

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.478

DOI 10.26456/vtchem2023.4.4

### **ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ В ПОРАХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НАФТАЛИНА, НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ**

**Е.С. Бахвалова, Н.А. Мавренкова, А.Д. Баржеев,  
Л.Ж. Никошвили**

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь*

В рамках данной работы были синтезированы палладий-содержащие катализаторы на основе пористых аморфных ароматических полимеров, полученных методом одностадийной сшивки нафталина и нафтола реакцией Фриделя-Крафтса. Показано, что в зависимости от количества сшивающего агента, а также наличия в составе полимера функциональных групп могут быть синтезированы наночастицы (НЧ) Pd различного диаметра (от 7.5 нм до 16.5 нм). На примере реакций кросс-сочетания Сузуки и Соногашира было обнаружено, что зависимость активности катализаторов от диаметра НЧ Pd проходит через максимум, соответствующий ~10 нм.

**Ключевые слова:** пористые ароматические полимеры, реакция Фриделя-Крафтса, безлигандные катализаторы, палладий, кросс-сочетание Сузуки, кросс-сочетание Соногашира

В последние десятилетия интерес к пористым органическим полимерам непрерывно возрастает [1, 2]. Пористые ароматические полимеры отличаются простотой синтеза, низкой стоимостью и возможностью использования в качестве исходных материалов легкодоступных дешевых мономеров. Тап с соавт. [3] разработали способ получения микропористых полимеров с использованием диметилацетала формальдегида (метилала) в качестве сшивающего агента для конденсации таких соединений, как бензол или бифенил, жесткими метиленовыми мостиками с помощью реакции Фриделя-Крафтса в присутствии кислоты Льюиса. Было показано, что пористая структура и площадь поверхности получаемых полимеров регулируются путем изменения молярного отношения сшивающего агента к мономерам [3]. Другим известным мономером для синтеза полимеров является нафталин (НФ). По сравнению с другими мономерами (бензол, толуол, ксилол) НФ дает более высокий выход полимера в присутствии хлорида алюминия без растворителя в среде азота [4]. Также, известны способы получения микропористых полимеров на основе НФ, нафтола (НЛ) и

1-метилнафталина с помощью реакции Фриделя-Крафтса, реакции Шолля и сшивания растворителем [5].

Пористые ароматические полимеры обладают высокой химической и термической стабильностью, большой площадью поверхности, возможностью регулировать природу и концентрацию функциональных групп, что, в свою очередь, может быть использовано в катализе для иммобилизации комплексов и наночастиц (НЧ) металлов.

Среди реакций, катализируемых палладием, наибольшее распространение нашли реакции образования углерод-углеродных связей, являющиеся ключевым инструментом синтетической органической химии. Особый интерес представляют Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания Сузуки, Соногашира и Хека [6-11]. Известно, что протекание данных реакций осложняется различными процессами, такими как агрегация, диссоциация, вымывание Pd, что может способствовать изменению морфологии катализатора и, как следствие, снижению его активности и селективности. Это связано с особенностями каталитического цикла реакций кросс-сочетания, приводящего к непрерывному взаимопревращению различных форм палладия: соединений Pd(II), кластеров, а также НЧ Pd(0). Важно подчеркнуть, что, в отличие от реакции кросс-сочетания Сузуки, реакции Хека и Соногашира более чувствительны к присутствию лигандов, стабилизирующих активные формы палладия в растворе, а также осложняются тем, что помимо основного каталитического цикла требуют участия со-катализаторов [10, 11].

Традиционно реакции кросс-сочетания проводят в присутствии гомогенных комплексов палладия, но возможно применение и безлигандных каталитических систем. Существует большое разнообразие носителей для создания безлигандных катализаторов. Применение каталитических материалов на основе ароматических полимеров является перспективным, однако слабое взаимодействие между НЧ металлов и нефункционализированными носителями может приводить к вымыванию металла-катализатора и агрегации/спеканию НЧ в ходе реакции [12]. Таким образом, важно обеспечение механизмов взаимодействия каталитически активной фазы с функциональными группами носителя. Одним из способов получения функционализированных полимеров является применение в синтезе мономеров с функциональными группами. Другим подходом к функционализации ароматических полимеров является введение заместителей в фенильные кольца уже после получения готового полимера.

