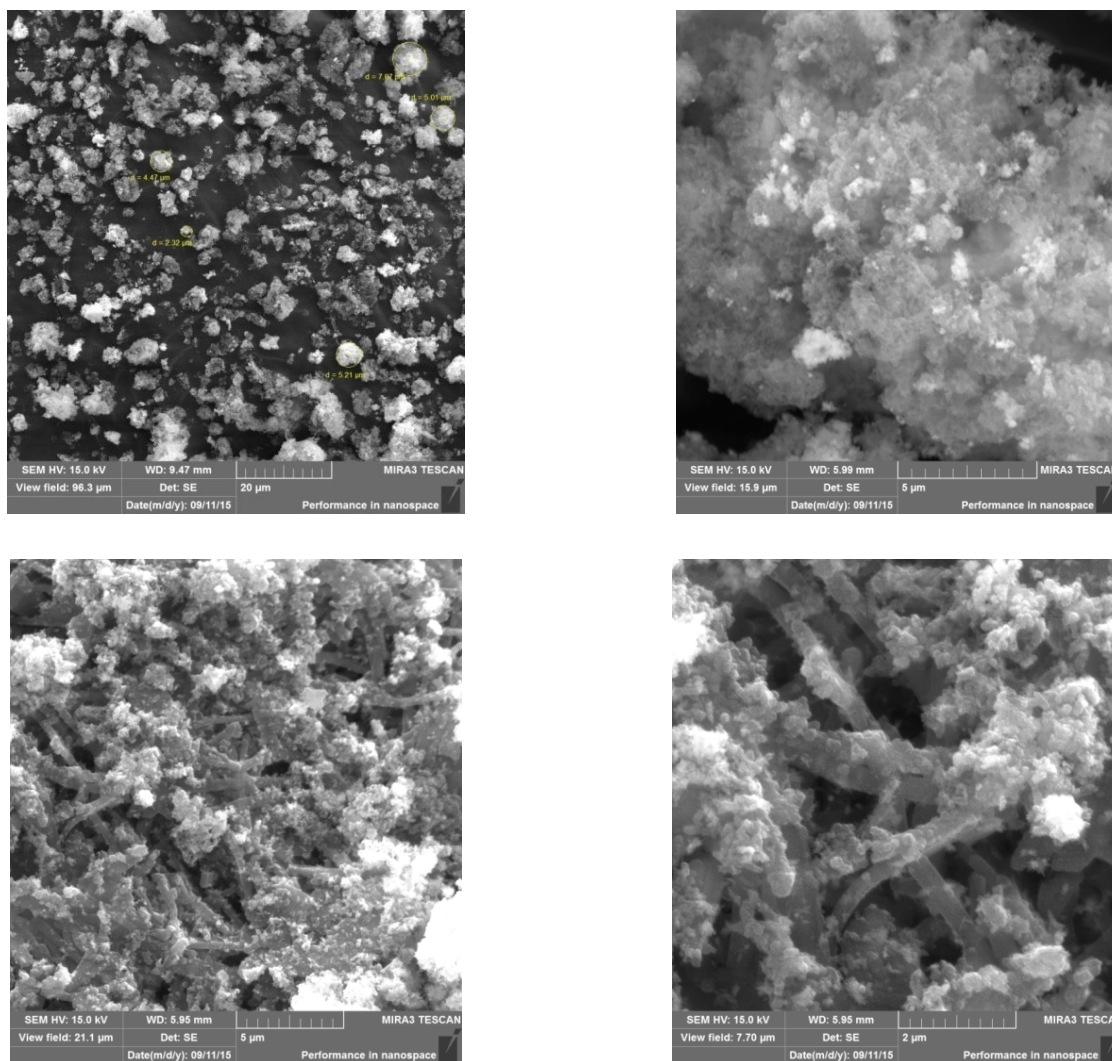


Рисунок 5 – Микроснимки композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1), восстановленного 3M NaBH₄

