

ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ РУТЕНИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ

Л.Ж. Никошвили, инженер, В.Ю. Долуда, старший преподаватель,

Э.М. Сульман, профессор

кафедра Биотехнологии и химии

ГОУ ВПО Тверской государственный технический университет, Тверь

e-mail: alexsim@ineos.ac.ru

Исследованы физико-химические и каталитические свойства Ru – содержащих наночастиц диаметром 1.2 нм, стабилизированных в матрице сверхсшитого полистирола. Полученные нанокompозиты проявляют высокую стабильность, активность и селективность (до 99.8% при 99.5%-ной конверсии) в реакции окисления D-глюкозы.

Ключевые слова: сверхсшитый полистирол, рутений, жидкофазное каталитическое окисление, D-глюкоза, D-глюконовая кислота.

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы металлов и их соединений обладают свойствами, отличными от свойств объемных материалов [1]. Отклонение поверхностных и межфазных свойств от свойств в объеме может приводить к неожиданным поверхностным эффектам, включающим каталитическую активность [2, 3]. Однако наноразмерные частицы нестабильны и стремятся к агрегации.

Предотвратить подобное явление можно посредством электростатической и/или стерической стабилизации. В настоящее время широкое применение в качестве стабилизаторов наночастиц благородных металлов находят сверхсшитые полимерные матрицы, обладающие большой внутренней поверхностью (обычно около 1000 м²/г) и способные контролировать процессы нуклеации и роста частиц за счет наличия наноразмерных пустот высокой степени монодисперсности [4–6].

В настоящей работе показана возможность использования сверхсшитого полистирола (СПС) для получения активных, селективных и стабильных рутениевых катализаторов процесса окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты. Эта реакция имеет не только важное научное, но и прикладное значение, поскольку объем производства лекарственного препарата D-глюконата кальция составляет 60 тыс. тонн/год [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рутенийсодержащие нанокompозиты на основе СПС (MN-270-3861, Purolite Ltd) синтезировали путем импрегнации СПС гидроксотрихлоридом рутения Ru(OH)Cl₃, ТУ-6-09-1599-72, квалификации «ч», с последующим кипячением в растворе NaOH и обработкой

пероксидом водорода. Полученные образцы содержали 0.05, 0.74 и 2.71 масс.% Ru.

Исследования синтезированных образцов проводили методами: рентгенофлуоресцентного анализа – РФА (СПЕКТРОСКАН МАКС); рентгенофотозлектронной спектроскопии – РФЭС (ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН с анализатором энергий PNOIBOS 100, SPECS); низкотемпературной сорбции азота (BECKMAN COULTER™ SA 3100™); просвечивающей электронной микроскопии – ПЭМ (JEOL 100 CXII UHR, предоставленный Laboratoire de Réactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie, Париж, Франция); инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбции CO – DRIFT (NICOLET «Protégé» 460, предоставленный Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского); EXAFS и XANES (EXAFS станция X1 лаборатории HASYLAB в центре синхротронного излучения DESY, Гамбург, Германия).

Каталитическую активность изучали в термостатируемом стеклянном реакторе, оснащенном обратным холодильником, штуцером для подвода кислорода из баллона, ротаметром, магнитной мешалкой и автоматическим дозатором для поддержания постоянной pH добавлением NaHCO₃. В ходе реакции отбирали 5 – 6 проб катализата для анализа методом ВЭЖХ (Waters 410).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование катализаторов методом низкотемпературной сорбции азота показало, что нами получены микро-мезопористые рутенийсодержащие материалы на основе СПС с максимумом распределения пор по размерам около 3–5 нм, причем все они обладают сходными характеристиками. Необхо-

димо отметить, что увеличение содержания рутения в композите от 0.05 до 2.71% сопровождается некоторым снижением объема мезопор диаметром 3–5 нм.

