

УДК 542.973+544.473-039.63-386

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КИНЕТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА Pd/MN270 В РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ

Е.С.Бахвалова, Н.Г.Немыгина, Л.Ж.Никошвили, Э.М.Сульман

Тверской государственной технической университет, Тверь

Работа посвящена исследованию поведения Pd-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола марки MN270 в модельной реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой при варьировании скорости перемешивания и концентрации палладия. Обнаруженные кинетические закономерности позволили подтвердить гипотезу о гомогенном механизме реакции.

Ключевые слова: кросс-сочетание Сузуки, палладий, сверхсшитый полистирол, катализатор

DOI 10.26456/vtchem2019.1.10

Реакция кросс-сочетания Сузуки относится к числу известных реакций в области химии, она широко используется в синтезе органических молекул, включая самые сложные. По сравнению с другими процессами кросс-сочетания реакция Сузуки имеет ряд преимуществ, в числе которых мягкие условия проведения реакции: 60–80°C, что в целом дает отличные результаты [1].

В качестве альтернативы традиционным гомогенным комплексам палладия были предложены безлигандные каталитические системы [2]. Недостатком таких систем служит снижение каталитической активности, которое можно объяснить необратимым вымыванием палладия в раствор [3]. В катализаторах данного типа палладий существует в различных формах, одна из которых, по меньшей мере, проявляет каталитическую активность. В связи с этим для описания таких катализаторов был предложен термин каталитические системы «коктейльного» типа [4].

За последние годы было опубликовано много работ, посвященных исследованию возможных механизмов палладий катализируемых реакций образования углерод-углеродных связей. С одной стороны, считают, что реакция протекает с помощью гомогенного катализа [5]. С другой стороны, встречаются исследования, в которых постулируется, что для реакции Сузуки характерен гетерогенный механизм [6]. В этом случае арил-галид и арил-бороновая кислота будут вступать в контакт путем взаимодействия на поверхности наночастиц (НЧ), а не в растворе (рис. 1). Однако в последние годы общепринятой является гипотеза о протекании реакции с

одновременным участием как гомогенных, так и гетерогенных форм катализатора [7].

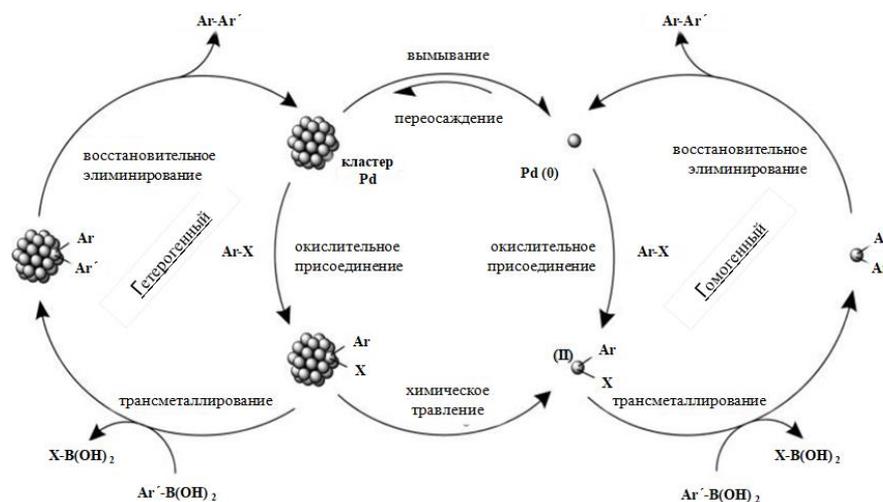


Рис. 1. Механизм палладий-катализируемой реакции кросс-сочетания Сузуки: гомогенный или гетерогенный катализ [6]

Вопрос о том, какой из двух путей (гомогенный или гетерогенный) является преобладающим, до сих пор остается открытым и решается в индивидуальном порядке для каждого конкретного катализатора и условий реакции. Суть тестов на определение механизма реакции заключается в удалении из реакционной массы гомогенной или гетерогенной форм катализатора с непрерывным контролем каталитической активности. Удаление катализатора можно осуществить как с помощью химических методов (каталитический яд), так и физических (центрифугирование, фильтрование). Выполнение данных тестов для реакций кросс-сочетания зачастую приводит к противоречивым результатам. К неправильной интерпретации экспериментальных данных может привести способность каталитической системы откликаться на удаление какой-либо формы катализатора из реакционной среды [8].

