

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ТОНКОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Э. М.Сульман<sup>1</sup>, П. М.Валецкий<sup>2</sup>, М. Г.Сульман<sup>1</sup>, Л. М. Бронштейн<sup>2</sup>, А. И.Сидоров<sup>1</sup>,  
В. Г.Матвеева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГОУ ВПО Тверской государственный технический университет

<sup>2</sup>Учреждение российской академии наук Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН

*В обзоре обсуждается синтез наночастиц моно- (Pt, Ru, Pd), би- (Pt-Pd, Pt-Ru, Pd-Ru) и триметаллических (Pt-Pd-Ru) в порах полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС), их структура и каталитические свойства. Физико-химические исследования показали, что формирование металлосодержащих наночастиц зависит от свойств пористой структуры полимерной матрицы, природы исходного прекурсора металла и от условий синтеза. Средний размер металлосодержащих наночастиц, как правило, составлял 1-2 нм для всех типов металлов (кроме палладия), хотя эти металлы имеют различные валентные состояния в наночастицах. Изучение каталитических свойств наночастиц благородных металлов, стабилизированных в матрице СПС, показало перспективность применения этих систем в реакциях селективного окисления, гидрирования и энантиоселективного гидрирования, которые являются промежуточными стадиями в синтезе полупродуктов витаминов и лекарственных средств. Использование наноразмерных катализаторов в промышленном масштабе позволит сократить стадии производства, увеличить выход продукта и улучшить экологическую безопасность существующих промышленных производств.*

### Введение

Возможности создания и применения наноразмерных катализаторов доказаны во многих работах [1-7]. Это позволяет рассмотреть их использование в одной из областей тонкого органического синтеза - в получении субстанций для лекарственных средств, витаминов и пищевых добавок, то есть в фармацевтической и пищевой промышленности.

В настоящее время существующие методы промышленных синтезов витаминов А, Е, К, С, В<sub>6</sub>, β-каротина, глюконата кальция и ряда действующих основ лекарственных препаратов и БАД нового поколения, содержащих чистые оптически-активные изомеры, включают, по крайней мере, одну каталитическую стадию. Усилия исследователей направлены на усовершенствование существующих технологий за счет использования интегрированного инновационного подхода, включающего замещение ряда химических стадий на каталитические, повышение эффективности существующих каталитических стадий путем замены традиционных катализаторов на более активные, селективные и стабильные наноразмерные катализаторы, синтез новых хиральных модификаторов, иммобилизованных на полимерных матрицах, снижение количества побочных продуктов и использование экологически безопасных растворителей.

Для промышленного использования наиболее технологичными являются гетерогенные катализаторы. Довольно широко распространены неорганические матрицы - классические носители для гетерогенных катализаторов (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>) [8], однако они содержат поры с довольно широким и плохо воспроизводимым распределением по размерам [9,10]. Из наноструктурированных неорганических матриц большое значение имеют наноуглеродные материалы (нанотрубки, нановолокна, мезопористые сажи и др.) и цеолиты, обладающие различной упорядоченной структурой (более 150 типов цеолитов) и порами с размерами 0.3-1.0 нм с узким распределением по размерам. Перспективно использование специально разработанных наноструктурированных полимерных матриц [11]. В качестве наноструктурированных полимеров [11], которые способны контролировать образование, морфологию, размеры и последующие свойства нанополимерных композитов, исследовались мицеллы амфифильных блок-сополимеров, нанесенные на неорганические носители,

полиэлектролиты катионного и анионного типа, сверхтонкие нанопористые пленки (мембраны) [11,12] и дендримеры [7]. Наночастицы, сформированные в полимерных матрицах, непосредственно соприкасаются со стенками нанопор. Такие гибридные материалы препятствуют агрегации наночастиц и не требуют стабилизирующих лигандов, что делает наночастицы более активными в каталитических реакциях [9,10]. Выбор сверхсшитых полимерных матриц ограничен пористыми мембранами на основе полиакриловой кислоты, сшитой дифункциональным эпоксидом [13-15], и сверхсшитым полистиролом (СПС) [16,17]. Наноразмерные металлосодержащие системы на основе СПС являются одними из немногих представителей этого типа полимерных катализаторов.

В данном обзоре обобщены результаты исследований влияния структуры СПС и условий формирования наночастиц металлов платиновой группы на их размеры и морфологию, а также каталитические свойства в синтезе полупродуктов витаминов и лекарственных препаратов. Полученные катализаторы охарактеризованы с использованием ряда физикохимических методов, таких как рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и низкотемпературная адсорбция азота. Исследования по разработке методов получения металлополимерных систем в качестве катализаторов для процессов тонкого органического синтеза (в том числе в синтезе лекарственных препаратов) ведутся в ИНЭОС РАН совместно с Тверским техническим университетом более 20 лет.

### Синтез и исследование наночастиц металлов платиновой группы в порах СПС

СПС был впервые синтезирован в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН и является первым представителем нового класса полимерных сеток, что проявляется в его уникальной топологии и ряде необычных свойств [16,17]. Для получения сверхсшитой сетки необходимо было выполнить два основных условия: (1) полимер должен быть получен в присутствии хорошего растворителя для предотвращения фазового расслоения и формирования открытой сетчатой микроструктуры; (2) конечная полимерная сетка должна быть конформационно-жесткой, для предотвращения ее коллапса при удалении растворителя. СПС был синтезирован введением большого количества  $\text{CH}_2$ -мостиков между близлежащими фенильными кольцами линейного полистирола с образованием пористой структуры. Высокая степень сшивки полимера обеспечивает его конформационную жесткость и высокую пористость. Жесткие сверхсшитые полимеры обладают большой внутренней поверхностью, обычно около  $1000 - 1500 \text{ м}^2/\text{г}$ , а также способностью к набуханию в любой жидкой среде, в том числе и в осадителях для исходного полимера [16-18]. Предложенная нами концепция формирования наночастиц металлов в нанопористой матрице СПС основывается на том, что он способен контролировать рост наночастиц металлов внутри своих пор, характеризующихся узким распределением по размерам. Это обстоятельство оказалось чрезвычайно перспективным для создания новых каталитических систем на основе этого полимера. В этом случае СПС играет роль как наноструктурированной матрицы для контроля над ростом наночастиц, так и носителя для этих каталитически активных частиц (рисунок 1). Более того, поскольку СПС способен набухать в любых растворителях, доступ к каталитическим центрам должен обеспечиваться практически для всех реакционных сред, в том числе и в воде.

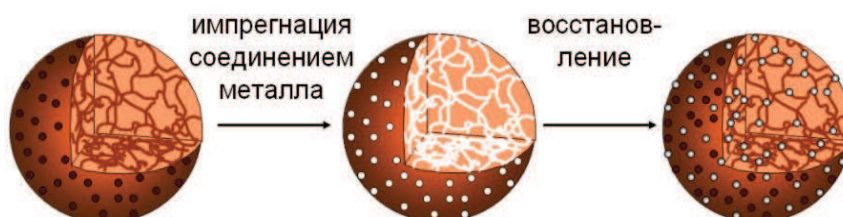


Рисунок 1 - Схема синтеза наночастиц металла в пустотах (порах) СПС.

В наших ранних работах [19-21] было показано, что именно наноразмерные (микро) поры СПС (около 2 нм) отвечают за контролируемое формирование наночастиц кобальта и платины. Соединение кобальта  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  вводили в матрицу СПС из раствора в ДМФА, с образованием сравнительно стабильного комплекса  $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2-}$  и последующей термической обработкой при 200 °С. Введение платины в полимерную матрицу осуществлялось за счет сорбции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  из раствора в тетрагидрофуране (ТГФ). В отличие от синтеза наночастиц кобальта наночастицы платины получали, восстанавливая соединения платины газообразным водородом при умеренных температурах, когда миграция этих соединений внутри СПС ограничена. По данным ПЭМ средний диаметр частиц составил  $2.1 \pm 1.0$  нм для Co и  $1.3 \pm 0.3$  нм для Pt. Вероятней всего, расхождение в размерах частиц кобальта и платины можно объяснить разными механизмами формирования наночастиц этих металлов. Первоначальные зародыши кобальта формировались при 200°С и легко мигрировали в поры СПС, формируя частицы, соответствующие размеру пор. В случае платины, восстановление осуществлялось при комнатной температуре, при которой в твердом виде миграция атомов или зародышей платины, или молекул исходного соединения металла затруднена. Таким образом, при формировании наночастиц кобальта матрица СПС контролирует размер металлических наночастиц непосредственно – путем физического ограничения их размера размером пор (2 нм). В случае же наночастиц платины, поры ограничивают количество исходного соединения металла, заполняющего отдельную пору; при восстановлении его объем уменьшается (увеличивается плотность частицы) до объема частицы [11]. Платиносодержащий металлополимерный композит на основе СПС проявил каталитическую активность и стабильность в прямом селективном окислении L- сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты (полупродукта синтеза витамина C) и позволил исключить стадии ацетонирования гидроксильных групп исходного моносахарида и снятия изопропилиденовой защиты олеумом (что характерно в случае некаталитического окисления L-сорбозы, см. ниже) [11]. Единственный недостаток исследованной платиносодержащей металлополимерной системы – это полностью микропористая природа СПС (размер пор  $\leq 2.0$  нм), что ограничивает транспорт реагентов и снижает тем самым каталитическую активность. Более того, часть микропор «забивалась» соединением платины, которая оказывалась вообще недоступной для субстрата.