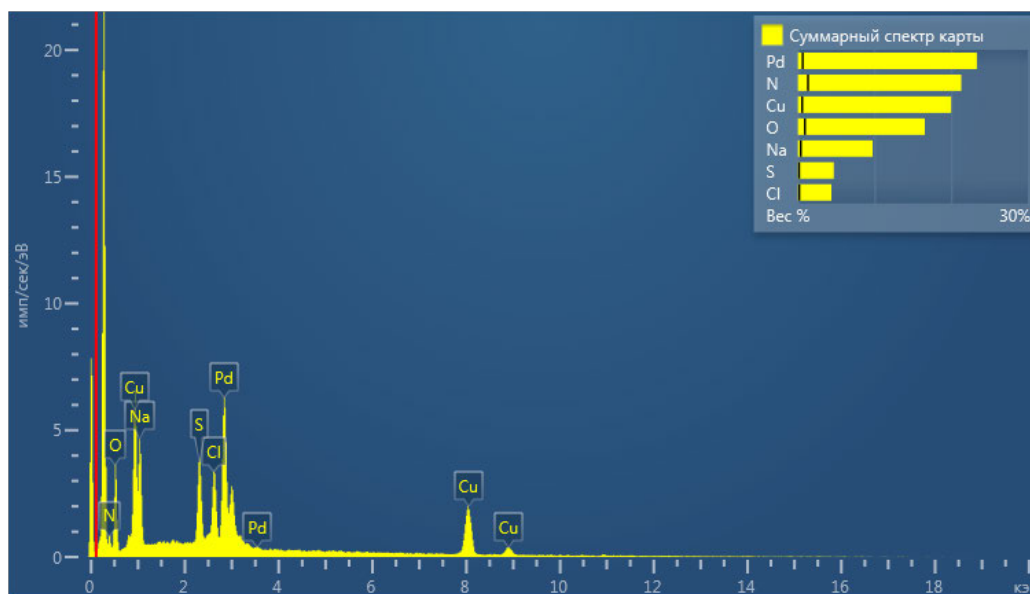


Рисунок 6 – Результаты энергодисперсионного микроанализа частицы композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1) + NaBH₄

зитами приводит к заметно различным результатам электрогидрирования ФА. В присутствии композита ПАни+CuCl₂(1:0,5) с незначительным содержанием меди этот процесс осуществляется почти с такой же скоростью гидрирования, что и электрохимическое восстановление ФА, но с несколько возросшей степенью его превращения. При этом стирола образуется около 70% и в небольших количествах – этилбензол (ЭБ) и димерные продукты, среди которых имеется 1,4-дифенил-1,3-бутадиен.

С применением монометаллического композита ПАни+PdCl₂(1:0,5) с существенно более высоким содержанием металла, чем в композите ПАни+CuCl₂(1:0,5) (таблица 2), скорость гидрирования ФА повышается до 3,4 мл H₂/мин, но значение степени превращения гидрируемого алкина не соответствует количеству полученных продуктов, так как отсутствие ФА среди них указывает, что процесс гидрирования осуществился как минимум на 50%. Димерные продукты, не содержащие тройные и двойные углерод-углеродные связи, составляют в сумме почти 66 %. Можно предположить, что, во-первых, их образование катализируют частицы палладия, так как гидрирование ФА в присутствии Cu-содержащего ПАни-композита в тех же условиях проходит с формированием небольшого количества димерных продуктов. Во-вторых, возможны различные механизмы образования полученных димерных продуктов: 1 – атака мономера (как фенилацетилена, так и стирола) его анион-радикалом с последующим восстановлением продукта присоединения; 2 – гидродимеризация стирола: $2\text{PhCH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{Ph} + 2\text{HO}^-$ и другие. Очевидно, происходящие процессы димеризации ФА или стирола оказывают влияние на объёмы выделяющегося водорода в катодной части, которые учитываются в расчётах скорости гидрирования ФА и его степени превращения,

поэтому приведённые в таблице 2 значения α (по-видимому, и W), получились заниженными. Кроме того, предварительное насыщение ПАни-композитов водородом при катодной поляризации током показало, что Pd-содержащие ПАни-композиты поглощают больше водорода (~30-50 мл H₂), чем ПАни-композиты только с хлоридом меди (II) (5-10 мл H₂). Если этот поглощенный водород в ходе гидрирования органического соединения также выделяется, то это является ещё одним фактором, искажающим вычисляемые характеристики гидрирования ФА.