Обнаружено, что увеличение содержания рутения приводит к усилению искажения петли гистерезиса (рис. 1). Это обычно характерно для взаимосвязанных пор в случае, когда имеет место блокирование части

каналов, связывающих внутренние поры с внешней поверхностью гранулы образца, приводящее к затруднению испарения капиллярного конденсата [8].

Таким образом, увеличение количества вносимого прекурсора приводит к блокированию части пор, расположенных на внешней поверхности твердой полимерной матрицы СПС.

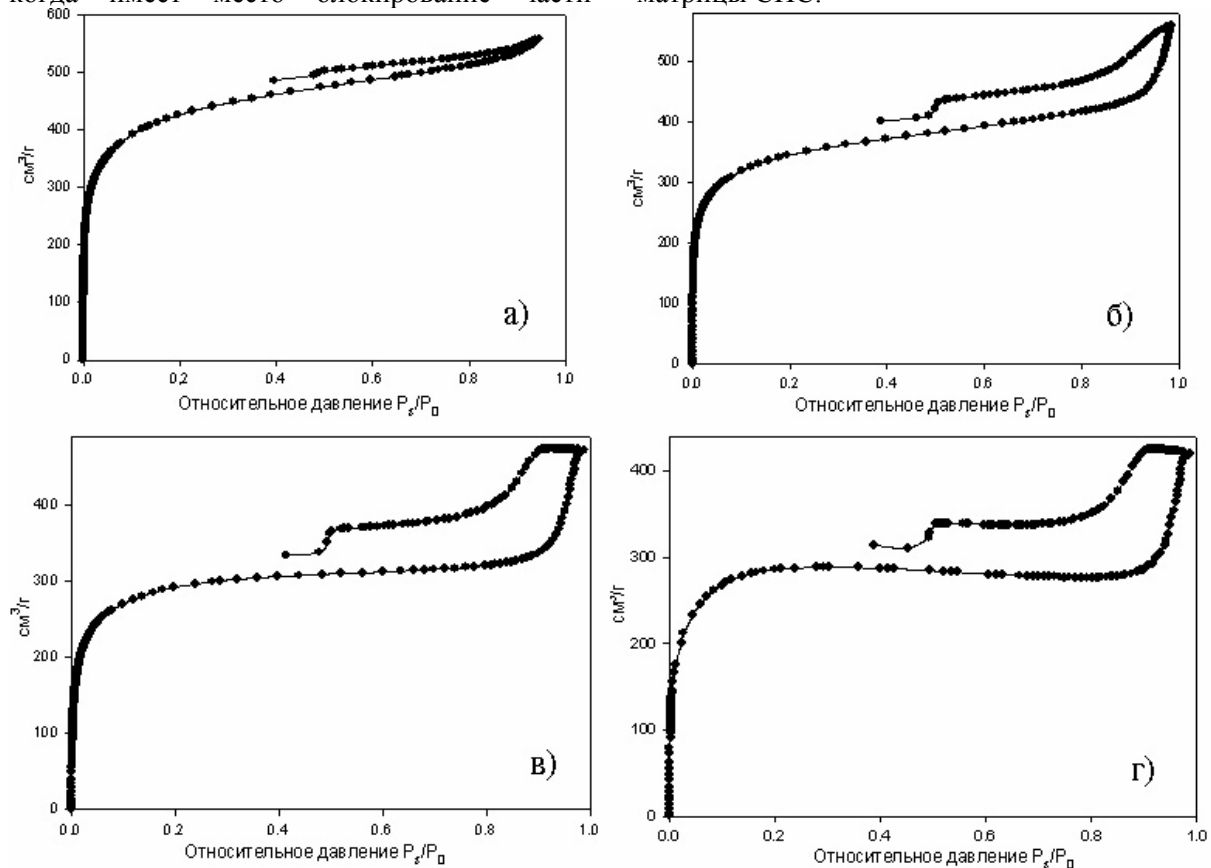


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции: СПС (а); СПС-Ru-0.05% (б); СПС-Ru-0.74% (в); СПС-Ru-2.71% (г).