В рамках данной работы был осуществлен одностадийный синтез аморфных пористых ароматических полимеров на основе НФ и НЛ, а также НФ, дополнительно функционализированного SO<sub>3</sub>H-группами, которые использовались для создания Pd-содержащих катализаторов

кросс-сочетания Сузуки и Соногашира. Была исследована зависимость активности катализаторов от размеров НЧ палладия, сформированных в ходе предварительной обработки катализаторов водородом.

### Экспериментальная часть

Синтез полимеров проводился путем сшивки выбранного мономера метилалем согласно методике, описанной в работе [3]. В трехгорлую круглодонную колбу с магнитной мешалкой помещали 60 ммоль безводного  $\text{FeCl}_3$ , 20 мл 1,2-дихлорэтана и при перемешивании (300 об/мин) добавляли 20 ммоль мономера (НФ или НЛ). После этого при интенсивном перемешивании (1000 об/мин) медленно прикапывали 60-120 ммоль сшивающего агента (метилаля). Смесь выдерживали при  $45^\circ\text{C}$  (5 ч) и затем при  $80^\circ\text{C}$  (19 ч). Полученный полимер очищали от  $\text{FeCl}_3$  и 1,2-дихлорэтана экстракцией метанолом в течение 24 ч и сушили под вакуумом при  $40^\circ\text{C}$  (24 ч). Синтезированные полимеры (таблица 1) были охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции с использованием анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам Beckman Coulter SA 3100 и прибора подготовки образцов Beckman Coulter SA-PREP (Coulter Corporation, США). Было показано, что образцы полимеров обладают микро-мезопористой структурой, площадь поверхности, рассчитанная по модели БЭТ, варьируется от  $518 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $943 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Таблица 1

Образцы полимеров, полученных одностадийной сшивкой, и их пористость

Моно-мер	Количество метилаля, ммоль	$S_{\text{пов.}}$ (модель БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$
НФ	60	943	0.844	0.246
НФ	120	757	0.602	0.234
НЛ	60	518	0.371	0.191

Синтез Pd-содержащих катализаторов осуществлялся методом пропитки полимеров по влагоемкости. В типичном эксперименте 0.5 г полимера пропитывали 3 мл раствора прекурсора палладия ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) в тетрагидрофуране. Затем образцы сушили на воздухе при  $65^\circ\text{C}$ . Таким образом были получены образцы: 1%-Pd/НФ(60), 1%-Pd/НФ(120), 1%-Pd/НЛ(60). Содержание палладия было подтверждено методом рентгенфлуоресцентного анализа.

Все синтезированные каталитические системы были восстановлены водородом. Восстановление проводили в среде этанола при температуре  $0-5^\circ\text{C}$  с применением  $\text{NaBH}_4$  (0.1 моль/л) в качестве донора водорода. Восстановленные образцы (1%-Pd/НФ(60)-R, 1%-

Pd/НФ(120)-R, 1%-Pd/НЛ(60)-R) сушили 24 ч при 65°C и хранили на воздухе.

Как исходные, так и восстановленные образцы Pd-содержащих катализаторов были протестированы в реакциях кросс-сочетания Сузуки и Соногашира.

Реакция Сузуки протекала между 4-броманизолом (4-BrAn) и фенилбороновой кислотой в присутствии основания (NaOH) в мягких условиях (атмосфера – воздух, 60°C, растворитель – смесь этанол/вода в соотношении 5 : 1 (об.)), подобранных ранее [13]. Целевым продуктом реакции являлся 4-метоксибифенил (4-МБФ), побочным – бифенил – результат гомосочетания фенилбороновой кислоты (рисунок 1).

