

На правах рукописи



Немыгина Надежда Андреевна

**Моно- и биметаллические
катализаторы на основе сверхсшитого
полистирола для реакции кросс-
сочетания Сузуки**

Специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре Биотехнологии и химии
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Тверской государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сульман Эсфирь Михайловна,
заведующий кафедрой Биотехнологии и химии
ФГБОУ ВО «Тверской государственный
технический университет».

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент, профессор РАН
Таран Оксана Павловна
заместитель директора по научной работе
ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук»
Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук
кандидат химических наук, доцент
Голубина Елена Владимировна
доцент кафедры физической химии Химического
факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

Защита состоится « 27 » августа 2019 г. в ____ часов на заседании диссертационного
совета Д 212.204.02 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл.,
д. 9) в ауд. 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте университета <https://diss.muctr.ru/author/1099/>.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.204.02

Д.В. Староверов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Реакция кросс-сочетания Сузуки используется в тонком органическом синтезе, а также для производства жидких кристаллов, пестицидов и полимеров. Традиционно в качестве катализаторов реакции Сузуки используют гомогенные комплексы палладия, обеспечивающие высокую скорость реакции. Однако, гомогенные катализаторы имеют ряд недостатков, и основным является невозможность их повторного использования, что ведет к потерям дорогостоящего металла, лигандов и загрязнению целевого продукта. В качестве альтернативы гомогенным комплексам палладия были предложены безлигандные гетерогенные каталитические системы. Недостатком таких систем является снижение каталитической активности, которое можно объяснить необратимым вымыванием палладия в раствор. В катализаторах данного, так называемого «коктейльного» типа, палладий существует в различных формах, по меньшей мере, одна из которых проявляет каталитическую активность.

За последние годы было опубликовано много работ, посвященных исследованию возможных механизмов палладий катализируемых реакций образования углерод-углеродных связей. С одной стороны, считается, что реакция гомогенная, с другой стороны, встречаются исследования, в которых постулируется, что для реакции Сузуки характерен гетерогенный механизм. В последнем случае арилгалогенид и арилбороновая кислота вступают в контакт путем взаимодействия на поверхности наночастиц, а не в растворе. Однако в настоящее время общепринятой является гипотеза о протекании реакции с одновременным участием как гомогенных, так и гетерогенных форм катализатора. 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.

В связи с вышеизложенным, разработка активных и стабильных при многократном повторном использовании каталитических систем на основе свёрнутого полистирола (СПС), применяемых в реакции Сузуки, является актуальной. СПС – это полимерная сеть, в которой «поры» формируются спонтанно в ходе синтеза полимера. Уникальным свойством СПС является его способность к набуханию в различных растворителях, что способствует включению органо-металлических соединений в матрицу СПС. В связи с его высокой степенью сшивки, которая может превышать 100 %, СПС состоит из жестких нанопустот («нанопор»), которые создают поверхности раздела между объемом пор и стенками полимера – наноструктуры, служащие нанореакторами для роста частиц.

Цель работы.

Целью работы является исследование моно- и биметаллических Pd-содержащих катализаторов на основе СПС для реакции кросс-сочетания Сузуки. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- синтез моно- и биметаллических Pd-содержащих катализаторов на основе

СПС;

- разработка методики проведения реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой с использованием катализаторов на основе СПС;
- исследование влияния параметров процесса на конверсию 4-броманизола и подбор оптимальных условий проведения реакции между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой, обеспечивающий высокий выход 4-метоксибифенила;
- исследование влияния природы полимерной матрицы на поведение стабилизированных в ней частиц;
- изучение влияния облучения в видимой области спектра на свойства моно- и биметаллических катализаторов на основе СПС;
- выдвижение гипотезы о механизме реакции кросс-сочетания Сузуки.

Научная новизна и практическая значимость. Синтезированы новые гетерогенные моно- и биметаллические Pd-содержащие катализаторы на основе СПС. Исследовано влияние прекурсора палладия и типа СПС, а также добавления золота на свойства катализатора. Уточнено влияние таких параметров реакции как температура, природа и количество основания (NaOH), состав растворителя, состав газовой фазы, а также влияние облучения в видимой области спектра на поведение моно- и биметаллических катализаторов. С помощью физических методов исследования конкретизированы данные о формировании частиц Pd и Au-Pd в полимерной матрице СПС и состоянии металла в катализаторе. Предложена гипотеза о механизме реакции кросс-сочетания Сузуки на моно- и биметаллических катализаторах на основе СПС. Представленное систематическое исследование является основой для усовершенствования технологии получения биарилов реакцией кросс-сочетания Сузуки.