ПЭМ показала, что средний размер кластеров диоксида рутения для всех образцов составляет 1.1–1.3 нм. Однако указанные частицы распределены в матрице СПС неравномерно: наблюдается формирование большего числа наночастиц ближе к поверхности гранул полимера, что, вероятно, связано с некоторым затруднением диффузии относительно гидрофильного прекурсора внутрь СПС (рис. 2). Полученные результаты согласуются с данными по определению удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной сорбции азота.

По данным РФЭС проведено моделирование 3р-подуровня Ru и установлено, что рутений на поверхности всех образцов находится в основном в форме каталитически активного оксида Ru(II) с разной степенью гидратации.

Исследование методом DRIFT CO пока-

зало наличие смешанной валентной структуры Ru-содержащих наночастиц. На рис. 3 представлены ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные в процессе адсорбции–десорбции CO при комнатной температуре. В приведенном спектре образца СПС-Ru-0.74% наблюдается наиболее интенсивная полоса CO при 2062 см^{-1} и две менее интенсивные при 2002 и 2147 см^{-1} . Первые две полосы принадлежат валентным колебаниям молекул CO, адсорбированным в линейной форме на катионах Ru^{2+} , а последняя – ионам Ru в более высокой степени окисления. При десорбции CO в вакууме при комнатной температуре в спектре сохраняется лишь одна полоса, соответствующая CO, адсорбированному в линейной форме на Ru^0 . В спектре образца СПС-Ru-2.71% наблюдаются две интенсивные полосы CO при 2002 и 2053 см^{-1} , соответствующие Ru^{2+} .