Для устранения этого недостатка мы исследовали формирование наночастиц металлов платиновой группы в матрице коммерчески доступного СПС (Purolite Int. (U.K.), MN 270), которая характеризуется наличием как микро- ( $\leq 2$  нм), мезо- (2.1-50 нм), так и макропор ( $>50$  нм). Присутствие сквозных мезо- и макропор в полимерной матрице несомненно должно было улучшать массоперенос реагентов и обеспечивать доступность субстрата к каталитически активным центрам, но в тоже время наличие макропор ставило под сомнение возможность контроля за размером формирующихся наночастиц металлов.

В статье [22] представлены данные синтеза и исследования наночастиц платины в матрице микро-макропористого СПС. Введение платины осуществлялось, как и в предыдущей работе [20] сорбцией платинохлористоводородной кислоты из раствора ТГФ. Необходимо отметить, что наличие макропор в полимерной матрице СПС практически не повлияло на размер и структуру образующихся наночастиц платины. По данным ПЭМ средний размер частиц составил  $1.6 \pm 0.6$  нм (с узким распределением по размерам), а по данным РФЭС - образующиеся наночастицы платины имели смешанную природу, т.е. содержали Pt(0), Pt(II) и Pt(IV), что также наблюдалось для наночастиц в микропористой матрице СПС. В работе [20] нами было показано, что в процессе формирования наночастиц происходит частичное восстановление платины, за счет окисления ТГФ до тетрагидрофуран-2-она, тетрагидрофуран-2-ола и 4-оксибутирала. Для изучения влияния размера пор СПС на каталитические свойства образцов на его основе, было исследовано поведение платиносодержащих катализаторов в селективном окислении L-сорбозы. Как и предполагалось, наличие макропор в СПС улучшило массоперенос реагентов и каталитические свойства наночастиц платины на основе микро-макропористого СПС по

сравнению с микропористым аналогом, а именно каталитическая активность увеличилась в 4.6 раза, а индукционный период реакции (период формирования каталитически активных центров) уменьшился от 100 до 60 минут [12, 22].

Следующим этапом в создании эффективных наноразмерных каталитических систем стала оптимизация условий синтеза и состава наночастиц (см. ниже). Учитывая, что по данным литературы [23, 24], для реакций каталитического окисления эффективна Pt(IV) как в виде ионов, так и виде гидратированного оксида и гидроксида, мы изменили условия формирования платиносодержащих наночастиц.

Мы исследовали синтез и структуру моно- (Pt, Ru, Pd), би- (Pt-Pd, Pt-Ru, Pd-Ru) и триметаллических наночастиц (Pt-Pd-Ru), сформированных в порах полимерной матрицы СПС. Именно эти металлы были выбраны по той причине, что они являются наиболее каталитически активными в реакциях селективного и энантиоселективного гидрирования [24-28], а также окисления моносахаридов [23, 29-31], используемых в синтезе полупродуктов витаминов и лекарственных средств.

Введение металлов в полимерную матрицу осуществлялось за счет сорбции соответствующих прекурсоров с получением каталитических систем, где содержание активного металла составляло от 0.1 до 5%. Учитывая сложность сорбционного взаимодействия и использование различных исходных компонентов каталитической системы: органическая матрица сверхсшитого полистирола и неорганическое соединение исходного металла, в качестве растворителя для прекурсоров была выбрана (в результате большого числа экспериментов) смесь тетрагидрофуран-метанол-вода (ТГФ-МеОН-Н<sub>2</sub>O). В таблице 1 представлены основные данные по условиям формирования и структуре наночастиц металлов платиновой группы, иммобилизованных в СПС.

### *Платиносодержащие наноразмерные катализаторы*

Платиносодержащие наноразмерные катализаторы (№1-5, таблице 1) были синтезированы путем сорбции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из комплексного растворителя ТГФ-МеОН-Н<sub>2</sub>O в матрицу СПС, с последующей обработкой гидрокарбонатом натрия для осаждения оксида платины (IV) [32-34]. Результаты исследования ПЭМ (рисунок 2а) показали, что независимо от содержания платины (№1-5, таблица 1) размер наночастиц не меняется и составляет 2.1-2.3 нм, что незначительно отличается от ранее исследованного образца [22].

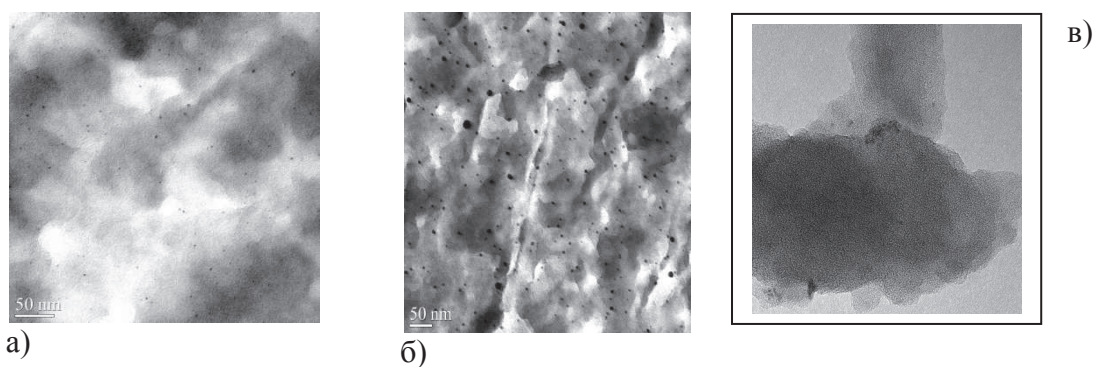


Рисунок 2 - Фотографии ПЭМ а) СПС-Pt (3% Pt), б) СПС-Pd (3% Pd), в) СПС-Ru (3% Ru)

Эти данные еще раз свидетельствуют о том, что полимерная матрица СПС контролирует размер образующихся наночастиц за счет их формирования в порах. Исследования методом низкотемпературной адсорбции азота (методом БЭТ) показали, что СПС содержит микро- ( $\leq 2$  нм) и мезопоры, при этом среди последних основную фракцию составляют мезопоры с размером 4 нм, а также присутствует фракция более крупных мезопор (15-30 нм). Как уже говорилось выше, присутствие крупных мезопор или макропор необходимо, поскольку они способствуют массопереносу реагентов к каталитически активным центрам. Показано, что



при формировании наночастиц Pt средний размер 4 нм мезопор не изменяется, тогда как объем этих пор уменьшается пропорционально увеличению содержания платины (№1-5, таблица 1). Вероятно, наночастицы платины оказываются локализованными в 4 нм мезопорах, при этом, не изменяя размер этих пор и не блокируя их (размер наночастиц примерно на 40% меньше размера пор) или в устье больших микропор (~ 2 нм).

Методом РФЭС было показано, что во всех образцах присутствуют кислород, углерод, платина, хлор и натрий. На основании этих данных, можно предположить, что Pt-содержащие наночастицы окружены органическими лигандами (продукты окисления ТГФ [20]) и/или  $\text{NaHCO}_3$ . Анализ структуры Pt-содержащих наночастиц показал, что наночастицы имеют смешанную природу: Pt (IV), Pt (II) и Pt (0), аналогично Pt-содержащим наночастицам, обсуждающимся в предыдущих работах [20, 22]. Необходимо отметить, что оптимизация условий формирования наночастиц (введение гидрокарбоната натрия и использование комплексного растворителя) привела к изменению соотношения форм платины в смешанной наночастице (для всех образцов, независимо от содержания Pt), а именно более 90 ат.% приходится на долю Pt (IV) и Pt (II) и единицы ат. % - Pt (0). В том случае, когда не использовался комплексный растворитель для импрегнирования соединения платины в матрицу СПС и не проводилась обработка  $\text{NaHCO}_3$  [22], наночастицы платины содержали 26 ат.% Pt (0), 48 ат.% Pt (II) и 26 ат.% Pt (IV). Значительное сокращение доли Pt (0), свидетельствует о том, что обработка  $\text{NaHCO}_3$  действительно способствует образованию нерастворимых оксидов смешанной природы, вероятней всего  $\text{PtO}_2$ ,  $2\text{PtO}$  и  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [32, 34], что обеспечивает высокую стабильность как самих наночастиц, так и катализаторов на их основе. Каталитические свойства платиносодержащих наночастиц (№1-5, таблица 1) были исследованы в селективном окислении моносахаридов (см. ниже).

Были также разработаны высокоэффективные наноразмерные гетерогенные каталитические системы на основе наночастиц платины (№6-9, таблица 1) для энантиоселективного гидрирования  $\text{C}=\text{O}$ -группы сложных эфиров  $\alpha$ -кетокислот [35]. В отличие от предыдущих платиносодержащих каталитических систем, в этом случае наночастицы платины были получены восстановлением соединения платины гидразин-гидратом и боргидридом натрия (СПС-Pt (6% Pt)-1 и СПС-Pt (6% Pt)-2 соответственно, №7, 8 таблица 1). По данным ПЭМ (рисунок 3) показано, что наночастицы имеют узкое распределение частиц по размерам с максимумом около 2 нм как для невосстановленного, так и для восстановленного образцов, что согласуется с представлением о контроле роста наночастиц за счет формирования в порах полимерной матрицы.