Личный вклад автора. Автором лично выполнены все эксперименты по изучению реакции Сузуки, приведенные в диссертации. Автор освоил методику и принимал участие в проведении рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также в интерпретации данных просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов (ПРЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) и рентгеноструктурного анализа. Работа выполнена на кафедре Биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета. В постановке задачи, анализе и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций автор принимал непосредственное участие вместе с научным руководителем.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на следующих конференциях и конгрессах: всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2015, 2016 и 2017 г.), XXIX научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ-2015)» (Новосибирск, 2015), VI Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие

химические технологии» (Москва, 2015), XII Европейский конгресс по катализу (Казань, 2015), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2016» (Москва, 2016), VI международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2016), 26-я Конференция по катализу органических реакций (США, Майами, 2016), 22-й Международный конгресс по химии и химической технологии и 19-я конференция по процессам интеграции, моделирования и оптимизации энергосбережения и уменьшения загрязнения (Чехия, Прага, 2016), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017), XI конкурс проектов молодых ученых в рамках выставки «Химия-2017» (Москва, 2017), V Школа-конференция «Каталитический дизайн» (Москва, 2018).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 46 печатных работ, в том числе 11 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, получено 2 патента на изобретение. Работа выполнена при поддержке грантов: РНФ № 15-19-20023, РФФИ №18-08-00429_А, № 18-38-00172_мол_а, Фонда содействия инновациям (программа «У.М.Н.И.К.») № 0038811.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованных источников. Текст изложен на 141 странице, включает 69 рисунков и 23 таблиц. Список использованных источников содержит 136 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность исследуемой темы, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе, «Обзор литературы», обобщены имеющиеся в литературе данные, охарактеризованы закономерности проведения реакции Сузуки в различных условиях, проанализированы данные по использованию различных безлигандных катализаторов в процессе кросс-сочетания, рассмотрена возможность использования монометаллических Au-содержащих и биметаллических (Au-Pd) катализаторов, а также описаны основные механизмы реакции.

Во второй главе, «Методы и методики экспериментов и анализов», приведены методики синтеза моно- и биметаллических катализаторов на основе СПС марки MN100 и их восстановления, описаны установки, которые применялись для проведения реакции кросс-сочетания Сузуки, и методика анализа катализата, представлены методики физических исследований каталитических систем; даны характеристики использованных реактивов и материалов.

Все синтезированные моно- и биметаллические катализаторы на основе СПС марки MN100 представлены в таблице 1 и 2 (содержание металлов указано в соответствии с данными рентгенфлуоресцентного анализа (РФА)).

Монометаллические и биметаллические катализаторы восстанавливались в токе водорода при 300 °С в течение 3 часов (обозначены буквой «В»), а также холодным водным раствором боргидрида натрия концентрацией 0.1 моль/л (обозначены «БГН»).

Таблица 1. Синтезированные монометаллические катализаторы на основе СПС

Обозначение катализатора	Прекурсор	Содержание металла, %
Au/MN100	HAuCl ₄	1.80
Pd/MN100-1	PdCl ₂	2.25
Pd/MN100-2	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	1.54
Pd/MN100-3	PdCl ₂ (C ₆ H ₅ CN) ₂	2.05
Pd/MN100-4	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	1.16
Pd/MN100-5	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	0.85
Pd/MN100-6	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	0.52

Таблица 2. Синтезированные биметаллические катализаторы на основе СПС

Обозначение катализатора	Содержание золота, %	Содержание палладия, %
Au-Pd/MN100-1	1.80	1.15
Au-Pd/MN100-2	2.35	0.70
Au-Pd/MN100-3	2.15	0.35

Третья глава, «Результаты и обсуждение», посвящена анализу и трактовке полученных результатов физико-химического исследования и тестирования катализаторов в реакции кросс-сочетания Сузуки.