Согласно данным таблицы 2, применение биметаллических Pd-Cu-композитов ПАни для активации катода заметно ускоряет гидрирование ФА. В большей степени это происходит при использовании композитов, полученных без стадии химического восстановления, несмотря на меньшее содержание в них металлов. Гидрирование ФА на композитах этой группы сопровождается образованием этилбензола с выходами от 38 до 60%, 1,4-дифенилбутана - от 27 до 41% и других димерных продуктов – от 12 до 20%. В случае композита с заметно преобладающим содержанием палладия, т.е. ПАни+PdCl₂(2)+CuCl₂(1), состав полученных продуктов близок составу продуктов гидрирования ФА на монометаллическом композите ПАни+PdCl₂(1:0,5). В остальных композитах этой группы содержание Cu почти одинаковое, а Pd – снижается от 0,075 до 0,037 г металла на 1 г композита. Можно отметить, что со снижением содержания Pd уменьшаются выходы димерных продуктов, имеющих строение, отличное от ДФБ, т.е. присутствие Cu в этих композитах, взаимодействующей с атомами Pd, влияет на стереохимическую направленность образования димерных продуктов.

Для группы композитов ПАни+PdCl₂+CuCl₂, синтезированных со стадией химического восстановления,

Таблица 2 – Электрокаталитическое гидрирование фенилацетилена на композитах ПАни+PdCl₂+CuCl₂ (1:1)

Композит	Содержание металлов в 1 г композита		W, мл H ₂ /мин (α=0,25)	α, %	Состав экстрактов				
	Pd	Cu			ФА, %	СТ, %	ЭБ, %	ДФБ, %	Другие димерные продукты, %
Сu-катод	-	-	1,4	22,0	52,3	43,8	-	-	2,4 + 1,4(ДФБД)
1.1 Окислитель – (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ без химического восстановления									
ПАни+PdCl ₂ (1:0,5)	0,138	-	3,4	40,0	-	-	34,1	41,2	24,7
ПАни+CuCl ₂ (1:0,5)	-	0,007	1,6	35,9	21,8	69,6	5,6	2,5	0,5 (ДФБД)
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (1)	0,075	0,037	4,8±0,14	60,6±4,5	-	-	50,9	32,8	16,3
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (2)	0,054	0,037	4,3	59,2	-	-	49,7	35,8	14,5
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (3)	0,037	0,041	4,8	54,7	-	-	60,0	27,4	12,6
ПАни+PdCl ₂ (2)+CuCl ₂ (1)	0,168	0,008	3,9±0,14	44,3±2,1	-	-	38,5	41,1	20,4
1.2 Окислитель – (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ с химическим восстановлением									
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (1)	0,110	0,121	4,1±0,14	68,9±4,1	-	-	32,3	60,5	7,2
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (2)	0,082	0,154	4,1	67,5	-	2,9	45,6	51,5	-
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (3)	0,069	0,227	4,2	66,7	-	0,6	13,7	80,5	5,15
2. Окислитель – H ₂ O ₂ с выпариванием растворителя									
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (1)	0,133	0,105	3,5±1,41	64,4±1,8	-	-	37,2	41,8	21,0

вычисленные значения α получились более высокими (67-71%), чем в первой группе композитов. Возможно, этому способствовало отсутствие в них аммиачного комплекса хлорида палладия (рисунки 2, 3), разлагающегося с выделением газов в электрохимической системе. В композитах этой группы содержится большее количество обоих металлов, чем в первой группе, с постепенным повышением содержания меди. Основными продуктами гидрирования ФА являются ДФБ и ЭБ, причём этилбензола образуется меньше, чем дифенилбутана. Полученные результаты гидрирования ФА на этих композитах позволяют предположить, что при имеющейся конкуренции процессы электрокаталитического гидрирования ФА и стирола проходят более интенсивно, чем гидродимеризация стирола в ДФБ. При этом увеличение содержания меди и снижение содержания палладия в этих композитах приводят практически к селективному образованию ДФБ.