В ходе РФЭС исследования получены спектры образцов и произведено математическое моделирование подуровня 4f платины, которые показали, что в случае невосстановленного образца (СПС-Pt (6% Pt) №6 таблица 1) на поверхности содержится Pt(0), Pt(II), Pt(IV), а после восстановления – только Pt(0) (№7-9, таблица 1).

В энантиоселективном гидрировании кетонов, модификация применяемых катализаторов хинными алкалоидами, как правило, происходит *in situ* [36, 37], вследствие чего часть модификатора постоянно остается в реакционном растворе, что требует дополнительной стадии отделения продукта от модификатора. Для того, чтобы избежать этой стадии очистки, нами была предложена модификация катализатора путем предварительной сорбции (-)-цинхоницина (СПС-Pt (6% Pt)-3 №9 табл. 1), что позволило достичь максимальной энантиоселективности [35].

Таблица 1 - Наноразмерные каталитические системы на основе благородных металлов, иммобилизованных в матрицу СПС

№	Катализатор	Содерж. металла, % (РФА)	Прекурсор металла	Дополнительная обработка химическими реагентами	Средний размер наночастиц (ПЭМ), нм	Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	Состояние металла (РФЭС)	Ссылка
	СПС (MN 270)					1484		
1.	СПС-Pt (5% Pt)	4.85	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaHCO}_3$	2.2	968	Pt(0), Pt(II), Pt(IV)	Chemical Engineering Journal 2007
2.	СПС-Pt (3% Pt)	2.91			2.1	1015	Pt(0), Pt(II), Pt(IV)	Подана в печать "Green Chemistry"
3.	СПС-Pt (1% Pt)	0.95			2.3	1156	Pt(0), Pt(II), Pt(IV)	
4.	СПС-Pt (0.3% Pt)	0.27			2.2	1347	Pt(0), Pt(II), Pt(IV)	
5.	СПС-Pt (0.1% Pt)	0.11			2.3	1400	Pt(0), Pt(II), Pt(IV)	
6.	СПС-Pt (6% Pt)	5.81			2.1	782	Pt(0), Pt(II), Pt(IV)	
7.	СПС-Pt (6% Pt)-1	5.74		$\text{NaHCO}_3$ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.2	847	Pt(0)	A.Bykov, V. Matveeva, M. SulP. Valetskiy, O. Tkachenko, L. Kustov, L. Bronstein, E. Sulman, Catalysis Today 2009, V.140 P. 64-69
8.	СПС-Pt (6% Pt)-2	5.75		$\text{NaHCO}_3$ $\text{NaBH}_4$	2.1	953	Pt(0)	
9.	СПС-Pt (6% Pt)-3	5.75		$\text{NaHCO}_3$ $\text{NaBH}_4$ (-)-цинхонидин	2.2	946	Pt(0)	
10.	СПС-Pd (5% Pd)	4.83	$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$	$\text{NaHCO}_3$	7.6, 25.0	649	Pd(II)	
11.	СПС-Pd (3% Pd)	2.89			35.6	705	Pd(II)	
12.	СПС-Pd (1% Pd)	0.94			32.1	890	Pd(II)	
13.	СПС-Pd (0.3% Pd)	0.28			22.3	1106	Pd(II)	
14.	СПС-Pd (0.1% Pd)	0.09			6.7	1118	Pd(II)	
15.	СПС-Ru (5% Ru)*	4.83	$\text{Ru(OH)Cl}_3$	$\text{NaOH}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	1.2	1172	Ru(0), Ru(IV)	Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2007, V.278, P.112–119
16.	СПС-Ru (3% Ru)	2.89			1.1	1225	Ru(0), Ru(IV)	
17.	СПС-Ru (1% Ru)	0.94			1.3	1264	Ru(0), Ru(IV)	
18.	СПС-Ru (0.3% Ru)	0.28			1.2	1285	Ru(0), Ru(IV)	
19.	СПС-Ru (0.1% Ru)	0.09			1.1	1295	Ru(0), Ru(IV)	
20.	СПС-Pt-Pd (0.1% Pt, 0.1% Pd)	0.09-0.09	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	25.3	1185	Pt(0), Pt(II), Pd(II)	
21.	СПС-Pt-Ru (0.1% Pt, 0.1% Ru)	0.11-0.09	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ru(OH)Cl}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{NaOH}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	1.5	1350	Pt(0), Pt(II), Pd(II), Ru(IV)	
22.	СПС-Pd-Ru (0.1% Pd, 0.1% Ru)	0.11-0.09	$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , $\text{Ru(OH)Cl}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{NaOH}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	17.1	1207	Pd(II), Ru(IV)	
23.	СПС-Pt-Pd-Ru (0.1% Pt, 0.1% Pd, 0.1% Ru)	0.10-0.09-0.09	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , $\text{Ru(OH)Cl}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{NaOH}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	1.3, 15.6	1068	Pt(0), Pt(II), Pd(II), Ru(IV)	

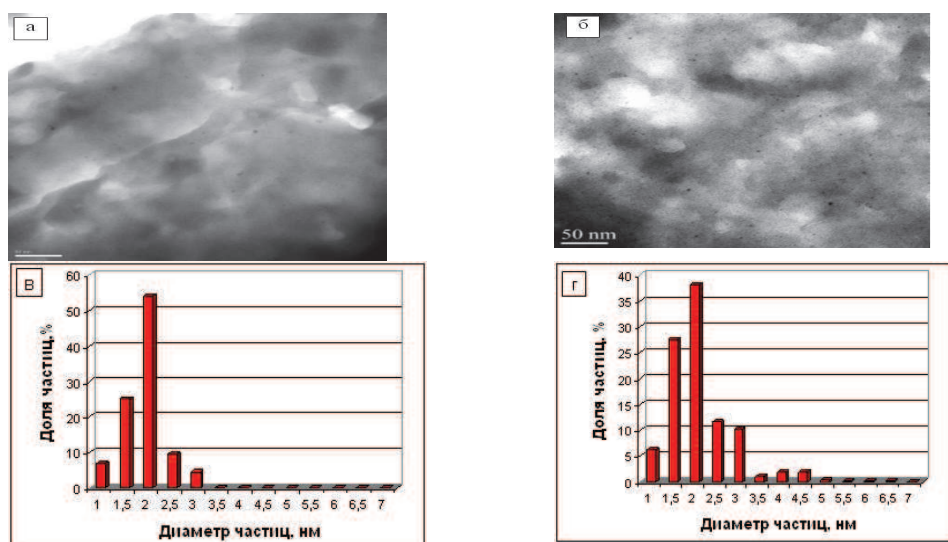


Рисунок 3 - Фотографии ПЭМ и гистограммы распределения частиц по размерам а) в) СПС-Pt (6% Pt) (№6, табл. 1), б) г) СПС-Pt (6% Pt)-2(№8, табл. 1 )

### *Палладийсодержащие наноразмерные катализаторы*

Палладийсодержащие катализаторы на основе СПС (№10-14, таблица 1) были синтезированы аналогично, как и платиновые - сорбцией  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  из комплексного растворителя с последующей обработкой гидрокарбонатом натрия. В отличие от платиновых, палладиевые наночастицы представляют собой совсем иной тип с другим механизмом формирования. Данные ПЭМ (№10-14, таблица 1) показали, что наночастицы палладия отличаются высокой полидисперсностью. Так в образце СПС-Pd (5% Pd) (№6) присутствует две фракции частиц: первая со средним диаметром 7.6 нм и более крупные частицы с диаметром 25.0 нм (№10 таблица 1). Образцы СПС-Pd (3% Pd) (рисунок 2б) и СПС-Pd (1% Pd) характеризовались отсутствием фракции маленьких наночастиц, при этом диаметр крупных частиц составлял 35.6 и 32.1 нм, соответственно (№11-12 таблица 1). С дальнейшим уменьшением содержания Pd в образцах до 0.3 и 0.1% наблюдается уменьшение среднего диаметра наночастиц палладия до 22.3 нм и 6.7 нм соответственно (№13-14 таблица 1). Образование больших наночастиц палладия согласуется с данными по площади удельной поверхности (метод БЭТ, №10-14, таблица 1). По сравнению с платиновыми образцами, при одинаковом содержании металла, площадь поверхности для палладиевых образцов уменьшается примерно в 1.5 раза. Кроме того, установлено, что объем мезопор порядка 4 нм практически не изменяется, в то время как объем мезопор с диаметром 15-30 нм уменьшается по мере увеличения содержания палладия, что свидетельствует о формировании наночастиц палладия в крупных мезопорах СПС. На основании этих данных можно предположить, что образование наночастиц палладия порядка 20-30 нм связано, вероятно, прежде всего, с плохой совместимостью неорганического прекурсора с СПС. Кроме того, в отличие от платины, палладий не формирует продукты окисления ТГФ и не координирует ТГФ [32]. Вследствие этого, наночастицы палладия не распределяются равномерно по мезопорам с размером 4 нм (как наблюдалось в случае платины), а агрегируют в крупных мезопорах с образованием наночастиц много большего размера с высокой степенью полидисперсности. Согласно РФЭС исследованию (№10-14, таблица 1) установленные энергии связи для палладийсодержащих наночастиц соответствуют состоянию  $\text{Pd}^{2+}$  для всех образцов независимо от содержания активного металла, т.е. степень окисления палладия не меняется при введении в поры, что также подтверждает отсутствие окисления ТГФ. Учитывая, что в процессе получения наночастиц добавляется гидрокарбонат натрия, вероятнее всего происходит осаждение гидратированного оксида палладия  $\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [32, 34]. Каталитические свойства палладийсодержащих наночастиц были исследованы

в селективном окислении моносахаридов и селективном гидрировании ацетиленовых спиртов (см. ниже).