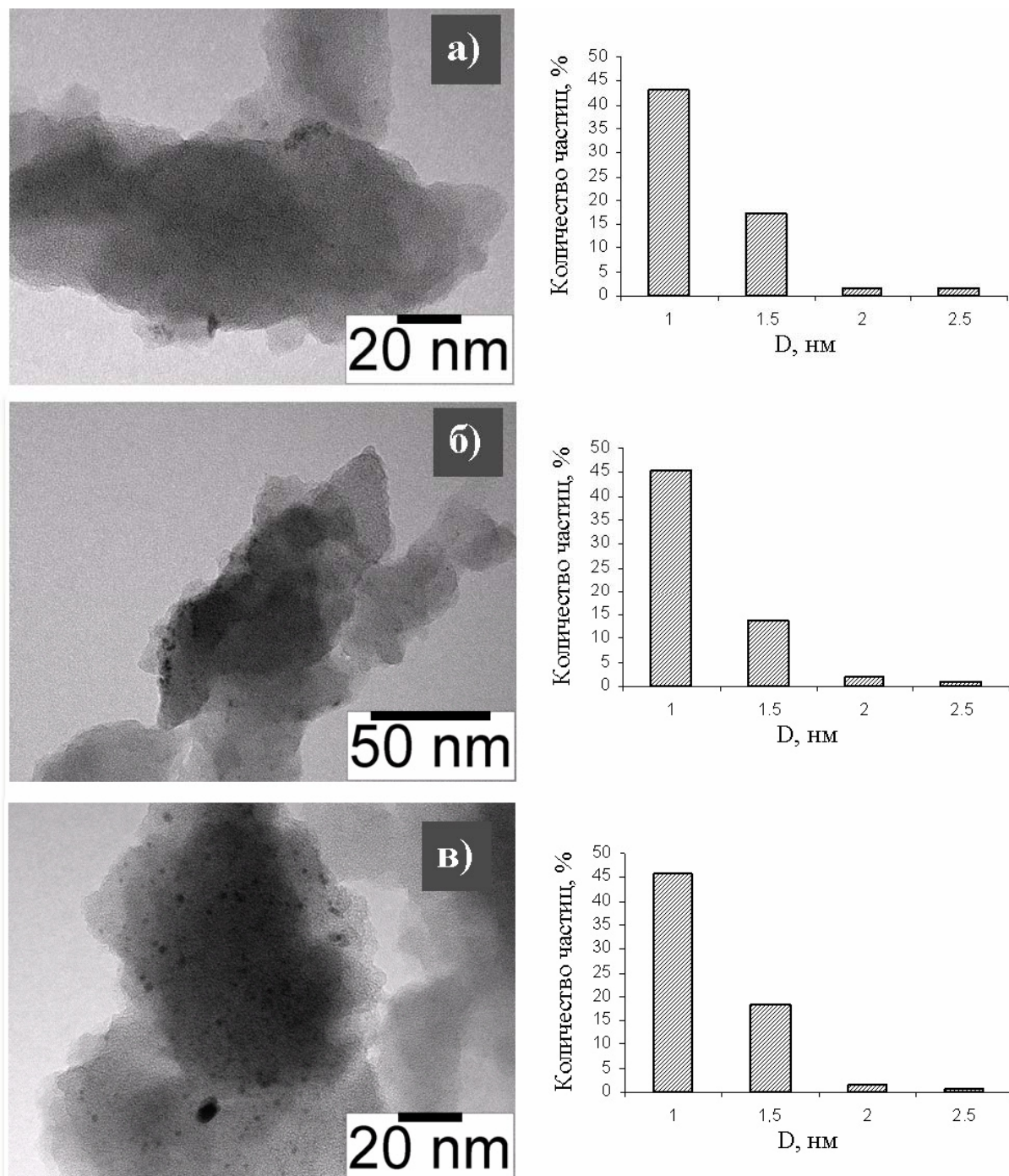


Рис. 2. Микрофотографии образцов и гистограммы распределения наночастиц композита по размерам: а) СПС-Ru-2.71%; б) СПС-Ru-0.74%; в) СПС-Ru-0.05%.

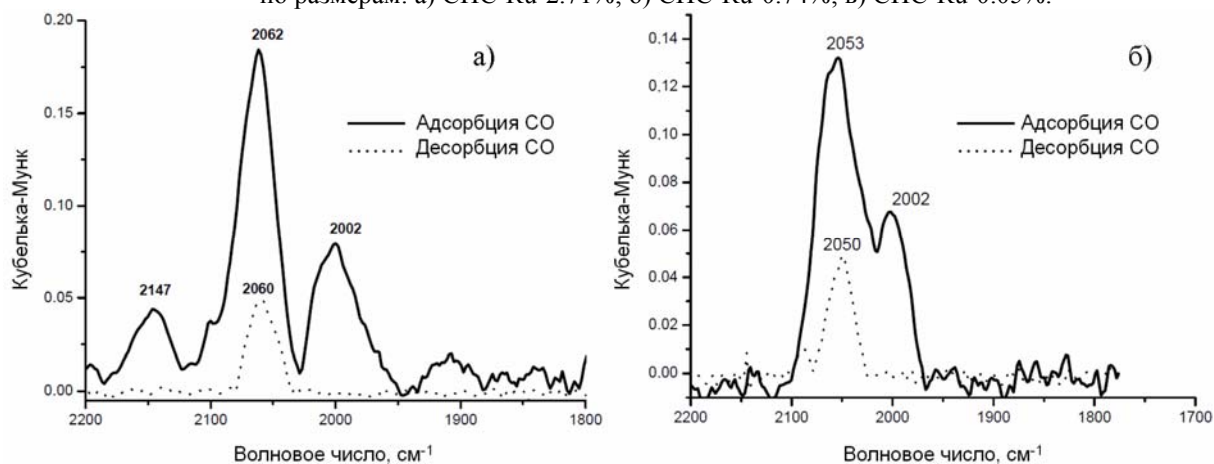


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения СО: а) СПС-Ru-0.74%; б) СПС-Ru-2.71%.