Таким образом, в случае безлигандных каталитических систем исследование кинетики реакции Сузуки является одним из наиболее эффективных способов в выяснении деталей механизма данного каталитического процесса. При этом количество работ, определяющих гомогенность-гетерогенность механизма реакции Сузуки с помощью кинетических методов, достаточно ограничено [9].

Ранее было показано, что безлигандные палладиевые катализаторы на основе сверхсшитого полистирола (СПС) являются перспективными для исследования в процессах кросс-сочетания. В работе [10] исследована зависимость поведения ряда палладий

содержащих каталитических систем на основе СПС марки MN270 от состава и морфологии активной фазы. Было выяснено, что синтезированные катализаторы являются типичными представителями катализаторов «коктейльного» типа и их активность определяется соотношением различных форм Pd (Pd(II), кластеры и НЧ Pd) в составе катализатора. Однако, исследование кинетических закономерностей поведения катализаторов серии Pd/MN270, которое помогло бы выдвинуть гипотезу о механизме реакции Сузуки, проведено не было. Необходимо отметить, что знание механизма реакции кросс-сочетания Сузуки может позволить определить, какая из форм палладия отвечает за наблюдаемую каталитическую активность. Это поможет в будущем синтезировать высокоэффективные стабильные каталитические системы для данного процесса. Таким образом, в рамках данной работы проведено исследование кинетической закономерной реакции кросс-сочетания Сузуки на примере модельной реакции между 4-броманизолом (4-БрАн) и фенилбороновой кислотой (ФБК), с использованием катализатора Pd/MN270.

Каталитическая система Pd/MN270 (содержание палладия 1.48 масс.% по данным элементного анализа) была синтезирована методом импрегнации СПС марки MN270 раствором PdCl₂(CH₃CN)₂, согласно методике, описанной ранее [11]. Восстановление катализатора проходило в токе H₂ при 300°C в течение 3 ч. Образцы как исходного, так и восстановленного катализатора были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Реакция проводилась в термостатируемом стеклянном реакторе периодического действия при атмосферном давлении, при следующих условиях: количество 4-БрАн 1 ммоль, количество ФБК 1.5 ммоль, в качестве основания использовали NaOH в количестве 1.5 ммоль, растворитель – смесь этанола и воды в соотношении 5:1. Реакцию проводили в инертной атмосфере (азот) при температуре 60°C. Пробы анализировались методом GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S).

На рисунке 2 представлены ПЭМ микрофотографии невосстановленного катализатора (а) Pd/MN270, взятого после одного использования в реакции Сузуки, и катализатора, восстановленного в токе водорода (б). Как видно из рисунка 2а, в случае невосстановленного катализатора Pd/MN270 после однократного использования в реакции Сузуки формируются крупные НЧ Pd со средним диаметром 6.7 ± 1.6 нм и агрегаты диаметром до 25 нм. В случае образца, предварительно восстановленного в токе водорода, формируются НЧ со средним диаметром 8.5 ± 2.1 нм и агрегаты диаметром до 21 нм.

Согласно данным РФЭС (рис. 3) на поверхности свежеприготовленного невосстановленного катализатора присутствует

большая доля (52.4 ат.%) кластеров палладия Pd_n (n < 13), а также значительная доля PdCl₂ (37.6 ат.%), образующегося в ходе синтеза катализатора в результате деструкции прекурсора (PdCl₂(CH₃CN)₂) и, вероятно, отвечающего за наблюдаемую каталитическую активность в начальный период реакции. Кластеры Pd_n, а также НЧ Pd(0) (9.6 ат.%), менее активны, что обусловлено фактом лимитирования кросс-сочетания стадией окислительного присоединения 4-БрАн к Pd(0), и служат, возможно, центрами формирования крупных агрегатов палладия, наблюдаемых на ПЭМ после реакции Сузуки (рис. 2а).