### *Рутенийсодержащие наноразмерные катализаторы*

При синтезе наночастиц рутения, стабилизированных в матрице сверхсшитого полистирола, следует учитывать специфические свойства неорганических соединений рутения и особенности их поведения в растворах [32, 34]. Рутений отличается от всех остальных благородных металлов тем, что может находиться в многочисленных валентных состояниях (от 0 до 8). Легкость перехода рутения из одного валентного состояния в другое приводит к чрезвычайной сложности и своеобразию химии соединений рутения [32, 34]. В качестве исходного соединения для синтеза наночастиц рутения в матрице СПС использовался гидроксохлорид рутения (IV) ( $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ) в растворе комплексного растворителя (ТГФ- $\text{MeOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$ ). Рутенийсодержащий СПС обрабатывался щелочью в присутствии перекиси водорода, для осаждения гидратированного оксида рутения (IV). Данные ПЭМ (№15-19, таблица 1, рисунок 2в) показали, что рутенийсодержащие наночастицы в матрице СПС (независимо от содержания Ru) имеют диаметры 1.1-1.3 нм и характеризуются узким распределением по размерам. Результаты низкотемпературной адсорбции азота (№15-19, таблица 1) свидетельствуют о незначительном уменьшении поверхности СПС пропорционально количеству сорбированной соли рутения. Необходимо отметить, что при увеличении содержания рутения в матрице СПС от 0.1% до 5% происходит снижение объема 4 нм мезопор (рисунок 4). Эти данные свидетельствуют о формировании Ru-содержащих наночастиц в этих мезопорах (аналогично наночастицам платины) или в местах их соединения с микропорами.

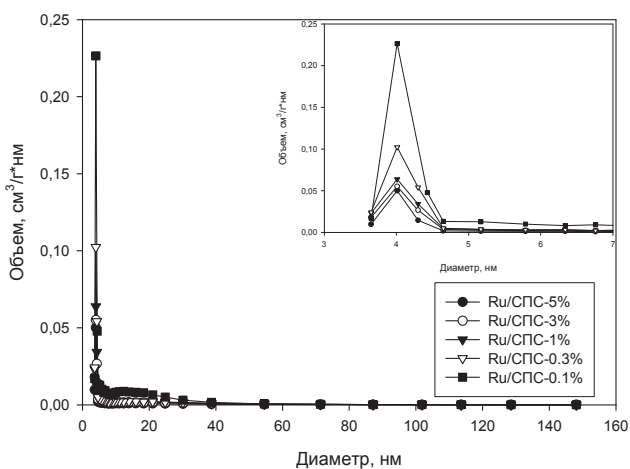


Рисунок 4 - Общее распределение объема пор в матрице СПС в зависимости от их диаметра для рутенийсодержащих катализаторов при различном содержании рутения. Во врезке эти данные приведены для мезопор.

Определение энергии связи 3p подуровня рутения методом РФЭС показало (№15-19, таблица 1), что наночастицы содержат в основном Ru (IV) и небольшие количества металлического Ru(0). Образующиеся рутенийсодержащие наночастицы монодисперсны и имеют размер 1.1-1.3 нм.

Сравнивая наночастицы, содержащие платину и рутений (№1-5 и №15-19 соответственно, таблица 1), можно отметить что при использовании полимерной матрицы СПС одного типа и заполнении пор одного и того же размера (4 нм) образуются наночастицы разных размеров для платины (2.1-2.3 нм) и рутения (1.1-1.3 нм). Так же, как и для наночастиц платины, в случае рутения данные РФЭС свидетельствуют о присутствии (помимо металла) кислорода, углерода, хлора и натрия во всех образцах, но в случае рутения



размер наночастиц значительно меньше, чем для платины. Разница в размере наночастиц, по всей вероятности, объясняется тем, что в присутствии воды образуются гидратированные окислы рутения, например,  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , а по данным литературы [38] отмечено, что гидратация соединений рутения способствует образованию наночастиц меньшего размера. В случае Pt, в тех же условиях возможно образование как гидратированных, так и негидратированных оксидов и солей.

Каталитические свойства рутенийсодержащих наночастиц были исследованы в селективном окислении моносахаридов.

### *Полиметаллические наноразмерные катализаторы*

Образцы, содержащие би- и триметаллические наночастицы, синтезировались путем последовательной сорбции соответствующих солей в матрицу СПС из комплексного растворителя с последующей обработкой щелочным реагентом (№20-23, таблица 1). Данные ПЭМ демонстрируют, что в случае образцов СПС-Pt(0.1%)-Pd(0.1%) и СПС-Pd(0.1%)-Ru(0.1%) формируются крупные наночастицы со средним диаметром 25.3 нм и 17.1 нм (№20, 22 таблица 1), аналогично катализаторам с монометаллическими наночастицами палладия. В случае СПС-Pt(0.1%)-Ru(0.1%), наблюдаются мелкие наночастицы со средним диаметром 1.5 нм (№21 таблица 1) аналогично случаю СПС с Ru-содержащими наночастицами. Для триметаллического катализатора СПС-Pt(0.1%)-Pd(0.1%)-Ru(0.1%) отмечено присутствие как мелких наночастиц со средним диаметром 1.3 нм, так и крупных со средним диаметром 15.6 нм (№23 таблица 1). Результаты низкотемпературной адсорбции азота би- и триметаллических катализаторов согласуются с данными ПЭМ. Высокая удельная площадь поверхности образца СПС-Pt(0.1%)-Ru(0.1%) (№21 таблица 1), коррелирует с образованием большого числа мелких наночастиц и уменьшением объема мезопор со средним размером 4 нм. В случае палладийсодержащих биметаллических образцов (№20, 22 таблица 1), удельная поверхность становится существенно меньше, что объясняется образованием крупных наночастиц в мезопорах размером 15-30 нм (наблюдается уменьшение объема пор именно этого размера). Наименьшей удельной поверхностью обладает триметаллический образец СПС-Pt(0.1%)-Pd(0.1%)-Ru(0.1%) (№23 таблица 1), что свидетельствует об образовании большого количества металлических наночастиц по сравнению с другими образцами и частичном закупоривании микро- и мелких мезопор (2-4 нм). РФЭС исследование би- и триметаллических образцов и моделирование 4f подуровня платины, 3d подуровня палладия и 3p подуровня рутения показали, что металлосодержащие наночастицы имеют сложное строение (№20-23, таблица 1). Палладий во всех образцах катализатора находится в состоянии (II), так же, как и в случае монометаллических частиц. Для рутения также не наблюдается изменения валентного состояния по сравнению с монометаллическими частицами, и во всех образцах би- и триметаллических катализаторов Ru находится в валентном состоянии (IV). Образцы полиметаллических катализаторов, содержащие платину (№20, 21, 23 таблица 1) характеризуются наличием платины в валентных состояниях 0 и II и отсутствием Pt (IV), что вероятней всего, объясняется более легким восстановлением Pt в присутствии Pd и Ru.

Полученные данные физико-химических исследований металлосодержащих наночастиц, стабилизированных в СПС, еще раз подтверждают, что процесс формирования и роста наночастиц в твердых полимерных матрицах зависит от природы самого полимера (имеется ввиду химическая структура и пористость), природы исходного соединения металла, а также условий синтеза: растворителя, присутствия щелочного реагента (соответственно pH среды), температуры и др. В следующих разделах описывается исследование каталитических свойств наноразмерных систем на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru) и СПС, в реакциях селективного окисления, гидрирования и энантиоселективного гидрирования.

## Наноразмерные катализаторы на основе СПС в процессах синтеза полупродуктов в фармацевтическом производстве

*Каталитические свойства наночастиц благородных металлов в окислении моносахаридов (получение полупродуктов витамина С и глюконата кальция)*

В основе ряда существующих в настоящее время методов получения ряда витаминов и лекарственных препаратов лежат реакции окисления моносахаридов [23, 39-41].

Окисление L-сорбозы или ее производных до 2-кето-L-гулоновой кислоты или ее производных является одной из стадий производства аскорбиновой кислоты (витамина С) [39, 40, 42] и потому находится в центре внимания многих исследователей.

В настоящее время известно несколько способов окисления L-сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту: химический, электрохимический, биотехнологический и каталитический. В подобного рода реакциях могут участвовать как L-сорбоза с незащищенными гидроксильными группами, так и ее производные (за исключением биотехнологического способа, с помощью которого окисляют только сахара с незащищенными ОН-группами). Путем ацетонирования функциональные углеводородные группы защищаются от окисления, и селективность возрастает, но после окисления первоначальные группы должны быть регенерированы олеумом, что приводит к высоким потерям продукта. Использование экологически опасных веществ загрязняет целевой продукт и требует тщательной очистки [42]. Будучи очень интересным в научном плане, биотехнологический способ окисления L-сорбозы остается технически сложным. К возникающим проблемам относятся 1) сложность очистки целевого продукта от биомассы (микробиологический белок), наличие которой является опасным для человека т.к., вызывает различные аллергические реакции, и 2) трудоемкость и длительность процесса, необходимость тщательной стерилизации используемых реагентов и аппаратуры.