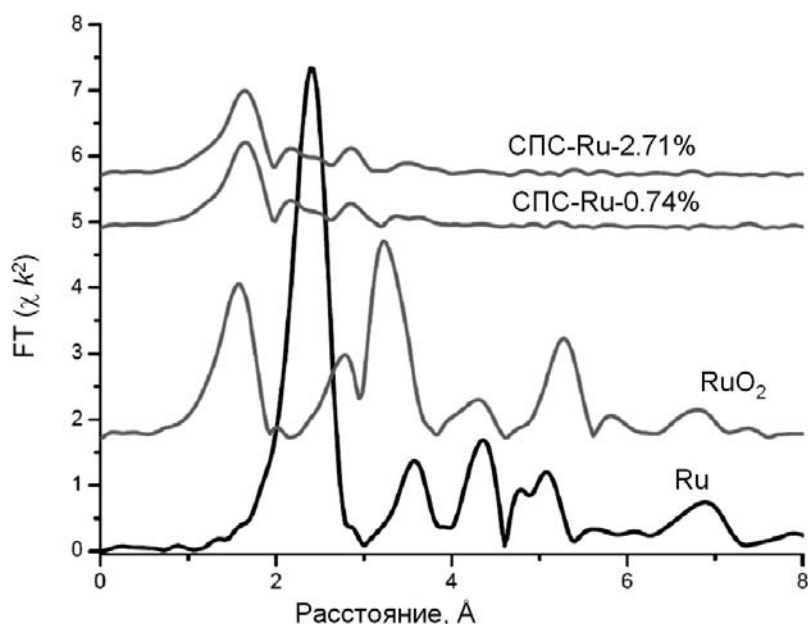


Рис. 4. Фурье-преобразование Ru K EXAFS спектров нанокомпозитов СПС-Ru и стандартных соединений рутения.

Изучение протяженной тонкой структуры (EXAFS) и ближней тонкой структуры (XANES) рентгеновского поглощения свидетельствует о том, что центры наночастиц в системах СПС-Ru-2.71% и СПС-Ru-0.74% в основном являются ионами Ru(IV).

На рис. 4 представлены Фурье-преобразования осциллирующей части Ru K EXAFS спектров образцов СПС-Ru-2.71% и СПС-Ru-0.74%, полученных после однократного использования в модельной реакции окисления, и эталонов рутения.

В спектре металлического рутения первый пик соответствуют первой и второй координационным сферам, содержащим по 6 атомов Ru на реальном расстоянии 2.649 и 2.704 Å от центрального атома Ru. В спектре RuO₂ первый пик соответствует первой и второй координационным сферам, содержащим 2 и 4 атома O на реальном расстоянии 1.913 и 2.011 Å от центрального атома Ru. Второй пик в спектре оксида рутения(II) соответствует третьей и четвертой координационным сферам, содержащим 2 и 4 атомов рутения на расстоянии 3.110 и 3.287 Å.

В спектрах нанокомпозитов преобладает

первый пик на нескорректированном по фазе и амплитуде расстоянии около 1.5 Å. Кроме того, в спектрах обоих образцов на нескорректированном расстоянии около 2.0 Å наблюдается пик, имеющий плечо на расстоянии около 2.5 Å, что может свидетельствовать о присутствии других атомов рутения вблизи центрального атома рутения, т.е., вероятно, можно говорить о вкладе в спектр сигнала от небольшой доли металлических частиц. Поскольку интенсивность этих пиков незначительна, металлические кластеры, по всей видимости, имеют очень маленький размер.

Таким образом, на основании спектров образцов СПС-Ru-0.74% и СПС-Ru-2.71% была предложена модель нанокластеров ядро-оболочка – оксид рутения(II); центр – в основном Ru(IV) и небольшие вкрапления Ru⁰.

В ходе каталитического тестирования синтезированных нанокомпозитов в реакции окисления D-глюкозы (ГЛ) установлено, что наибольшей селективности при достаточно высокой активности позволяет достичь система СПС-Ru-0.74% (табл. 1).

Таблица 1. Результаты тестирования каталитической активности систем СПС–Ru.