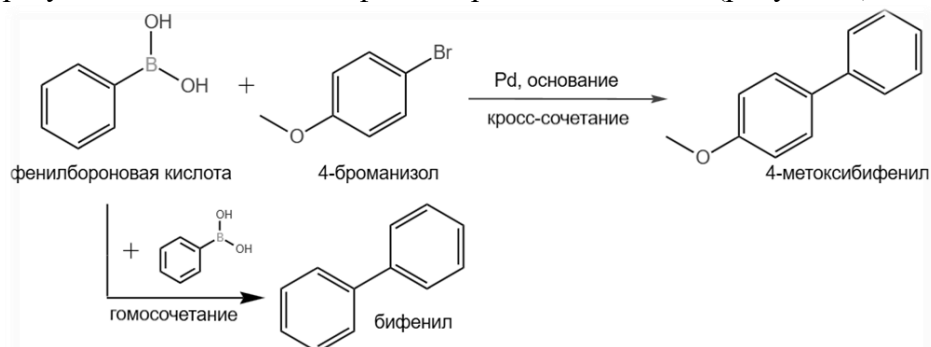


Рис. 1. Схема реакции кросс-сочетания Сузуки

В типичном эксперименте в термостатированную трехгорлую колбу вносили 4-BrAn (1 ммоль), фенилбороновую кислоту (1.5 ммоль), NaOH (2 ммоль) и растворитель (5 мл воды и 15 мл этанола). При интенсивном перемешивании (900 об/мин) оставляли реакционную смесь на 60 мин и отбирали «нулевую» пробу. Затем вносили катализатор (0.2 мольн.% Pd по отношению к 4-BrAn) и 10 мл этанола. Продолжительность реакции от момента добавления катализатора составила 60 мин.

Реакция Соногашира между фенилацетиленом и 4-йоданизолом (4-IAn) проводилась в среде диметилсульфоксида (ДМСО) при температуре 90°C и скорости перемешивания 900 об/мин в атмосфере аргона в присутствии 0.2 мольн.% Pd [14]. В качестве стабилизаторов активных форм палладия применялись добавки ацетата натрия (1.5 ммоль) и тетрабутиламмония бромида (ТБАБ) (10 мольн.%). Схема реакции представлена на рисунке 2. Необходимо отметить, что в реакции Соногашира важен порядок ввода реагентов. В ходе тестирования предварительно восстановленных образцов в реактор сначала вносили 4-IAn (1 ммоль), ацетат натрия и ТБАБ, а затем (через 30 мин) фенилацетилен (1.5 ммоль). В случае исходных катализаторов все реагенты вносили одновременно, при этом катализатор добавлялся спустя 30 мин, после отбора «нулевой» пробы. Продолжительность

реакции от момента добавления фенилацетилена или катализатора составила 60 мин.



Рис. 2. Схема реакции кросс-сочетания Соногашира

Анализ катализатора осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Разделение анализируемой смеси проводится на капиллярной колонке HP-1MS 100 м×0.25 мм в режиме программирования температуры термостата: 120°C (0 мин) → 10°C/мин (160°C) → 25°C/мин (300°C) → 300°C (2.4 мин). Температура испарителя, интерфейса и источника ионов 260°C. Линейная скорость потока газа носителя 36.3 см/с; режим сканирования детектора от 10 до 500 а.е.м./z. В качестве внутреннего стандарта использовался дифениламин.

### Результаты и их обсуждение

Для определения размеров и формы НЧ палладия для восстановленных образцов катализаторов 1%-Pd/НФ(60)-R, 1%-Pd/НФ(120)-R, 1%-Pd/НЛ(60)-R были проведены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии с применением электронного микроскопа FEI Tecnai Osiris instrument (Thermo Fisher Scientific, США). Было показано (рисунок 3), что 1%-Pd/НФ(120)-R, а также 1%-Pd/НЛ(60)-R проявляют более равномерное и узкое распределение НЧ палладия по сравнению с 1%-Pd/НФ(60)-R. Кроме того, в случае относительно более гидрофильного полимера на основе НЛ (1%-Pd/НЛ(60)-R) наблюдалось формирование НЧ палладия диаметром  $9.9 \pm 2.6$  нм, что в 1.2-1.7 раза ниже по сравнению с НЧ Pd, сформированными в полимерах на основе НФ (образцы 1%-Pd/НФ(120)-R и 1%-Pd/НФ(60)-R).