Реакция прямого каталитического окисления L-сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту основана на высокой реакционной способности водородных атомов при углеродном атоме С<sub>1</sub> вследствие активирования карбонильной группой. Реакция протекает по схеме, представленной на рисунок 6 [42, 43]. Не исключено и другое направление реакции, обусловленное большой активностью вторичной гидроксильной группы при углеродном атоме С<sub>3</sub>. Таким образом, в результате реакции могут образовываться побочные продукты альдегидного и кислотного типа строения С<sub>2</sub> и С<sub>4</sub> (рисунок 5) [42-44].

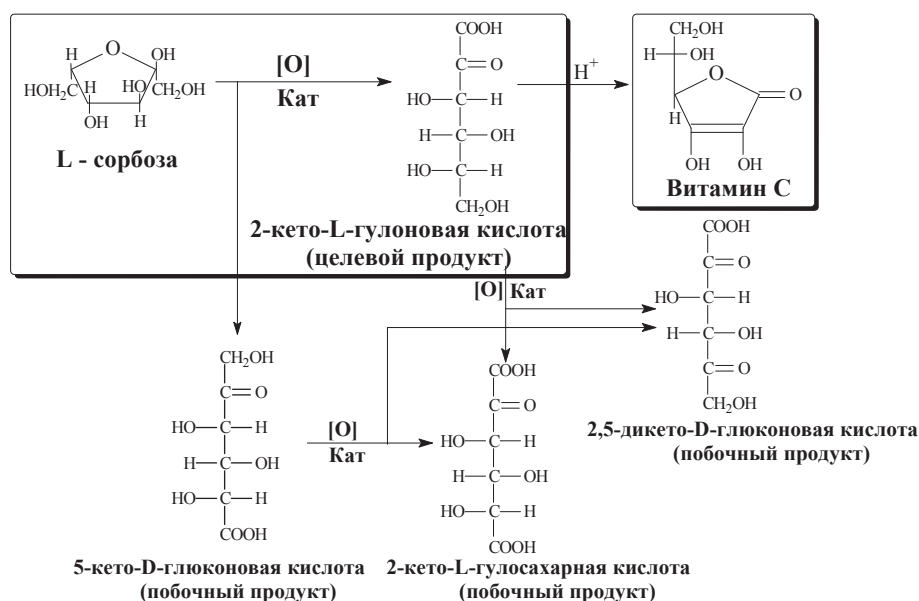


Рисунок 5 - Схема прямого каталитического окисления L-сорбозы до 2-кето- L-гулоновой кислоты.

Каталитическое окисление D-глюкозы до D-глюконовой кислоты, выделяемой в виде D-глюконата кальция, необходимо для получения D-арабинозы, являющийся основным интермедиатом в синтезе витамина B<sub>2</sub> [40,45]. Кроме того, D-глюконат кальция непосредственно является лекарственным препаратом. D-глюкоза вследствие своей полифункциональности окисляется по-разному при действии различных окислителей (рисунок 6). Используемые в химии углеводов окислители [43, 46] по характеру действия можно разделить на три основных типа: окислители, применяемые для избирательного окисления полуацетальной группы; окислители, используемые для избирательного окисления гидроксильных групп и окислители, расщепляющие α-гликольную группировку. Легче всего действию окислителей подвергается полуацетальная группа. При действии мягких окислителей расходуется один моль-эквивалент кислорода с получением D-глюконовой кислоты.



Рисунок 6 - Схема прямого каталитического окисления D- глюкозы до D-глюконовой кислоты

Для селективного окисления моносахаридов (L-сорбозы и D-глюкозы) была разработана серия наноразмерных катализаторов на основе СПС и металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ru) (см. выше). [22, 47]. Нами была исследована кинетика окисления моносахаридов при варьировании начальной концентрации субстрата ( $C_0$  моль/л), концентрации катализатора ( $C_{кат}$  моль/мл) и температуры. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения кажущейся энергии активации для всех образцов каталитических систем, определены математические модели, адекватно описывающие кинетику процесса, и предложены гипотезы механизма окисления [21, 22, 47].

Для всех наноразмерных катализаторов определены оптимальные условия проведения процесса (с достижением максимальной активности катализатора и селективности процесса): концентрация субстрата, концентрация катализатора, температура, концентрация подщелачивающего реагента, pH реакционного раствора, скорость подачи кислорода, интенсивность перемешивания. В таблице 2 представлены данные по активности и селективности исследуемых каталитических систем (таблица 1) в сравнении с промышленными катализаторами в процессах каталитического окисления L-сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты и D- глюкозы до D-глюконовой кислоты. Активность рассчитывалась как число молей исходного субстрата на моль каталитически активного металла и на секунду.

Из представленных данных видно, что для окисления L-сорбозы наиболее эффективным является СПС-Pt (3% Pt) катализатор, а для окисления D-глюкозы - СПС-Ru (1% Ru).

При сравнении с промышленными образцами для обоих процессов наноразмерные

Таблица 2. Каталитические свойства металлосодержащих наноразмерных катализаторов на основе СПС (MN 270) в окислении L-сорбозы<sup>а)</sup> и D-глюкозы<sup>б)</sup>

№	Катализатор (см. состав в табл. 1)	Окисление L-сорбозы		Окисление D-глюкозы	
		Активность, · 10 <sup>3</sup> моль/ (моль с)	Селективность по целевому продукту (конверсия)%	Активность, · 10 <sup>3</sup> моль/(моль с)	Селективность (конверсия)%
1.	СПС-Pt (5% Pt)	3.4	78(92)	0.7	98(92)
2.	<b>СПС-Pt (3% Pt)</b>	<b>4.1</b>	<b>94(98)</b>	0.4	99(90)
3.	СПС-Pt (1% Pt)	3.8	86(92)	0.1	99(91)
4.	СПС-Pt (0.3% Pt)	3.3	72(86)	0.2	98(90)
5.	СПС-Pt (0.1% Pt)	2.4	61(82)	0.1	99(85)
6.	СПС-Pd (5% Pd)	0.7	55(82)	0.5	99(88)
7.	СПС-Pd (3% Pd)	0.4	60(78)	0.2	99(87)
8.	СПС-Pd (1% Pd)	0.6	58(72)	0.1	99(85)
9.	СПС-Pd (0.3% Pd)	0.4	42(72)	0.2	99(84)
10.	СПС-Pd (0.1% Pd)	0.3	31(70)	0.1	99(81)
11.	СПС-Ru (5% Ru)	1.2	23(22)	0.8	98(92)
12.	СПС-Ru (3% Ru)	0.9	25(19)	1.0	99(94)
13.	<b>СПС-Ru (1% Ru)</b>	0.7	21(13)	<b>1.2</b>	<b>~99(100)</b>
14.	СПС-Ru (0.3% Ru)	0.8	18(12)	0.7	99(92)
15.	СПС-Ru (0.1% Ru)	0.6	19(10)	0.6	99(92)
16.	СПС-Pt(0.1%)-Pd(0.1%)	2.7	53(72)	0.1	98(87)
17.	СПС-Pt(0.1%)-Ru(0.1%)	2.4	45(69)	0.3	98(88)
18.	СПС-Pd(0.1%)-Ru(0.1%)	1.6	21(34)	0.3	98(90)
19.	СПС-Pt(0.1%)-Pd(0.1%)-Ru(0.1%)	2.1	48(62)	0.5	95(89)
20.	Pt/C-5%	1.2	70(82)	-	-
21.	Pd(5%)Bi(0/5%)/C			0.9	99(100)

<sup>а)</sup> Реакцию проводили в воде (25 мл) при температуре 70 °С, P(O<sub>2</sub>) со скоростью подачи кислорода 14·10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>/с, скорость перемешивания 1000 rpm; время реакции 1.2·10<sup>4</sup> с. Подщелачивающий реагент (NaHCO<sub>3</sub>) добавлялся в количестве эквивалентном количеству L-сорбозы. (C<sub>кат</sub> 1.2·10<sup>-2</sup> моль/л, C<sub>0</sub> 0.2 моль/л)

<sup>б)</sup> Реакцию проводили в воде (25 мл) при атмосферном давлении кислорода и температуре 60°С со скоростью подачи кислорода 14·10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>/с, скорость перемешивания 1000 rpm; время реакции 8.4·10<sup>3</sup> с, C<sub>кат</sub> 1.2·10<sup>-3</sup> моль/л, C<sub>0</sub> 0.44 моль/л, C<sub>NaHCO<sub>3</sub></sub> 0.44 моль/л.

катализаторы проявили существенно более высокую активность, а в случае L-сорбозы и селективность. Была исследована стабильность образцов СПС-Pt (3% Pt) и СПС-Ru (1% Ru) в селективном окислении L-сорбозы и D-глюкозы, соответственно. После 10 каталитических циклов окисления моносахаридов с использованием наноразмерных катализаторов селективность процессов не изменилась, тогда как активность незначительно уменьшилась (на 1,2%), что связано с небольшими механическими потерями катализатора. Промышленные аналоги в таких же условиях после 10-ти кратного использования показали снижение селективности до 12% и потерю активности на 42%. Полученные результаты свидетельствует о том, что наноразмерные катализаторы являются перспективными для использования в технологических процессах промышленного масштаба в синтезе витамина С, глюконата кальция и других препаратов на их основе.

