

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

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

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

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

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

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

\*parenago@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 01.12.2019 г. Прошла рецензирование 15.12.2019 г.

Принята к публикации 15.12.2019 г.

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

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

## ВВЕДЕНИЕ

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

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

---

---