

## Получение и каталитические свойства Pd-содержащих металл-органических каркасных структур на основе оксо-центрированных комплексов циркония (IV)

Андреева Анастасия Вячеславовна, Баймуратова Р.К., Джардималиева Г.И.

Гидрирование - широко используемая реакция в процессах нефтепереработки и промышленного органического синтеза. Так, например, в присутствии катализаторов Pd/C проводится около 75 % промышленных процессов гидрогенизации. Проблемы отравления палладиевых катализаторов при низких температурах гидрирования, снижение со временем каталитической активности и/или селективности являются насущными в практике промышленных каталитических процессов и приводят к колоссальным затратам времени и средств на замену катализатора и остановку технологического процесса. Перспективным решением этих проблем является использование каталитических систем на основе объектов совершенно нового типа в области химии и материаловедения - металл-органических координационных полимеров (МОКП). Их несомненным преимуществом перед другими типами пористых материалов является возможность целенаправленного построения топологии сетки путем варьирования природы структурообразующего элемента (тип металла и его хелатное окружение) и органического мостикового лиганда (длины и дентантности), а также возможность иерархического объединения нескольких металл-органических каркасов в одну структуру. К тому же, при комбинировании 2-х и более металлов в одной структуре появляется дополнительная возможность тонкого управления физико-химическими и функциональными свойствами.

Данная работа направлена на разработку методов синтеза каталитических систем гидрирования на основе нового типа пористых материалов, способных эффективно работать в мягких условиях. Были исследованы устойчивость структуры координационных полимеров и состав активных центров, а также проведена оценка конкурентоспособности полученных гетерогенных катализаторов на основе МОКП путем сравнения с известными промышленными аналогами (Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В качестве носителя-стабилизатора наночастиц Pd были выбраны металл-органические каркасы на основе полиядерных комплексов циркония, обладающих химической, механической и термической стабильностью.

В работе предложена концепция низкотемпературного получения мезопористых металл-органических каркасов с использованием полиядерного комплекса Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>12</sub>. Оценено влияние типа лиганда (1,4-бензолдикарбоновой (ТФК), 2-амино-1,4-бензолдикарбоновой (ТФК-NH<sub>2</sub>) и 2,6-нафталиндикарбоновой кислот (НДКК)) на физико-химические свойства получаемых катализаторов. Все полученные координационные полимеры были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, РФА, ТГА и элементного анализа. Пористость оценивалась статическим объеметрическим методом по низкотемпературной адсорбции азота. Морфология поверхности и распределение наночастиц Pd охарактеризовано с использованием микрофотографий ПЭМ, с помощью которых было рассчитано, что наночастицы каталитически активного Pd распределены однородно по поверхности катализатора Pd/[Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(ТФК)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>, имеют сферическую форму и размер от 10 до 14 нм; в случае Pd/[Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(ТФК-NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>n</sub> размер частиц составляет от 2 до 10 нм, а Pd/[Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(НДКК)<sub>6</sub>]<sub>n</sub> - 5-9 нм.

В качестве модельной реакции для экспресс-определения активности катализаторов была выбрана реакция гидрирования циклогексена. Для оценки стабильности работы полученных катализаторов гидрирование проводилось циклично. Зависимости скорости гидрирования циклогексена от степени превращения H<sub>2</sub> были приведены к г-ат. Pd для разных типов катализаторов в сравнении с промышленным аналогом Pd/C. В результате показано, что мезопористые координационные полимеры Pd/[Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(ТФК)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>,

$\text{Pd}/[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HDKK})_6]_n$  демонстрируют начальные скорости гидрирования циклогексена, превышающие, а в случае  $\text{Pd}/[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6]_n$  – сопоставимые со скоростями гидрирования промышленного аналога  $\text{Pd}/\text{C}$ .

Была изучена способность катализаторов осуществлять селективное гидрирование фенилацетилена и аллилового спирта. Все исследуемые катализаторы показали высокую селективность гидрирования и стабильность действия. В частности, для образца  $\text{Pd}/[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК-NH}_2)_6]_n$  не наблюдалось снижения каталитической активности при проведении реакции до пяти циклов. Селективность по пропанолу рассматриваемых катализаторов составляла 72–78 % при 100 % конверсии аллилового спирта, селективность по стиrolу около 94% при конверсии фенилацетилена - 75–86 %. Селективность гидрирования фенилацетилена до стиrolа в смеси фенилацетилен/стиrol в мольном соотношении 3:2 составляла 89.5 % при конверсии 71.3% ФА.

Было оценено влияние условий проведения процесса (изменение концентрации линкера, полярности растворителя и температуры) на удельную поверхность получаемых координационных полимеров со структурой  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6]_n$ , поскольку существует возможность неполного замещения анионов уксусной кислоты поляидерного комплекса  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_{12}$  на поликислоты. Показано, что увеличение температуры приводит к снижению доли мезопор, а также к образованию побочных продуктов. Уменьшение объёмной концентрации лиганда при стехиометрическом соотношении прекурсоров позволяет получить координационный полимер ( $S_{\text{ВЕТ}} \approx 700 \text{ м}^2/\text{г}$ ) с 72 % долей мезопор в структуре, что представляет особый интерес для катализа.

Продемонстрировано, что  $\text{Pd}/[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ТФК})_6]_n$  способен селективно гидрировать п-нитрохлорбензол до п-хлоранилина (при 100 % конверсии селективность составляет ~80%) по сравнению с  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые требуют введения в систему ингибиторов, предотвращающих дегалогенирование.

Таким образом, была предложена методика получения новых высокопористых катализаторов гидрирования на основе металл-органических координационных полимеров. Показаны селективность и стабильность действия катализаторов в таких промышленно важных реакциях, как гидрирование фенилацетилена, аллилового спирта и п-нитрохлорбензола. Полученные системы при соответствующей дальнейшей модификации могут найти практическое применение в катализе.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 124013000757-0.

Статьи по теме доклада:

1. **Baimuratova, R.K.; Andreeva, A.V.**; Uflyand, I.E.; Shilov, G.V.; Bukharbayeva, F.U.; Zharmagambetova, A.K.; **Dzhardimalieva, G.I.** Synthesis and Catalytic Activity in the Hydrogenation Reaction of Palladium-Doped Metal-Organic Frameworks Based on Oxo-Centered Zirconium Complexes. *J. Compos. Sci.* 2022, 6, 299, doi:10.3390/jcs6100299
2. Shukla, A.K.; Verma, V.; Goriyan, P.; Rani, A.; Verma, A.; Singh, A.; Yadav, B.C.; **Baimuratova, R.K.; Andreeva, A.V.; Dzhardimalieva, G.I.** Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> Based Metal-Organic Frameworks for the Enhanced Chemiresistive Sensing of Ethanol. *J Inorg Organomet Polym* 2024, doi:10.1007/s10904-023-02986-1