Таким образом, разработанные наноразмерные катализаторы вызывают не только очевидный научный интерес, но и несомненно практически перспективны, так как для них характерны сравнительно невысокие требования к чистоте используемого сырья и реактивов, простота аппаратного оформления и технологии проведения процесса, высокие выходы целевого продукта, экологическая безопасность и высокая стабильность,



т.е. достоинства, необходимые для промышленного использования. Разработка высокоэффективных нанокатализаторов для процессов окисления позволит решить и некоторые другие проблемы в отраслях фарминдустрии. Так, например, предлагаемые нанокатализаторы могут быть успешно использованы в промышленной технологии получения инъекционных растворов инсулина с использованием в качестве стабилизаторов и консервантов фенола и его производных. Металлосодержащие наноразмерные системы также показали перспективность для каталитической очистки сточных вод от соединений фенольного типа.

### *Каталитические свойства наночастиц благородных металлов в селективном гидрировании ацетиленовых спиртов*

Селективность – главная проблема в частичном каталитическом гидрировании ацетиленовых спиртов до олефиновых, которые являются полупродуктами производства витаминов А, Е и К [12]. На рисунке 8 представлена схема гидрирования длинноцепочечных ацетиленовых спиртов: 3,7-диметил-6-октен-1-ин-3-ола (дегидролиналоола, ДГЛ,  $C_{10}$ ), 2-метил-3-бутин-2-ола (диметилэтинилкарбинола, ДМЭК,  $C_5$ ) и 3,7,11,15-тетраметил-1-гексадецин-3-ола (дегидроизофитола, ДГИФ,  $C_{20}$ ) до соответствующих спиртов с двойной связью: 3,7-диметил-1,6-октадиен-3-ола (линалола, ЛН), 2-метил-3-бутен-2-ола (диметилвинилкарбинола, ДМВК), and 3,7,11,15-тетраметил-1-гекседецен-3-ола (изофитола, ИФ). Синтетический витамин Е производится путем конденсации триметилгидрохинона и изофитола (ИФ) [48]. ИФ, в свою очередь, можно синтезировать различными путями, одним из которых является комбинация реакций  $C_3$  и  $C_2$  элонгаций. Исходными материалами служат ацетон, этин и водород. При этом за реакциями элонгации часто следуют реакции каталитического гидрирования [25] и ЛН является одним из промежуточных продуктов синтеза ИФ.

Центральной задачей синтеза этиленовых спиртов (ДМВК, ЛН, ИФ) является селективное каталитическое гидрирование тройной связи соответствующих ацетиленовых спиртов (ДМЭК, ДГЛ, ДГИФ) до двойной [49]. В случае неселективного проведения процесса, возможно образование нежелательных побочных продуктов (пентанола-3, дигидролиналоола, дигидроизофитола) (рисунок 7)).

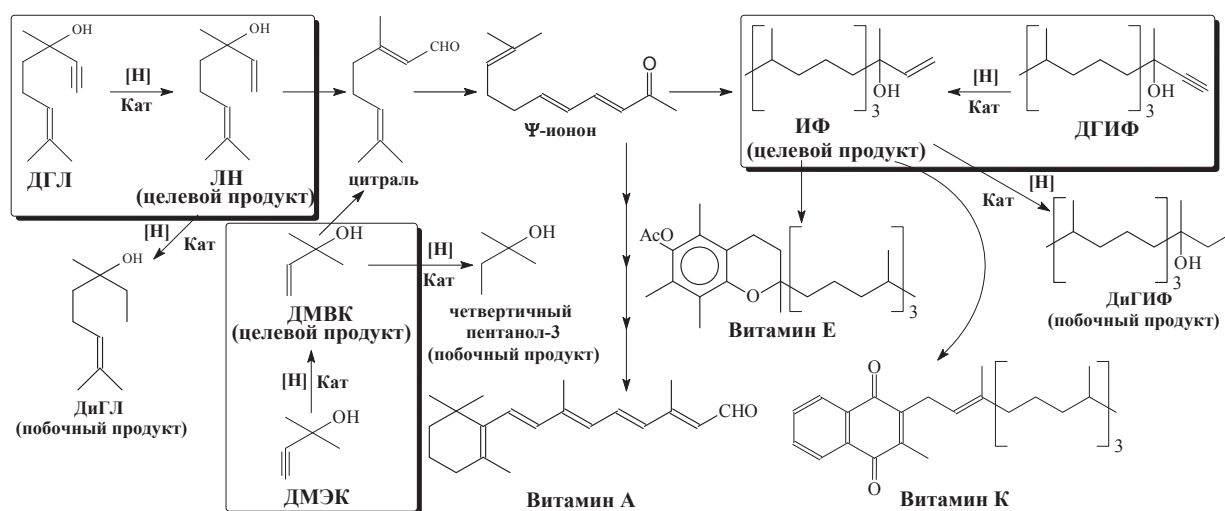


Рисунок 7 - Схема гидрирования длинноцепочечных ацетиленовых спиртов ДГЛ, ДГИФ и ДМЭК (см. таблицу 3).

Наиболее распространенные катализаторы для селективного гидрирования тройной связи до двойной – модифицированные Pd и Ni, нанесенные на неорганические носители [50, 51]. Существующий промышленный метод гидрирования ацетиленовых спиртов основан на использовании катализатора Линдлара (Pd/CaCO<sub>3</sub>, модифицированного уксусной кислотой и хинолином), который обеспечивает селективность 95% при 100% конверсии [51]. Однако, использование этих модификаторов приводит к загрязнению конечного продукта и отрицательно влияет на окружающую среду. Использование новых наноразмерных металлополимерных катализаторов позволяет избежать указанных недостатков и, как следствие, снизить расходы благородного металла, повысить качество целевых продуктов и экологичность производств.

Палладийсодержащие катализаторы на основе СПС, представленные в таблице 1 (№10-14), были исследованы в селективном гидрировании ацетиленовых спиртов C<sub>10</sub>, C<sub>20</sub> и C<sub>5</sub>. Были определены оптимальные условия проведения процесса селективного гидрирования тройной связи до двойной, при варьировании таких параметров, как начальная концентрация субстрата (C<sub>0</sub> моль/л), концентрация катализатора (C<sub>кат</sub> моль/л), температура, интенсивность перемешивания, давление водорода. Результаты представлены в таблице 3.

Из представленных данных видно, что во всех случаях наиболее эффективной каталитической системой является СПС-Pd (0.1% Pd), проявляя максимальную активность и селективность в гидрировании ДМЭК, ДГЛ и ДГИФ. Можно отметить, что с увеличением длины цепи субстрата уменьшается активность и селективность, что, вероятно, объясняется возрастанием влияния стерического фактора с увеличением размера молекул. По сравнению с традиционными, (№17, 18) наноразмерные катализаторы на основе СПС, показали более высокую активность (превышение в 2-4 раза) и селективность, что делает их перспективными для использования в промышленных процессах селективного гидрирования.

Таблица 3 - Каталитические свойства палладийсодержащих нанокатализаторов на основе СПС (MN 270) и промышленных катализаторов в реакции гидрирования ацетиленовых спиртов <sup>a</sup>

#	Катализатор (см. состав в таблице 1)	Субстрат	Селективность по целевому продукту, %	Активность, <sup>б</sup> моль ЛН/ моль Pd <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
1	СПС-Pd (5% Pd)	ДГЛ	96.5	12.5
2	СПС-Pd (3% Pd)		97.6	16.9
3	СПС-Pd (1% Pd)		97.8	14.4
4	СПС-Pd (0.3% Pd)		98.0	19.2
5	<b>СПС-Pd (0.1% Pd)</b>		<b>98.5</b>	<b>21.0</b>
7	СПС-Pd (5% Pd)	ДГИФ	97.5	2.3
8	СПС-Pd (3% Pd)		95.2	2.5
9	СПС-Pd (1% Pd)		96.0	5.6
10	СПС-Pd (0.3% Pd)		97.2	7.8
11	<b>СПС-Pd (0.1% Pd)</b>		<b>97.5</b>	<b>10.3</b>
12	СПС-Pd (5% Pd)	ДМЭК	97.5	9.8
13	СПС-Pd (3% Pd)		96.3	10.4
14	СПС-Pd (1% Pd)		97.2	12.9
15	СПС-Pd (0.3% Pd)		98.4	19.0
16	<b>СПС-Pd (0.1% Pd)</b>		<b>98.5</b>	<b>27.0</b>
17	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5% Pd)		94.4	5.8
18	Pd/CaCO <sub>3</sub> (2.0% Pd)		95.3	4.7

<sup>a</sup>) Реакцию проводили в толуоле (30 мл) при 960 качаниях/мин, атм. давлении и температуре 90 °С, C<sub>кат</sub> 2.3 · 10<sup>-5</sup> моль Pd/л, и C<sub>0</sub> 0,44 моль/л;

<sup>б</sup>) Активность рассчитана как количество моль ЛН, образующегося в секунду на моль Pd

Оптически активные соединения играют исключительно важную роль в процессах жизнедеятельности всех живых организмов [37]. Многие биологически активные добавки к пище, витамины, гормоны, лекарственные препараты представляют собой оптически активные соединения [52]. И зачастую только один из энантиомеров обладает необходимой активностью, в то время как другой, в лучшем случае, обладает меньшей активностью или совсем ее не обладает, а в худшем случае, может проявлять нежелательную активность и приводить, например, к побочным эффектам действия лекарственного препарата [53]. Оптически активные эфиры гидроксикарбоновых кислот привлекают внимание как перспективные хиральные мономеры для получения биоразлагаемых полимеров, характеристики которых, такие как кристалличность, температура плавления, растворимость, существенно превосходят аналогичные характеристики соответствующих полимеров, полученных на основе рацемата [26], что, в свою очередь, повышает спрос на оптически активные эфиры гидроксикислот [54, 55]. Одна из наиболее сложных проблем в асимметрическом катализе - иммобилизация хиральных модификаторов на поверхностях, так как такая модификация может менять конформацию хирального соединения, что наиболее существенно для энантиоселективных процессов [56-61].