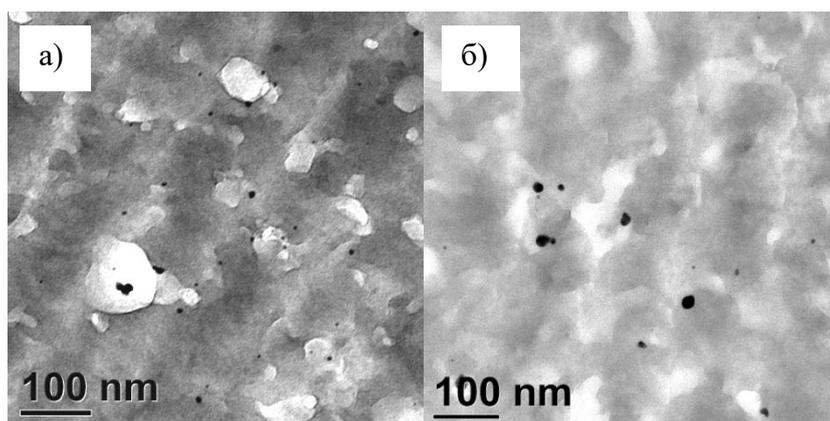


Рис. 2. ПЭМ микрофотографии Pd/MN270: взятого после проведения реакции Сузуки (а) и восстановленного в токе водорода (б)

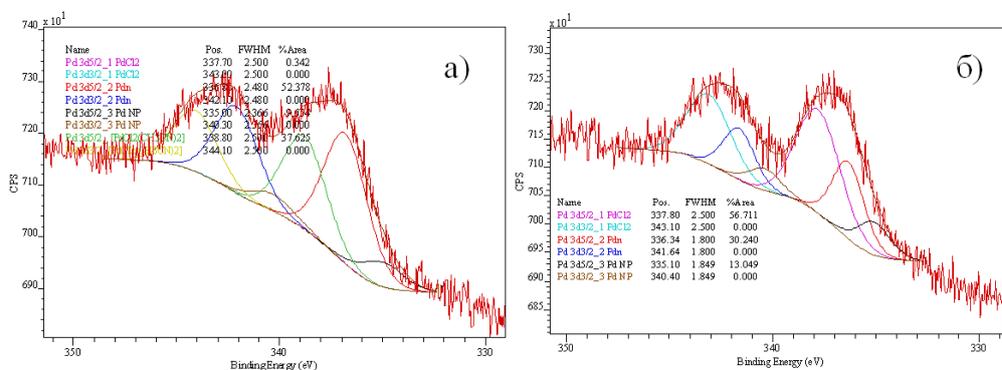


Рис. 3. Спектры высоко разрешения 3d_{5/2} Pd для невосстановленного (а) восстановленного (б) катализатора Pd/MN270

На поверхности восстановленного катализатора также наблюдалось наличие Pd(II) (рис. 3б) в количестве 56.7 ат.%, что можно объяснить неполным восстановлением палладия в процессе обработки водородом и связано с влиянием полимерной матрицы СПС. При этом доля НЧ на поверхности образца возросла до 13.1 ат.%. Таким образом,

в случае восстановленного катализатора Pd(II) также может являться активной формой палладия.

