

УДК 542.973+544.478-03

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА: ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВОССТАНОВЛЕНИЯ И СОДЕРЖАНИЯ ПАЛЛАДИЯ

Немыгина Н.А., Никошвили Л.Ж., Сульман М.Г., Сульман Э.М.

Тверской государственной технической университет, Тверь

Работа посвящена синтезу Pd- и Au-содержащих моно- и биметаллических катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС) и исследованию их каталитических свойств в реакции кросс-сочетания Сузуки. Была синтезирована серия катализаторов на основе СПС при варьировании способа восстановления металла и содержания палладия. Полученные катализаторы были протестированы в реакции кросс-сочетания между 4-броманизолом (4-БрАн) и фенилбороновой кислотой в периодическом режиме при атмосферном давлении в смеси этанола и воды в качестве растворителя и с использованием NaOH в качестве основания. Наибольшей активностью обладал катализатор 1.2%-Pd-2.0%-Au/СПС, восстановленный водным раствором NaBH₄ (конверсия 4-БрАн за 4 часа составила более 99%).

Ключевые слова: *сверхсшитый полистирол, палладий, золото, биметаллический катализатор, кросс-сочетание Сузуки*
DOI 10.26456/vtchem2019.1.11

Реакция кросс-сочетания Сузуки между арил-галидами и арил-бороновыми кислотами является одним из наиболее распространенных и эффективных методов синтеза биариллов, которые являются важными промежуточными продуктами синтеза фармацевтических препаратов, лигандов и полимеров [1].

Традиционно реакцию Сузуки проводят с использованием гомогенных комплексов палладия. Активность и селективность гомогенных катализаторов можно легко оптимизировать, модифицируя металлический центр различными органическими лигандами. Однако лиганды зачастую дорогостоящи, что значительно ограничивает их использование в промышленности [2]. Кроме того, основным недостатком гомогенных палладиевых катализаторов является трудность их отделения от продуктов реакции для повторного использования [3]. Эти недостатки можно преодолеть при использовании безлигандных палладиевых катализаторов, поскольку их можно легко отделить от реакционной смеси простой фильтрацией и использовать повторно [4]. Однако, несмотря на успехи, достигнутые в некоторых случаях, общий недостаток всех каталитических систем – это

потеря каталитической активности в результате вымывания палладия из катализатора [5].

В последнее время ученые все чаще фокусируются на наночастицах (НЧ) золота в качестве катализаторов для проведения различных органических реакций. Так как Au(I) изоэлектронно по отношению к Pd(0), оно также может катализировать реакцию Сузуки [6]. В этом случае, как и в случае палладия, в реакции могут использоваться как гомогенные комплексы золота, так и нанесенные катализаторы [7]. Следует отметить, что размер НЧ Au играет важную роль при проведении реакции Сузуки: чем меньше диаметр НЧ Au, тем активнее катализатор [8]. Размер Au НЧ можно контролировать, изменяя весовое соотношение Au/носитель [6], а также путем изменения температуры прокаливания катализатора [9]. При этом реакция Сузуки на Au-содержащих катализаторах может протекать как в соответствии гомогенным [10], так и гетерогенным механизмом [11].

Кроме монометаллических Au-содержащих катализаторов, в реакции Сузуки могут быть также использованы биметаллические (Au-Pd) системы [12]. Например, в работе [13] было исследовано каталитическое поведение биметаллических Pd/Au систем, в которых НЧ Pd располагались на поверхности НЧ золота, в реакции кросс-сочетания Сузуки различных арил-йодидов и арил-бороновых кислот, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные группы. Выход продуктов кросс-сочетания составлял от 86 до 90%. Разработанный катализатор был стабильным в ходе четырех повторных циклов [13]. Было сделано предположение, что улучшение активности при введении золота в состав катализатора связано с изменением электронной структуры каталитически активного металла (Pd), а также с образованием небольших НЧ палладия и структурными изменениями в катализаторе [14].

Данная работа посвящена синтезу моно- (Pd, Au) и биметаллических (Au-Pd) катализаторов на основе СПС марки MN100 и изучению их каталитических свойств в реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-БрАн и фенилбороновой кислотой (ФБК) для получения 4-метоксибифенила (4-МБФ). Ранее было показано, что монометаллические катализаторы Pd/СПС являются активными и селективными, но после трех последовательных циклов снижают свою активность, что обусловлено гомогенным механизмом реакции [15]. Ожидается, что новые биметаллические катализаторы Pd-Au/СПС будут обладать более высокой активностью и стабильностью по сравнению с монометаллическими аналогами.