Нами были изучены каталитические возможности Pt-содержащих наночастиц, стабилизированных в СПС (№6-9, таблица 1) в модельной реакции энантиоселективного гидрирования этилпирувата в R-этиллактат (рис. 8) [35].

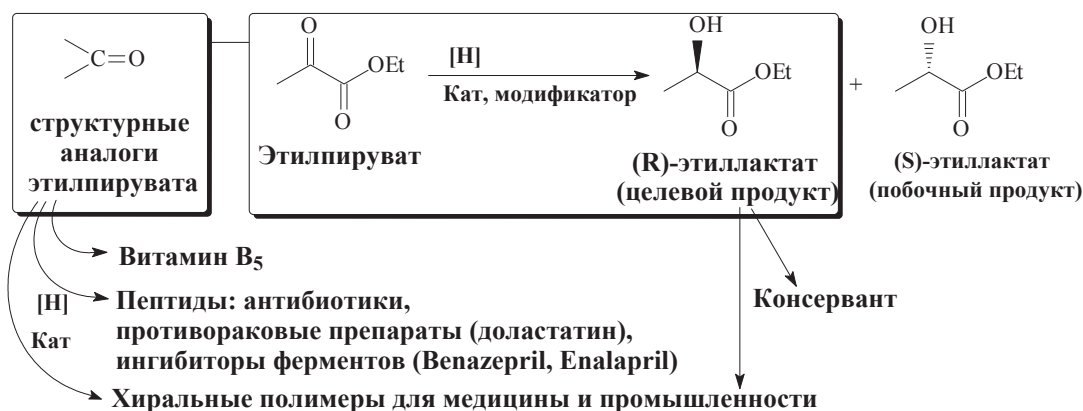


Рисунок 8 - Схема энантиоселективного гидрирования этилпирувата R-этиллактат.

Для наноразмерных платиносодержащих систем были определены оптимальные условия энантиоселективного гидрирования этилпирувата, а именно: концентрация исходного субстрата, содержание катализатора, растворитель, время проведения процесса, температура, pH, наличие модификатора и способ модификации [35]. Результаты процесса оценивались по энантиомерному избытку продукта при 100% конверсии этилпирувата (рисунок 9).

Из представленных данных видно, что при использовании восстановленных катализаторов (СПС-Pt (6% Pt)-1 и СПС-Pt (6% Pt)-2) энантиомерный избыток повышается, по сравнению с предварительно невосстановленным катализатором (СПС-Pt (6% Pt)). Предварительная модификация катализатора R(-)-цинхонидином (СПС-Pt (6% Pt)-3) позволила удалить модификатор из реакционной смеси и достичь максимальной энантиоселективности процесса (75%). Изучение стабильности катализатора СПС-Pt (6% Pt)-3 в повторных циклах гидрирования этилпирувата показало, что *ee*% процесса остается практически постоянной, а приведенная скорость незначительно снижается от цикла к циклу, тогда как активность каталитической системы, используемой в промышленности - Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Engelhard E 4759) с применением того же модификатора снижается к 5 циклу в 4 раза [35].

Полученные данные подтверждают перспективность использования наноразмерных катализаторов в энантиоселективных процессах промышленного масштаба.

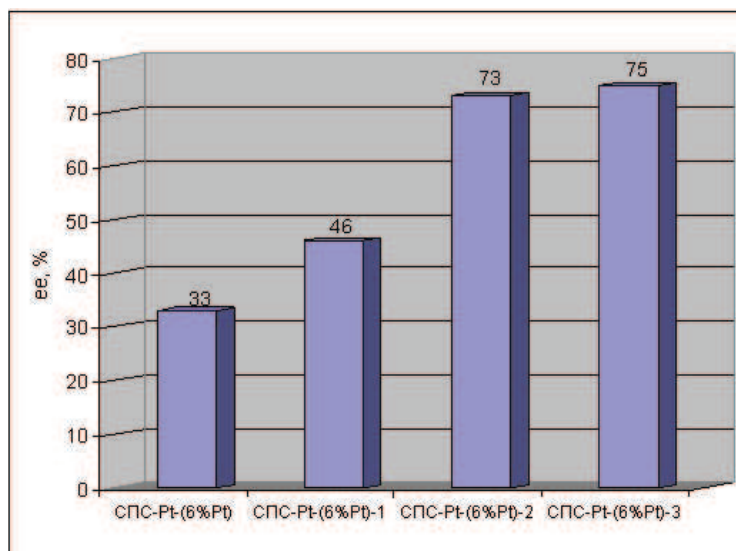


Рисунок 9 - Энантиомерный избыток в процессе гидрирования этилпирувата (при 100%-ной конверсии).

### Заключение

Как видно из представленных данных, формирование моно- (Pt, Ru, Pd), би- (Pt-Pd, Pt-Ru, Pd-Ru) и триметаллических (Pt-Pd-Ru) наночастиц в порах СПС позволяет получить активные, стабильные и селективные нанокатализаторы для ряда важнейших процессов, использующихся в синтезе витаминов, пищевых добавок и лекарственных веществ. Результаты физико-химического анализа методами РФА, РФЭС, ПЭМ и низкотемпературной адсорбцией азота показали, что размер образующихся металлосодержащих наночастиц зависит: 1) от пористой структуры полимерной матрицы, которая осуществляет контроль над ростом частиц; 2) от природы исходного прекурсора металла, который может проявлять различное сродство к полимерной матрице; 3) от условий синтеза наночастиц. Для наночастиц на основе Pt и Ru или их смесей, средний размер металлосодержащих наночастиц составил 1-2 нм, тогда как наночастицы Pd имеют размеры до 35,6 нм, что объясняется плохой совместимостью полярного  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  с СПС. При этом во всех случаях, за исключением палладия, наночастицы имеют смешанную природу. Изучение каталитических свойств наночастиц благородных металлов показало перспективность применения этих систем в реакциях селективного окисления моносахаридов (L-сорбозы и D-глюкозы), гидрирования ацетиленовых спиртов  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{20}$  и энантиоселективного гидрирования кетонов в синтезе полупродуктов витаминов С, А, Е и К и лекарственных веществ. Использование наноразмерных катализаторов в промышленном масштабе позволит сократить количество стадий производства, увеличить выход продукта и улучшить экологическую безопасность существующих производств.

*Работа выполнена при поддержке грантов: Программа фундаментальных исследований ОХМН РАН - «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе»: Энантиоселективный катализ нанокompозитами платиновой группы.*

*Программа фундаментальных исследований ОХМН РАН - «Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов»: Прямое каталитическое окисление L-сорбозы на современных высокоэффективных наноразмерных платиновых катализаторах.*