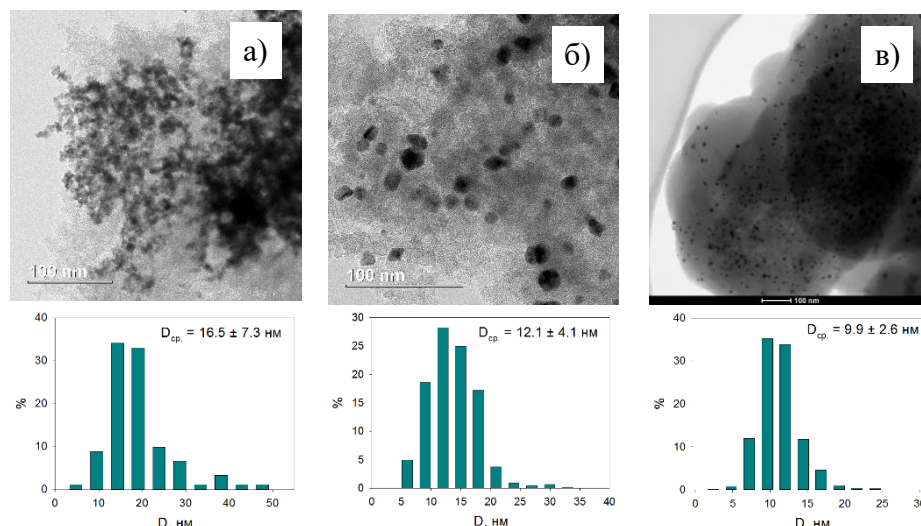


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ изображения (масштаб 100 нм) катализаторов 1%-Pd/НФ(60)-R (а), 1%-Pd/НФ(120)-R (б), 1%-Pd/НЛ(60)-R (в) и соответствующее распределение НЧ по размерам.

В результате тестирования каталитических систем в реакции Сузуки было обнаружено (таблица 2), что в присутствии синтезированных каталитических систем конверсия 4-BrAn составляет от 74.5% до 93.6% с высокой селективностью по 4-МБФ.

Таблица 2  
Результаты тестирования каталитических систем в реакции кросс-сочетания Сузуки

Катализатор	Конверсия 4-BrAn, %	Селективность по 4-МБФ, %	Активность,* моль <sub>4-BrAn</sub> / (моль <sub>Pd</sub> ·мин)
<i>исходные образцы</i>			
1%-Pd/НФ(60)	93.6	90.7	89.2
1%-Pd/НФ(120)	90.3	86.9	14.9
1%-Pd/НЛ(60)	92.3	88.5	41.1
<i>образцы, восстановленные водородом</i>			
1%-Pd/НФ(60)-R	74.5	72.7	9.3
1%-Pd/НФ(120)-R	80.8	79.1	12.6
1%-Pd/НЛ(60)-R	93.4	90.6	31.2

\*Активность рассчитывалась как тангенс угла наклона начального участка кривой зависимости концентрации арилгалогенида от времени, отнесенный к концентрации палладия

Из представленных данных (табл. 2) очевидно, что снижение среднего диаметра НЧ Pd в случае предварительно восстановленных образцов приводит к росту конверсии 4-BrAn.

Результаты тестирования синтезированных каталитических систем в реакции Соногашира представлены в таблице 3. Необходимо отметить, что во всех случаях наблюдалась 100% селективность по продукту кросс-сочетания (1-метокси-4-(фенилэтинил)бензолу). Как и в случае реакции Сузуки, среди восстановленных катализаторов наиболее высокая активность наблюдалась для образца 1%-Pd/НЛ(60)-R.