Гидрирование ФА на композите, синтезированном с применением пероксида водорода и последующим выпариванием воды, проходит со скоростью, превышающей скорости процессов электрохимического восстановления ФА и его гидрирования на монометаллических композитах (таблица 2). Содержание обоих металлов в этом композите также является высоким с некоторым превышением количества палладия над медью. Поэтому димерных продуктов различного строения образуется довольно много.

4. Заключение

Таким образом, введение хлоридов палладия (II) и меди (II) в полианилин методом *in situ* позволяет получить биметаллические Pd-Cu-композиты ПАни, обладающие электрокаталитической активностью в электрогидрировании фенилацетилена. Электрокаталитическая активность этих композитов обусловлена электрохимическим восстановлением катионов Pd²⁺ и Cu²⁺ и формированием частиц обоих металлов и их сплавов. Проведение процессов электрокаталитического гидрирования ФА в водно-спиртово-щелочной среде католита сопровождается образованием этилбензола, дифенилбутана и другими димерными продуктами. На композитах с преобладающим содержанием меди гидрирование ФА проходит практически селективно с образованием ДФБ предположительно в результате гидродимеризации стирола. Присутствие меди в Pd-содержащих композитах ПАни оказывает влияние на стереохимическую направленность образования димерных продуктов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № 5185/ГФ4).