Биметаллические катализаторы (Au-Pd/СПС) синтезировались методом последовательного нанесения прекурсора палладия ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) на золотой катализатор, предварительно восстановленный в токе водорода (таблица 1). Биметаллические

катализаторы, а также монометаллические образцы Pd/СПС, были восстановлены либо в токе водорода (100 мл/мин, 300°C, 3 ч), либо водным раствором NaBH₄ (концентрация раствора 0.1 моль/л).

Реакция Сузуки 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. Время реакции – 3 часа. Пробы анализировались методом GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S).

Таблица 1
Содержание металлов в синтезированных образцах на основе СПС по результатам элементного анализа

Катализатор	Содержание Au, %	Содержание Pd, %
Au/СПС	1.75	нет
Pd/СПС-1	нет	1.16
Au-Pd/СПС-1	1.80	1.15
Pd/СПС-2	нет	0.85
Au-Pd/СПС-2	2.35	0.70
Pd/СПС-3	нет	0.52
Au-Pd/СПС-3	2.15	0.35

На рисунке 1 представлены результаты исследования влияния способа восстановления (в токе водорода или водным раствором NaBH₄) на поведение моно- и биметаллических катализаторов.

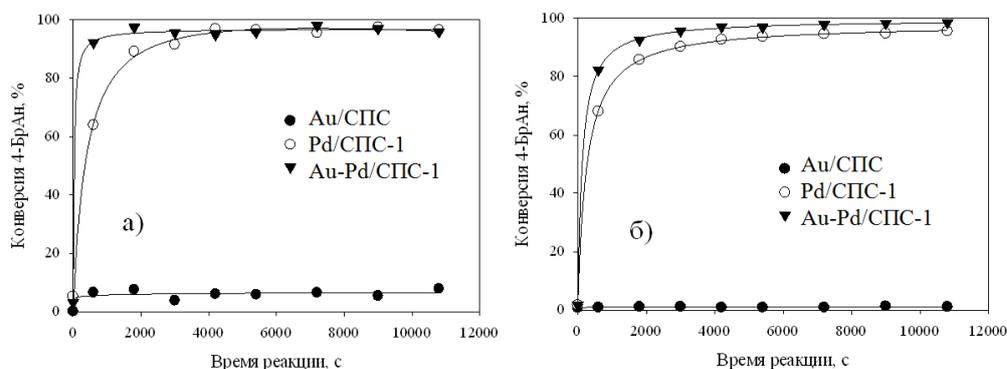


Рис. 1. Результаты тестирования моно- и биметаллических катализаторов, восстановленных в токе водорода (а) и водным раствором NaBH₄ (б)

Очевидно (рис. 1), что конверсия 4-БрАн чрезвычайно низка при использовании Au/СПС (7.8% в случае восстановления H₂ и 0.9% в

случае восстановления NaBH_4). Катализатор Pd/СПС-1, независимо от способа восстановления, позволил достичь конверсии 4-БрАн порядка 96.0%. В случае биметаллического катализатора была обнаружена самая высокая активность (конверсия 4-БрАн 99.0%) для образца, восстановленного водным раствором NaBH_4 . Более того, независимо от метода восстановления, биметаллический катализатор Au-Pd/СПС-1 был более активным в начале реакции по сравнению с Pd/СПС-1.

Результаты тестирования моно- и биметаллических катализаторов при варьировании содержания палладия представлены на рис. 2 и в табл. 2 (все катализаторы были восстановлены раствором NaBH_4). Необходимо отметить, что при использовании биметаллического катализатора с содержанием Pd 0.4 мас.% выход 4-МБФ увеличился приблизительно в 3 раза по сравнению с соответствующим монометаллическим образцом.

Таблица 2
Влияние содержания Pd на результаты тестирования моно- и биметаллических катализаторов

Катализатор	Конверсия 4-БрАн, %	Выход 4-МБФ, %
Pd/СПС-1	96.6	95.4
Au-Pd/СПС-1	98.9	97.4
Pd/СПС-2	85.0	82.3
Au-Pd/СПС-2	96.0	94.9
Pd/СПС-3	29.9	29.6
Au-Pd/СПС-3	75.3	74.4

На рис. 3 представлены данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для катализатора Au-Pd/СПС-1, восстановленного раствором NaBH_4 (а), и сравнение распределения НЧ по размерам для всех синтезированных биметаллических образцов (б).

Как показано на рис. 3, во всех биметаллических катализаторах присутствует доля малых НЧ с диаметрами менее 10 нм. Предполагается, что эти маленькие НЧ – преимущественно частицы палладия, который не провзаимодействовал с поверхностью Au НЧ в ходе синтеза катализатора. НЧ с диаметром более 10 нм – это биметаллические частицы, которые имеют предполагаемую структуру ядро-оболочка.