В ходе исследования влияния скорости перемешивания в диапазоне от 200 до 850 двухсторонних качаний в минуту на активность невосстановленного катализатора Pd/MN270 в реакции Сузуки между 4-БрАн и ФБК было обнаружено, что скорость реакции на начальном этапе слабо зависит от скорости перемешивания (рис. 4а). Крайне высокая начальная активность катализатора Pd/MN270, по-видимому, обусловлена участием хлорида палладия в качестве активной фазы, слабо взаимодействующей с полимерной матрицей MN270, и гомогенным механизмом реакции, которая, вероятно, начинается с быстрой стадии трансметаллирования с участием Pd(II) и ФБК. Однако, скорость перемешивания влияет на высоту «полочки». Вероятно, на данном этапе в реакцию вступают сформированные в результате трансметаллирования НЧ Pd(0), но, ввиду того, что их поверхность оказывается занята адсорбированными субстратами и продуктами реакции, включая борную кислоту, такие НЧ обладают крайне низкой активностью и реакция практически останавливается на значениях конверсии 4-БрАн, далеких от 100%.

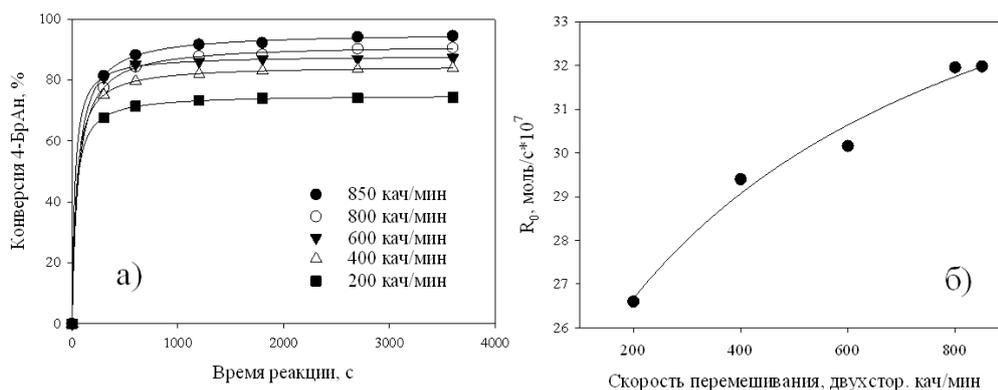


Рис. 4. Результаты тестирования невосстановленного катализатора Pd/MN270 при различных скоростях перемешивания

При этом необходимо отметить, что начальная скорость реакции (R_0), рассчитанная на время 250 с, практически перестает зависеть от скорости перемешивания при значениях более 800 кач/мин (рис. 4б). Таким образом, для дальнейших исследований была выбрана скорость перемешивания 800 кач/мин. При этой скорости было исследовано влияние концентрации палладия на поведение невосстановленного Pd/MN270. В результате было обнаружено (рис. 5), что начальная скорость реакции прямо пропорциональна концентрации палладия (рис. 5а и 5б), тангенс угла наклона зависимости $\ln(R_0, \text{с}^{-1})$ от \ln

(концентрации Pd, мкмоль) равен 1, что подтверждает отсутствие как внешнедиффузионных, так и внутридиффузионных торможений [12].

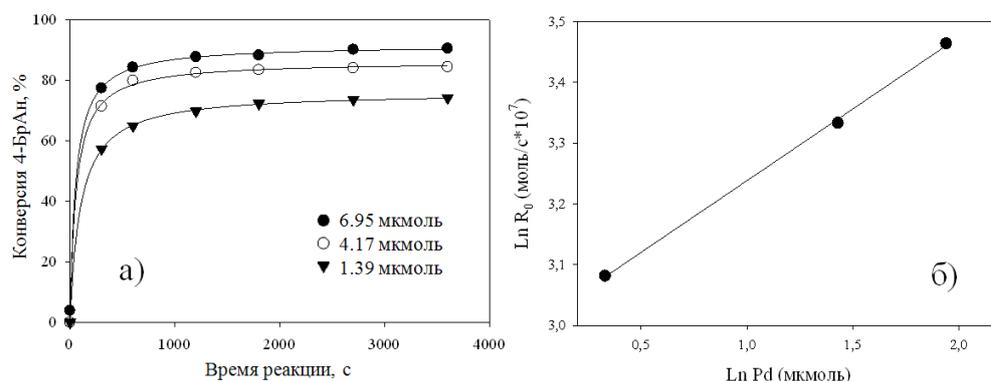


Рис. 5. Влияние концентрации палладия на конверсию 4-БрАн (а) и начальную скорость реакции (б)