Список литературы

- 1 Liao F., Lo T.W.B., Tsang S.C.E. Recent developments in Palladium-based bimetallic catalysts // *ChemCatChem*. – 2015. – Vol. 7, Is. 14. – P. 1998-2014.
- 2 Feng J., Liu Y., Yin M., He Y., Zhao J., Sun J., Li D. Preparation and structure-property relationships of supported trimetallic PdAuAg catalysts for the selective hydrogenation of acetylene // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 344. – P. 854-864.
- 3 Rai R.K., Gupta K., Tyagi D., Mahata A., Behrens S., Yang X., Xu Q., Pathak B., Singh S.K. Access to highly active Ni-Pd bimetallic nanoparticle catalysts for C–C coupling reaction // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol. 6, Is.14. – P. 5567-5579.
- 4 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- 5 Подловченко Б.И., Максимов Ю.М., Гладышева Т.Д., Колядко Е.А. Электрокаталитическая активность систем платина-полианилин и палладий-полианилин, полученных при циклировании электродного потенциала // *Электрохимия*. – 2000. – Т. 36, № 7. – С. 825-829.
- 6 Максимов Ю.М., Колядко Е.А., Шишлова А.В., Подловченко Б.И. Электрокаталитическое поведение системы палладий-полианилин, полученной электроосаждением палладия в предварительно полученную плёнку полианилина // *Электрохимия*. – 2001. – Т. 37, № 8. – С. 907-912.
- 7 Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / Под ред. Ляхова Н.З. – Новосибирск: СО РАН, 2005. – 259 с.
- 8 Яштулов Н.А., Большакова А.Н., Флид В.Р., Ревина А.А. Металлополимерные электрокатализаторы на основе наночастиц палладия // *Теоретические основы химической технологии*. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 54-58.
- 9 Sarkany A., Hargittai P., Horvath A. Controlled synthesis of PDDA stabilized Au-Pd bimetallic nanostructures and their activity in hydrogenation of acetylene // *Topics in Catalysis*. – 2007. – Vol. 46, Is. 1-2. – P. 121-128.
- 10 Coq B., Figueras F. Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance // *Journal of Molecular Catalysis A*. – 2001. – Vol. 173, Is. 1-2. – P. 117-134.
- 11 Губин С.П. Наночастицы палладия // *Российский Химический Журнал*. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 46-54.
- 12 Singh A.K., Xu Q. Synergistic catalysis over bimetallic alloy nanoparticles // *ChemCatChem*. – 2013. – Vol. 5. – P. 652-676.
- 13 Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. Биметаллические нано-сплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов // *Успехи химии*. – 2014. – Т. 83, № 8. – С. 718-732.
- 14 Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты // *Успехи химии*. – 2009. – Т. 78, № 3. – С. 248-265.
- 15 Николаев С.А., Кротова И.Н. Парциальное гидрирование фенилацетилена на золото- и палладийсодержащих катализаторах // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53, № 6. – С. 442-448.
- 16 Тюрина Л.А., Николаев С.А., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Смирнов В.В., Занавескин К.Л. Селективное гидрирование ацетилена на наноразмерных катализаторах // *Катализ в промышленности*. – 2008. – Спецвыпуск. – С. 86-91.
- 17 Oosthuizen R.S., Nyamori V.O. Carbon nanotubes as supports for palladium and bimetallic catalysts for use in hydrogenation reactions // *Platinum Metals Review*. – 2011. – Vol. 55, Is. 3. – P.154-169.
- 18 Kosydar R., Goral M., Drelinkiewicz A., Stejskal Ja. Role of polyaniline morphology in Pd particles dispersion. Hydrogenation of alkynes in the presence of Pd-polyaniline catalysts // *Chemical Papers*. – 2013. – Vol. 67, Is. 8. – P. 1087-1095.
- 19 Вацулик П. Химия мономеров. Том 1. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1960. – 736 с.
- 20 Томилов А.П., Майрановский М.Я., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических веществ. – Л.: Химия, 1968. – 592 с.
- 21 Патент 29408 РК. Применение композитов на основе полианилина и солей металлов для активации катода в процессах электрогидрирования органических соединений / Иванова Н.М., Соболева Е.А., Избастенова Д.С., Висурханова Я.А., Тусупбекова Г.К.; Опубл. 25.12.2014, Бюл. 12.
- 22 Иванова Н.М., Избастенова Д.С., Висурханова Я.А., Кирилус И.В. Строение и электрокаталитическая активность композитов полианилина, допированного хлоридами никеля (II) и кобальта (II) // *Вестник КазНУ. Серия химическая*. – 2014. – №2 (74). – С. 3-12.
- 23 Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Кирилус И.В. Электрокаталитическая активность полианилин-медных композитов в электрогидрировании п-нитроанилина // *Электрохимия*. – 2015. – Т. 51, № 2. – С.197-204.
- 24 Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // *Pure and Applied Chemistry*. – 2002. – Vol. 74, Is. 5. – P. 857-867.
- 25 Юрист И.М., Талмуд М.М. Селективное комплексометрическое титрование. – М.: Наука, 1993. – 232 с.
- 26 Sun Z., Geng Ya., Li J., Jing X., Wang F. Chemical polymerization of aniline with hydrogen peroxide as oxidant // *Synthetic Metals*. – 1997. – Vol. 84. – P. 99-100.