### Литература

1. Fendler J.H. Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications, Wiley-VCH, New-York, 1998.
2. Wieckowski A., Savinova E.R., Vayenas C.G. Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces, Inc., New York, N. Y., 2003.
3. Schmid G. Nanoparticles: From Theory to Application, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2004.
4. Somorjai G.A., Contreras A.M., Montano M., Rioux R.M. Proc. Nat. Acad. Sci. 2006, V.103, P.10577-10583.
5. Astruc D., Lu F., Aranzaes J.R. Angew. Chem. Int. Ed. 2005, V.44, P.7852-7872.
6. Mueller C., Nijkamp M.G., Vogt D. European Journal of Inorganic Chemistry 2005, V.20, P.4011-4021.
7. Bronstein L.M. in: H.S. Nalwa (Ed.), Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, APS, Stevenson Ranch, CA, 2004.- P.193-206.
8. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа, Мир, Москва, 1984.
9. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе, Москва, 2006.
10. Сергеев Г.Б. Нанохимия, КДУ, Москва, 2007.
11. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. Успехи химии 2004. Т.73. -С.542-558.
12. Bronstein L.M., Matveeva V.G., Sulman E.M. Nanoparticulate Catalysts Based on Nanostructured Polymers in Nanoparticles and Catalysis, Ed. D. Astruc, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
13. Haidar R., Beyer A., K.-H. Reichert K.-H., Schomaecker R, Catalysis Letters 2004. - V.95. - P.67.
14. Groeschel L., Haidar R., Beyer A., Coelfen H., B. Frank B., R. Schomaecker R. Industrial & Engineering Chemistry Research 2005. - V.44. - P.9064.
15. Liu Z., Wang X, Wu H., Li C. J. Colloid Interface Sci. 2005.- V.87. - P.604.
16. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1980, V.1, P.1399.
17. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. React. Polym. 1990. - V.13. - P.27.
18. Пастухов А.В. «Физико-химические свойства и структурная подвижность сверхсшитых полистиролов», автореферат диссертации на соискание ученой степени д. х. н., ИНЭОС РАН, Москва, 2009.
19. 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. - V.11.- P. 3210-3215.
20. Sidorov S., Volkov I., Davankov V., Tsyurupa M., Valetsky P., Bronstein L., Karlinsey R., Zwanziger J., Matveeva V., Sulman E., Lakina N., Wilder E., Spontak R. J. Am. Chem. Soc. 2001. - V.123. - P.10502-10510.
21. Bronstein L.M., Chernyshov D.M., Volkov I.O., Ezernitskaya M.G., Valetsky P.M., Matveeva V.G., Sulman E.M. J. Catal. 2000. - V.19 - P.302-314.
22. Bronstein L., Goerigk G., Kostylev M., Pink M., Khotina I.A., Valetsky P.M., Matveeva V.G., Sulman E.M., Sulman M.G., Bykov A.V., Lakina N.V. R.J. Spontak, J. Phys. Chem. B 2004.- V.108.- P.18234-18242.
23. Mallat T., Baiker A. Chem. Rev. 2004. - V.104.- P.3037-3058.
24. Крылов О.В. Гетерогенный катализ, "Академкнига", Москва, 2004.
25. Bonrath W., Eggersdorfer M., Netscher T. Catalysis Today 2007. - V.121.- P.45 - 57.
26. Клабуновский Е.И. Успехи химии 1996. - Т.65. - С.350.
27. Kagan H.B., Dang T.-P. J. Am. Chem. Soc. 1972. - V.94- №18- P. 6429.
28. Noyori, R. Stereocontrolled Organic Synthesis. ed., Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1994.
29. Karski, S., Paryjczak T., I. Witonska I. Kinetics and Catalysis 2003. - V.44 - P. 618-622.
30. Broennimann C., Bodnar Z., Aeschimann R., T. Mallat T., A. Baiker A. J. Catal. 1996. -V.16. - P.720.
31. Besson M., Gallezot P. Catal. Today 2003, V.81, P.547.
32. Beamish F.E. The analytical chemistry of the noble metals, Oxford, London., Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Frankfurt, 1966.
33. Doluda V.Y., Sulman E.M., Sulman M.G., Lakina N.V., Sidorov A.I., Valetsky P.M., Bronstein L.M. Chemical Engineering Journal 2007.- V.134. - P. 256-261.
34. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов, "Наука", Москва, 1972.
35. Bykov A., Matveeva V., Sulman M., Valetskiy P., Tkachenko O., Kustov L., Bronstein L., Sulman E. Catalysis Today 2009. - V.140. - P. 64-69.
36. Noyori R. Angew.Chem. 2002.- V.114.- P.2108.
37. Клабуновский Е.И. Катализ в промышленности. 2005. -№2. - С.3.
38. Foelske A., Barbieri O., Hahn M., Kötzt R. Electrochemical and Solid-State Letters 2006. - V.9.- P. 268-272.
39. Шнайндман Л.О. Производство витаминов. Пищевая промышленность, Москва, 1973.
40. Березовский В.М. Химия витаминов., Пищевая промышленность, Москва, 1973.
41. Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Сульман М.Г. Катализ в промышленности. 2002. - №5. - С.50.
42. Девис М., Остин Д., Патридж Д. Витамин С. Химия и биохимия., Мир, Москва, 1999.

43. Кочетков Н.К., Бочко А.Ф., Дмитриев Б.А., Усо А.И., Чижов О.С., Шибаев В.Н. Химия углеводов, Химия, Москва, 1967.
44. Brönnimann C., Bodnar Z., Hug P., Mallat T., Baiker A. J.Catal. 1994, V.150, P.199.
45. Comotti, M., Della Pina C., Falletta E., Rossi M., J.Catal. - 2006. - V.244. - P.122-125.
46. Голодец И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ, Наукова думка, Киев, 1978.
47. Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S., Marceau E., Kustov L., Tkachenko O., Bykov A., Matveeva V., Sulman M., Lakina N. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2007.- V.278. - P.112-119.
48. Mercier C., Chabardes P. Pure & Appl. Chem. 1994. - V.66. - P.1509 – 1518.
49. Пак А.М., Сокольский Д.В. Селективное гидрирование непредельных оксосоединений, Наука, Алма-Ата, 1983.
50. Semagina N., Joannet E., Parra S., Sulman E., Renken A., Kiwi-Minske L. Appl. Catal. A: General 2005. - V.280.- P.141-147.
51. Sulman E.M. Rus. Chem. Rev. 1994.- №63. -P.923-936.
52. Stinson S.C. Chem. & Eng. News 2000. V.78. - P.55.
53. Patrik G.L. An Introduction to Medicinal Chemistry, Oxford University Press, 1995.
54. Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология 2006. Т.49. - С.121-123.
55. Оои Т., Ицука Э., Онари С., под ред. Ю. Иманиси. Биополимеры., Москва, Мир, 1988.
56. Murzin D.Y., Toukoniitty E., Reaction Kinetics and Catalysis Letters 2007.- V.90. -P.19-25.
57. Nieminen V., Taskinen A., Hotokka M., Murzin D.Y. Journal of Catalysis 2007.-V.245.- P.228-236.
58. Nieminen V., Taskinen A., Toukoniitty E., Hotokk M., Murzin D.Y. Journal of Catalysis 2006. V.23. -P.131-142.
59. Toukoniitty E., Franceschini S., Vaccari A., Murzin D.Y. Applied Catalysis A. General 2006.- V.300.- P.147-154.
60. Busygin I., Toukoniitty E., Sillanpää R., Murzin D.Y., Leino R. J. Organic Chemistry 2005. - P.2811-2821.
61. Murzin D.Y., Mäki-Arvela P., Toukoniitty E., Salmi T. Catalysis Reviews, Science and Engineering 2005.- V.47.- P.175-256.

## **НӘЗІК ОРГАНИКАЛЫҚ СИНТЕЗДЕГІ НАНОӨЛШЕМДІ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ**

Э. М.Сульман , П. М.Валецкий, М. Г.Сульман, Л. М. Бронштейн, А. И.Сидоров,  
В. Г.Матвеева

Мақалада жоғары тігілген полистиролдың полимерлі матрицасының кеуектеріндегі моно- (Pt, Ru, Pd), би- (Pt-Pd, Pt-Ru, Pd-Ru) және үшметалды (Pt-Pd-Ru) нанобөлшектердің синтезі, олардың құрылысы және каталитикалық қасиеттері талқыланады. Физика-химиялық зерттеу нәтижелері көрсеткендей, металл құрамды нанобөлшектердің түзілуі полимерлі матрицаның кеуекті құрылымына, бастапқы металл прекурсор табиғатына және синтез жағдайларына тәуелді болады. Металдардың нанобөлшектер құрамында әр түрлі валентті жағдайларына қарамастан, барлық металл түрлері үшін (палладийден басқа) металл құрамды нанобөлшектердің орташа өлшемі 1-2 нм-ге тең болды. Жоғары тігілген полистирол матрицасында тұрақталған асыл металды нанобөлшектердің каталитикалық қасиеттерін зерттеу осы жүйелерді витаминдер мен дәрілік заттардың жартылай өнімдерінің синтезіндегі аралық сатылар болып келетін таңдамалы тотықтыру, гидрлеу және энантиотаңдамалы гидрлеу реакцияларында қолдану мүмкіндігін көрсетті. Наноөлшемді катализаторларды өндірістік ауқымда қолдану өндірістік сатыларды азайтуға, өнім шығымын жоғарлатуға және өндірістің экологиялық қауіпсіздігінің сапасын жоғарлатуға мүмкіндік береді.

## **NANOSIZED CATALYSTS IN THIN ORGANIC SYNTHESIS**

E.M.Sulman, P.M.Valetsy, M.G.Sulman, L.M.Bronstein, A.I.Sidorov, V.G.Matveeva

A review considers the synthesis of mono-(Pt, Ru, Pd), bi-(Pt-Pd, Pt-Ru, Pd-Ru), and trimetal (Pt-Pd-Ru) nanoparticles in the pores of the polymer matrix of hypercrosslinked polystyrene (HPS), their structure and catalytic properties. Physico-chemical studies have shown that the formation of metal nanoparticles depends on properties of the porous structure of the polymer matrix, the nature of the initial precursor of the metal and on the synthesis conditions. The average size of metal nanoparticles are usually amounted to 1-2 nm for all types of metals (except Pd), although these metals have different valence states in the nanoparticles. The study of the catalytic properties of noble metal nanoparticles stabilized in matrix of HPS showed promising applications of these systems in the reactions of selective oxidation, hydrogenation and enantioselective hydrogenation, which are intermediate stages in the synthesis of semiproducts of vitamins and medicines. The use of nanoscale catalysts in industrial scale will reduce the manufacturing stages, will increase the yield and will improve the environmental safety of the existing industrial facilities.