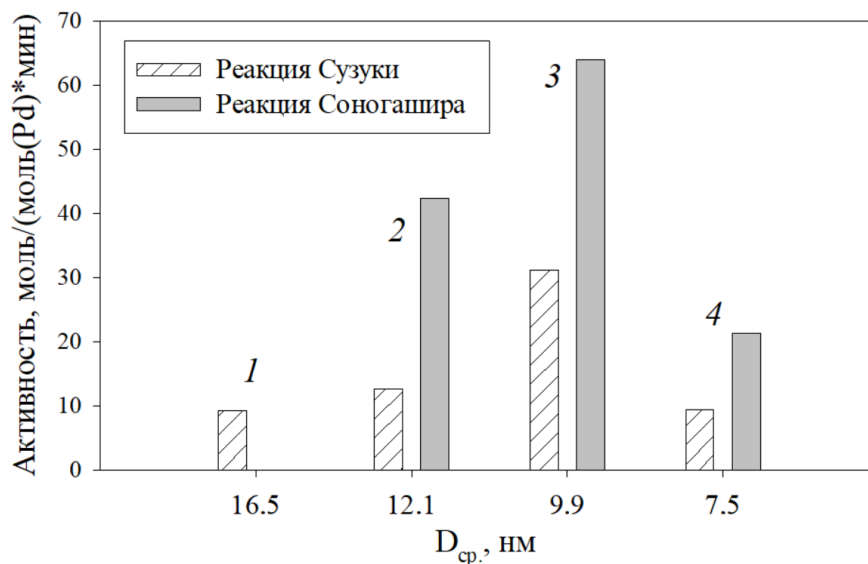
Таблица 3

Результаты тестирования каталитических систем в реакции кросс-сочетания Соногашира

Катализатор	Конверсия 4-IAH, %	Активность, МОЛЬ <sub>4-IAH</sub> /(МОЛЬ <sub>Pd</sub> ·МИН)
<i>исходные образцы</i>		
1%-Pd/НФ(60)	99.8	73.2
1%-Pd/НФ(120)	86.1	29.8
1%-Pd/НЛ(60)	81.5	36.9
<i>образцы, восстановленные водородом</i>		
1%-Pd/НФ(60)-R	0	-
1%-Pd/НФ(120)-R	75.3	42.4
1%-Pd/НЛ(60)-R	92.7	63.9

Таким образом, можно было бы ожидать, что дальнейшее снижения среднего диаметра НЧ Pd позволит повысить активность катализаторов. Поскольку, как было обнаружено, распределение и диаметр НЧ палладия в случае восстановленных каталитических систем зависят от относительной гидрофильности полимерного носителя, было проведено сульфирование полимера НФ(120) концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в среде 1,2-дихлорэтана при 80°C в течение 4 ч. Такая обработка позволила заметно повысить гидрофильность полимера (SHФ(120) хорошо смачивался водой и ДМСО), а также сформировать в катализаторе 1%-Pd/SHФ(120)-R НЧ палладия со средним диаметром 7.5 ± 3.3 нм.

Однако, в ходе каталитического тестирования образца 1%-Pd/SHФ(120)-R было обнаружено, что его активность в реакции кросс-сочетания Сузуки составляет 9.5 моль<sub>4-BrAn</sub>/(моль<sub>Pd</sub>·мин), а в реакции Соногашира – 21.4 моль<sub>4-IAH</sub>/(моль<sub>Pd</sub>·мин) при конверсии арилгалогенида 73.5% и 88.1%, соответственно. На рисунке 4 показано, что зависимость активности катализаторов от среднего диаметра НЧ Pd проходит через максимум.



1 – 1%-Pd/НФ(60)-R; 2 – 1%-Pd/НФ(120)-R; 3 – 1%-Pd/НЛ(60)-R;  
4 – 1%-Pd/SHФ(120)-R

Рис. 4. Зависимость активности катализаторов от среднего диаметра НЧ.

Стоит отметить, что сульфогруппы не участвуют в механизме рассматриваемых реакций, а также не могут сместить рН реакционной смеси ввиду малого количества серы в составе полимера SHФ(120) (менее 1 масс.%), незначительного количества катализатора по сравнению с объемом реакционной смеси, а также использования избытка основания по отношению к арилгалогениду.

В одном из недавних исследований, посвященных реакции кросс-сочетания Хека, Redón с соавт. [17] показали, что в условиях процесса (низкая концентрация катализатора –  $3.5 \times 10^{-5}$  ммоль,  $120^\circ\text{C}$ , растворитель – N,N-диметилформамид, основание –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , продолжительность реакции 10 ч) расчетный пороговый размер НЧ Pd, необходимый для проявления высокой активности составляет 27 нм. Было сделано предположение, что более крупные НЧ, по-видимому, более доступны для катализа по сравнению с более мелкими, которые не подвергаются значительному вымыванию. При этом авторы работы [17] постулировали механизм катализа коктейльного типа [9], когда НЧ растворяются, а затем повторно осаждаются и участвуют в реакционном цикле. Интересно, что наиболее низкие показатели конверсии были достигнуты при использовании ДМСО в качестве растворителя при  $200^\circ\text{C}$ . Предположительно, высокая температура привела к снижению доли Pd(II), а ДМСО, возможно, способствовал агломерации НЧ, провоцируя их осаждение и удаление из реакционной смеси.