References

- 1 Liao F, Lo TWB, Tsang SCE (2015) ChemCatChem 7:1998-2014. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201500245>
- 2 Feng J, Liu Y, Yin M, He Y, Zhao J, Sun J, Li D (2016) J Catal 344:854-864. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.003>
- 3 Rai RK, Gupta K, Tyagi D, Mahata A, Behrens S, Yang X, Xu Q, Pathak B, Singh SK (2016) Catalysis Science & Technology 6:5567-5579. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CY00037A>
- 4 Pomogailo AD, Rosenberg AS, Uflyand IE (2000) Metal nanoparticles in polymers [Na-nochastitsy metallov v polimerakh]. Khimiya, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 5-7245-1107-X
- 5 Podlovchenko BI, Maksimov YuM, Gladysheva TD, Kolyadko EA (2000) Russ J Electro-chem+ 36:731-735. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02757672>
- 6 Maksimov YuM, Kolyadko EA, Shishlova AV, Podlovchenko BI (2001) Russ J Electro-chem+ 37:777-781. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1016770616304>
- 7 (2005) Metal-polymer nanocomposites (formation, properties, application) / Ed. Lyakhov NC [Metallopolimernyye nanokompozity (polucheniye, svoystva, primeneniye)]. Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. (In Russian). ISBN 5-7692-0669-1
- 8 Yashtulov NA, Bolshakova AN, Flid VR, Revina AA (2011) Theor Found Chem Eng 6:54-58. (In Russian)
- 9 Sarkany A, Hargittai P, Horvath A (2007) Top Catal 46:121-128. <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-007-0322-8>
- 10 Coq B, Figueras F (2001) J Mol Catal A-Chem 173:117-134. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00148-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00148-0)
- 11 Gubin SP (2006) Russ J Gen Chem 50:46-54. (In Russian)
- 12 Singh AK, Xu Q (2013) ChemCatChem 5:652-676. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201200591>
- 13 Ellert OG, Tsodikov MV, Nikolaev SA, Novotortsev VM (2014) Russ. Chem. Rev. 83:718-732. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432>
- 14 Nikolaev SA, Zhanavskiy LN, Smirnov VV, Averyanov VA, Zhanavskiy KL (2009) Russ Chem Rev 78:231-248. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2009v078n03ABEH003893>
- 15 Nikolaev SA, Krotova IN (2013) Petrol Chem+ 53:442-448. (In Russian)
- 16 Tyurina LA, Nikolaev SA, Gurevich SA, Kozhevnikov VM, Smirnov VV, Zhanavskiy KL (2008) Catalysis in Industry Special Issue:86-91. (In Russian).
- 17 Oosthuizen RS, Nyamori VO (2011) Platin Met Rev 55:154-169. <http://dx.doi.org/10.1595/147106711X577274>
- 18 Kosydar R, Goral M, Drelinkiewicz A, Stejskal Ja (2013) Chem Pap 67:1087-1095. <http://dx.doi.org/10.2478/s11696-013-0383-z>
- 19 Vatsulik P (1960) Chemistry of monomers. Part 1 [Khimiya monomerov]. Foreign Literature Publishing House, Moscow, USSR. (In Russian)
- 20 Tomilov AP, Mairanovskiy MYa, Fiozhin MYa, Smirnov VA (1968) Electrochemistry of organic compounds [Elektrokhimiya organicheskikh veshchestv]. Chemistry, Leningrad, USSR. (In Russian)
- 21 Ivanova NM, Soboleva EA, Izbastanova DS, Visurkhanova YaA, Tusupbekova GK (2014) Patent 29408 Republic of Kazakhstan. Application of composites on the base of polyaniline and metal salts for activating the cathode in the processes of electrohydrogenation of organic compounds [Primeneniye kompozitov na osnove polianilina i soley metallov dlya vosstanovleniya katoda v protsesse elektrogidirovaniya organicheskikh soyedineniy].
- 22 Ivanova NM, Izbastanova DS, Visurkhanova YaA, Kirilyus IV (2014) Chemical Bulletin of KazNU 2:3-12. (In Russian). http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_23-12
- 23 Ivanova NM, Soboleva EA, Visurkhanova YaA, Kirilyus IV (2015) Russ J Electrochem+ 51:166-173. <http://dx.doi.org/10.1134/S1023193515020056>
- 24 Stejskal J, Gilbert RG (2002) Pure Appl Chem 74:857-867. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200274050857>
- 25 Yurist IM, Talmud MM (1993) Selective complexometric titration [Selektivnoye kompleksometricheskoye titrovaniye]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian)
- 26 Sun Z, Geng Ya, Li J, Jing X, Wang F (1997) Synthetic Met 84:99-100. [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(96\)03855-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(96)03855-6)