Также можно предположить, что уменьшение содержания Pd в биметаллических образцах может привести к истончению оболочки Pd. В случае Au-Pd/СПС-1 с самым высоким содержанием палладия свойства оболочки Pd были, по-видимому, такими же, как у массивных НЧ палладия, и, таким образом, для этого образца практически не наблюдалось синергетического эффекта из-за присутствия Au в составе катализатора.

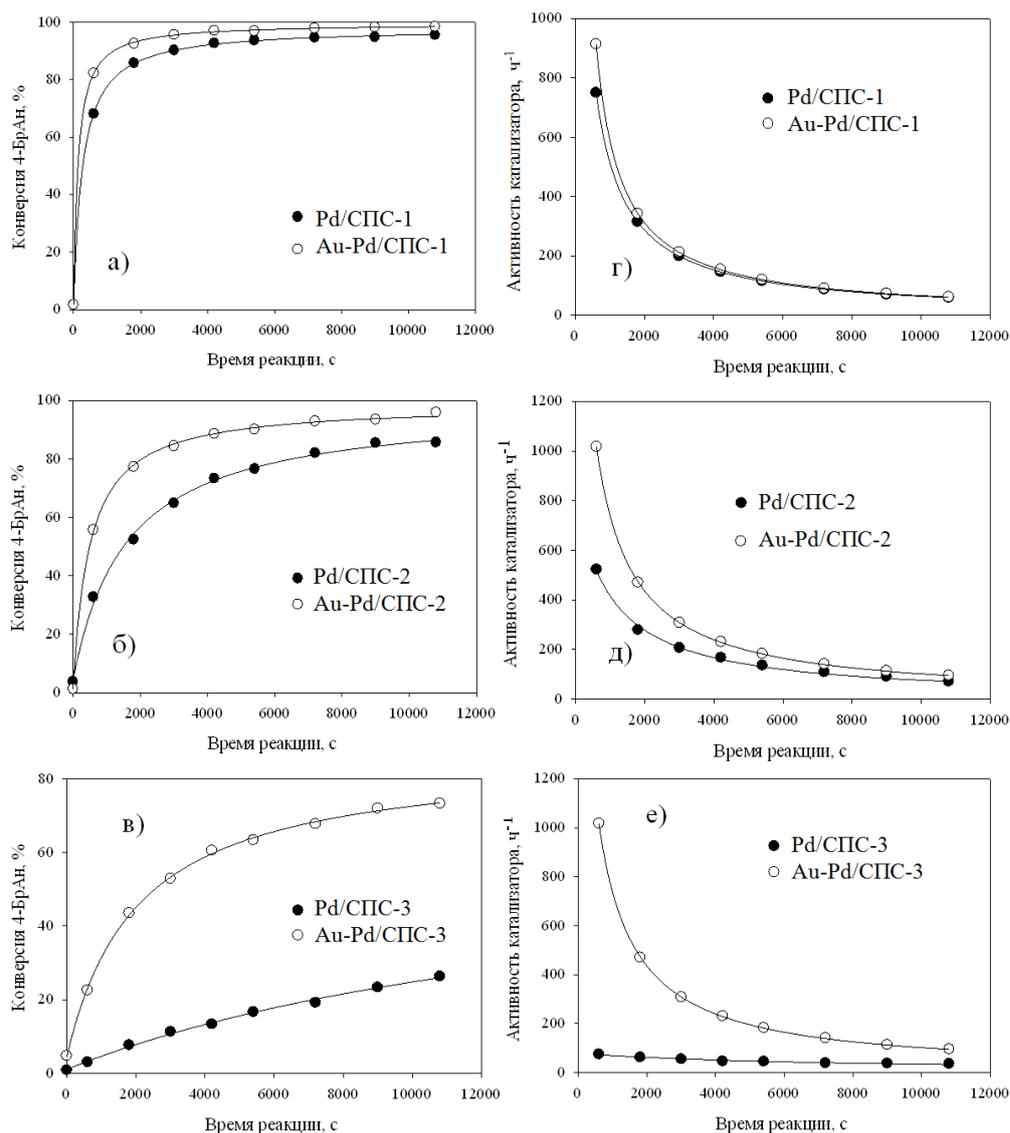


Рис. 2. Влияние содержания палладия на активность моно- и биметаллических катализаторов на основе СПС, восстановленных раствором NaBH_4

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено, что моно- и биметаллические Au- и Pd-содержащие катализаторы на основе СПС марки MN100 являются перспективными (активными и селективными) при использовании в реакции кросс-сочетания Сузуки. При этом золото оказывает положительное влияние на каталитическую активность при содержании Pd менее 1 мас.%.