Таким образом, можно заключить, что для успешного проведения реакций кросс-сочетания с применением безлигандных катализаторов, содержащих НЧ Pd, важно обеспечить определенный диаметр НЧ. Однако при этом не следует забывать, что высокая каталитическая активность в реакциях кросс-сочетания может сопровождаться быстрой дезактивацией при многократном повторном использовании.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00604).*

#### **Список литературы**

1. Yuan Y., Zhu G. // ACS Cent. Sci. 2019. V. 5. P. 409-418.
2. Yuan Y., Yang Y., Zhu G. // Energy Chem. 2020. V. 2. P. 100037.
3. Tan L., Tan B. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3322-3356.
4. Wang K., Jia Z., Yang X., et al. // J. Catal. 2017. V. 348. P. 168-176.
5. Minato H., Higasaki N., Isobe C. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969. V. 42. P. 779-781.
6. Ashraf M., Ahmad M.S., Inomata Y., et al. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 476. P. 214928.
7. Kashin A.S., Ananikov V.P. // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 11117-11125.
8. Astruc D. // Inorg Chem. 2007. V. 46. P. 1884-1894.
9. Eremin D.B., Ananikov V.P. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 2-19.
10. Schmidt A.F., Al-Halalqa A., Smirnov V.V., Kurokhtina A.A. // Kinet. Catal. 2008. V. 49. 5. P. 669-674.
11. Chinchilla R., Nájera C. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5084-5121.
12. Nikoshvili L., Bakhvalova E.S., Bykov A.V., et al. // *Processes*. 2020. V. 8. P. 1653.
13. Teng D.-G., Wei X.-Y., Yang Z., et al. // Macromol. Chem. Phys. 2020. V. 221. P. 1900302.
14. Sapunov V.N., Nikoshvili L.Z., Bakhvalova E.S., et al. // *Processes*. 2023. V. 11. P. 878.
15. Nikoshvili L.Z., Tupikina E.P., Kiwi-Minsker L. // Chem. Eng. Trans. 2021. V. 88. P. 271-276.
16. Dalla Valle C., Zecca M., Rastrelli F., et al. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 600.
17. Redón R., González-García T., Espinoza-Flores L., et al. // *Catal. Lett.* 2022. V. 152. P. 151-161.

#### *Об авторах:*

БАХВАЛОВА Елена Сергеевна – специалист по учебно-методической работе кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, e-mail: bakhvalova.es@mail.ru

МАВРЕНКОВА Надежда Александровна – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, e-mail: naduxa.m824@icloud.com

БАРЖЕЕВ Андрей Дмитриевич – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, e-mail: andrey-barzheev@mail.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, e-mail: nlinda@science.tver.ru

## **EFFECT OF THE SIZE OF PALLADIUM NANOPARTICLES FORMED INTO THE PORES OF NAPHTHALENE-BASED AROMATIC POLYMERS ON THE CROSS-COUPPLING REACTIONS**

**E.S. Bakhvalova, N.A. Mavrenkova, A.D. Barzheev, L.Zh. Nikoshvili**

*Tver State Technical University, Tver*

In the framework of this study, palladium-containing catalysts based on porous amorphous aromatic polymers synthesized via one-step cross-linking of naphthalene or naphthol by the Friedel-Crafts reaction were synthesized. It was shown that, depending on the amount of cross-linking agent, as well as on the presence of functional groups in the polymer, Pd nanoparticles (NPs) of various diameters (from 7.5 nm up to 16.5 nm) can be formed. By the example of Suzuki and Sonogashira cross-coupling reactions, the dependence of catalytic activity on the mean diameter of Pd NPs was found to pass through a maximum corresponding to ~10 nm.

**Keywords:** *porous aromatic polymers, Friedel-Crafts reaction, ligandless catalysts, palladium, Suzuki cross-coupling, Sonogashira cross-coupling*

Дата поступления в редакцию: 28.09.2023.  
Дата принятия в печать: 26.10.2023.