Образец	TOF* · 10 ³ , моль ГЛ/(моль Ru·с)	Селективность (конверсия), %
СПС-Ru-2.71%	4.0	99.0 (97.4)
СПС-Ru-0.74%	4.1	99.8 (99.5)
СПС-Ru-0.05%	3.3	98.3 (79.5)

*TOF (turnover frequency) = $\frac{C_{\text{ГЛ}} \cdot \alpha}{C_{\text{Ru}} \cdot \tau \cdot 100}$, где α – конверсия, %; τ – время опыта, с.

В результате кинетических исследований, проведенных для образца СПС-Ru-0.74%, определены оптимальные условия протекания реакции: $t = 60^{\circ}\text{C}$, pH 6.5, отношение концентрации глюкозы к концентрации рутения 37.4 моль/моль. Рассчитана кажущаяся энергия активации, которая составила 40 кДж/моль.

Важно подчеркнуть, что для данной реакции наиболее часто используется катализатор Bi-Pd/C (5% Pd, Bi/Pd = 0.1), который, хотя и обладает высокой (99.3%) селективностью [9], однако, содержание благородного металла в нем достаточно высоко. Кроме того, металл-модификатор (Bi) более чувствителен к выщелачиванию в ходе реакции, чем Pd, поэтому увеличение содержания Bi ухудшает качество целевого продукта, хотя и способствует повышению селективности до 100%. В свою очередь, использование угля в качестве носителя

ухудшает механические свойства каталитической системы.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показано, что полимерная матрица СПС может служить реактором для формирования рутенийсодержащих наночастиц высокой степени монодисперсности. Физико-химические исследования полученных нанокомпозитов позволили выявить значительное влияние химической природы прекурсора активного металла на морфологию синтезируемой каталитической системы. Обнаружено, что нанокатализаторы на основе СПС обладают высокой стабильностью, активностью, селективностью в реакции жидкофазного окисления *D*-глюкозы до *D*-глюконовой кислоты, получаемой в виде натриевой соли. Синтезированные каталитические системы не нуждаются в использовании дополнительных модификаторов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Minelli, C. Bottom-up approaches for organizing nanoparticles with polymers : Diss. Doctor of Chem. Sciences: ETH № 3092 / Caterina Minelli. Lausanne, EPFL, 2004. –159 p.
2. The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies: Report of Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks / D. Williams, J. Bridges, W. De Jong, T. Jung, K. Rydzynski, M. Amman, H. Autrup, F. Cassee, K. Donaldson, E. Fattal, C. Janssen, J.-P. Marty, 2006. – 79 p.
3. Schwerdtfeger, P. Gold goes nano - From small clusters to low-dimensional assemblies / P. Schwerdtfeger // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42. – P. 1892–1895.
4. Sulman, E. Polymer stabilized Pd and Pt nanoparticles: Structure and catalytic properties / E. Sulman [et al.] // *Nanocatalysis* (Ed: D.Yu. Murzin). – Research signpost, Kerala, India, 2006. – P. 51–98.
5. Bronstein, L. M. Nanoparticulate catalysts based on nanostructured polymers / L. M. Bronstein, V. G. Matveeva, E. M. Sulman // *Nanoparticles and Catalysis* (Ed.: D. Astruc). – Wiley-VCH GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2007. – P. 93–127.
6. Structure and catalytic properties of Pt-modified hyper-cross-linked polystyrene exhibiting hierarchical porosity / L. Bronstein [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 18234–18242.
7. Is the biochemical route always advantageous? The case of glucose oxidation / M. Comotti, C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi // *J. Catal.* – 2006. – Vol. 244, № 1. – P. 122–125.
8. Grosman, A. Capillary condensation in porous materials. Hysteresis and interaction mechanism without pore blocking/percolation process / A. Grosman, C. Ortega // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24, № 8. – P. 3977–3986.
9. Catalytic oxidation of glucose on bismuth-promoted palladium catalysts / M. Besson [et al.] // *J. Catal.* – 1995. – Vol. 152. – P. 116–121.