Восстановленный в токе водорода катализатор Pd/MN270 также был протестирован в реакции Сузуки при скорости перемешивания 800 кач/мин и нагрузке 50 мг. В результате за 3 часа была получена конверсия 4-БрАн 99.0%. Ранее для катализаторов на основе MN100, импрегнированных PdCl₂(CH₃CN)₂, было показано [13], что конверсия 4-БрАн, достигаемая за 1 ч реакции, в случае восстановленного образца на 40% ниже (58.4%), чем для невосстановленного (98.4%). Это обуславливалось наличием большого количества НЧ в составе восстановленного Pd/MN100. В случае восстановленного Pd/MN270 высокие значения конверсии 4-БрАн (99.0%) можно объяснить большим количеством Pd(II) в составе образца (см. данные РФЭС).

Таким образом, полученные для катализатора Pd/MN270 кинетические данные служат подтверждением гомогенного механизма реакции Сузуки с лимитированием общей скорости процесса скоростью окислительного присоединения 4-БрАн к Pd(0).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-38-00172).

Список литературы

1. S.S. Singh [et al.] // IGJPS. 2012. V. 2. P. 351–367.
2. M. Pagliaro et al. // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 432–445.
3. Astruc D. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 1884–1894.
4. Eremin D.B., Ananikov V.P. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 2–19.
5. de Vries, J.G. // Dalton Trans. 2006. P. 421–429.
6. Pröckl S.S., Kleist W., Gruber M.A., Köhler K. // Angew. Chem., Int. Ed. 2004. V. 43. P. 1881–1882.
7. Pérez-Lorenzo M. // Physical Chemistry Letters. 2012. V. 3. P. 167–174.

8. Kurokhtina A.A., Schmidt A.F. // ARKIVOC. 2009. V. 10. P. 185–203.
9. Levine I. Physical chemistry // I. Levine, Mc Gran-Hill. 2009. pp. 1013.
10. Немыгина Н.А., Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Сульман Э.М., Kiwi-Minsker L. // Научно-технический вестник Поволжья. 2018. №5. С. 55–58.
11. Nemygina N.A., Nikoshvili L.Zh., Sulman M.G., Matveeva V.G., Sulman E.M. // Chem. Eng. Trans. 2016. V. 52. P. 691–696.
12. Singh U.K., Vannice M.A. // Appl. Catal. A. 2001. V. 213. P. 1–24.
13. Nikoshvili L.Zh., Nemygina N.A., Bykov A.V., Sidorov A.I. et al. // Org. Process Res. Dev. 2016. V. 20. P. 1453–1460.

SOME ASPECTS OF KINETIC BEHAVIOR OF COMPOSITE CATALYST Pd/MN270 IN THE REACTION OF SUZUKI CROSS-COUPLING

E.S.Bakhvalova, N.A.Nemygina, L.Zh.Nikoshvili, E.M.Sulman

Tver State Technical University, Tver

The work is devoted to the investigation of behavior of Pd-containing catalyst based on hypercrosslinked polystyrene of MN270 type in a model reaction of Suzuki cross-coupling of 4-bromoanisole and phenylboronic acid at variation of stirring rate and palladium concentration. Found kinetic peculiarities allowed confirming the hypothesis on homogeneous reaction mechanism.

Key words: Suzuki cross-coupling, palladium, hypercrosslinked polystyrene, catalyst

Об авторах:

БАХВАЛОВА Елена Сергеевна – магистрант кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: bakhvalova.es@mail.ru

НЕМЫГИНА Надежда Андреевна – специалист по учебно-методической работе кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: n.nemygina@gmail.com

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – к.х.н., доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: nlinda@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: sulman@online.tver.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2018 года