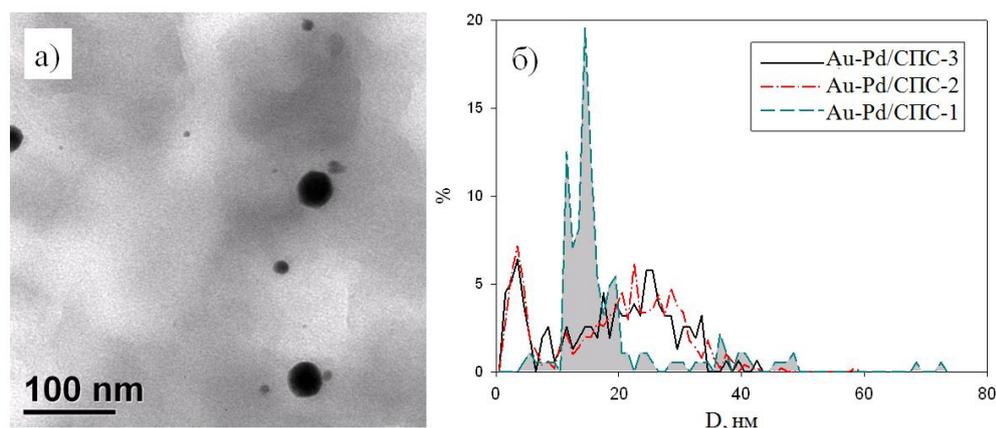


Рис. 3. ПЭМ микрофотография катализатора Au-Pd/СПС-1, восстановленного раствором NaBH_4 (а) и сравнение распределения НЧ по размерам для биметаллических катализаторов (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-00429)

Список литературы

1. Pan C., Liu M., Zhang L., Wu H., Ding J., Cheng J. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 321–323.
2. Jung J.-Y., Taher A., Hossain S., Jin M.-J. // Bull. Korean Chem. Soc. 2010. V. 31. P. 3010–3012.
3. Sołoducho J., Olech K., Świst A., Zajac D., Cabaj J. // ACES. 2013. V. 3. P. 19–32.
4. Pagliaro M., Pandarus V., Ciriminna R., Beland F., Cara P.D. // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 432–445.
5. Cantillo D., Kappe C.O. // ChemCatChem. 2014. V. 6. P. 3286–3307.
6. Li Y., Fan X., Qi J., Ji J. et al. // Materials Research Bulletin. 2010. V. 45. P. 1413–1418.
7. Corma A., Garcia H. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 2096–2126.
8. Mondal P., Salam N., Mondal A., Ghosh K. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 459. P. 97–106.
9. Dumbre D.K., Yadav P.N., Bhargava S.K., Choudhary V.R. // J. Catal. 2013. V. 301. P. 134–140.
10. Han J., Liu Y., Guo R. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 2060–2061.
11. Shah D., Kaur H. // J. Mol. Catal. A. 2014. V. 381. P. 70–76.
12. Heugebaert T.S.A., De Corte S., Sabbe T., Hennebel T. et al. // Tetrahedron Letters. 2012. V. 53. P. 1410–1412.
13. Nasrollahzadeh M., Azarian A., Maham M., Ehsani A. // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 746–748.
14. Speziali M.G., da Silva A.G.M., de Miranda D.M.V., Monteiro A.L., Robles-Dutenhefner P.A. // Appl. Catal. A. 2013. V. 462–463. P. 39–45.
15. Nikoshvili L.Zh., Nemygina N.A., Bykov A.V., Sidorov A.I. et al. // Org. Process Res. Dev. 2016. V. 20. P. 1453–1460.

BIMETALLIC CATALYSTS BASED ON HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE: INFLUENCE OF REDUCTION METHOD AND PALLADIUM CONTENT

Nemygina N.A., Nikoshvili L.Zh., Sulman M.G., Sulman E.M.

Tver State Technical University, Tver

This work is devoted to the synthesis of Pd- and Au-containing mono- and bimetallic catalysts based on hypercrosslinked polystyrene (HPS) and study of their catalytic properties in Suzuki. Series of HPS-based catalysts were synthesized at variation of reduction method and Pd content. The catalysts were tested in cross-coupling of 4-bromoanisole (4-BrAn) and phenylboronic acid in a batch mode at ambient pressure while using ethanol/water mixture as a solvent and NaOH as a base. The highest catalytic activity was observed for 1.2%-Pd-2.0%-Au/HPS catalyst reduced with aqueous solution of NaBH₄ (more than 99% of 4-BrAn conversion was achieved for 4 h of reaction time).

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

Об авторах:

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 Михаил Геннадьевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой стандартизации, сертификации и управления качеством, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: sulmanmikhail@yandex.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