Результаты исследования синтезированных монометаллических катализаторов. Поверхность катализаторов Pd/MN100-1, Pd/MN100-2 и Pd/MN100-3, была исследована методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данные РФЭС исходных (невосстановленных) катализаторов показывают, что поверхность свежеприготовленных катализаторов Pd/MN100 содержит хлор, углерод, кислород, азот и палладий, которые соответствуют комбинации прекурсора Pd и СПС. Было обнаружено, что поверхность свежеприготовленных образцов содержит палладий в нескольких химических состояниях: Pd(II) (в виде PdCl₂ и PdCl₂(CH₃CN)₂) и Pd(0). На поверхности образцов, импрегнированных PdCl₂ и PdCl₂(C₆H₅CN)₂, наряду с маленькими кластерами Pd_n (n ≤ 13) (энергия связи 336.1 эВ), в незначительном количестве были обнаружены наночастицы Pd(0) (энергия связи 335.0 эВ), что может быть связано с частичным восстановлением палладия в процессе синтеза катализаторов.

Катализаторы, предварительно восстановленные в токе водорода при 300 °С, были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и РФЭС. Согласно данным ПЭМ (рис. 1) предварительное восстановление катализаторов привело к формированию наночастиц (НЧ) палладия диаметром порядка 2 – 4 нм, независимо от природы прекурсора.

Согласно данным РФЭС на поверхности восстановленных катализаторов обнаруживаются все формы палладия, как и в случае исходных (невосстановленных) образцов, с преобладанием Pd(0). В соответствии с данными РФЭС, можно сделать вывод, что синтезированные катализаторы на основе СПС (как исходные, так и

восстановленные в токе водорода) принадлежат к катализаторам так называемого «коктейльного» типа, так как в них присутствует палладий в нескольких химических состояниях (Pd(II), наночастицы Pd(0) и кластеры Pd_n (n ≤ 13)). Кроме того, анализ восстановленных образцов методом ПЭМ позволил установить, что выбранный в качестве носителя СПС способен обеспечить формирование НЧ диаметром 2-4 нм, независимо от природы прекурсора палладия, то есть полимерная матрица MN100 способна контролировать процесс формирования НЧPd в газовой фазе, хотя при этом полное восстановление прекурсора палладия затруднено. Следовательно, одна из задач данного исследования – определить, какой тип палладия отвечает за наблюдаемую каталитическую активность.

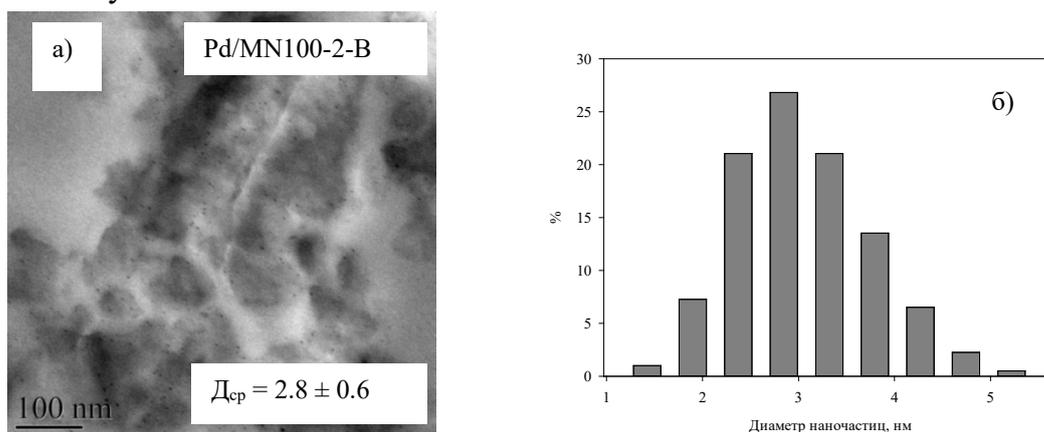


Рис. 1. Результаты ПЭМ исследования катализатора Pd/MN100-2-B: а) ПЭМ микрофотография; б) гистограмма распределения наночастиц по размерам

Исходные (невосстановленные) и восстановленные в токе водорода катализаторы, синтезированные при варьировании природы прекурсора Pd, были протестированы в реакции Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) при следующих условиях: основание NaOH (1.5 ммоль), температура 60 °С, растворитель – водный раствор этанола (80 об.%, общий объем жидкой фазы 30 мл), инертная атмосфера (азот), масса катализатора – 50 мг, время реакции 60 минут. В результате, при использовании невосстановленных катализаторов максимальная конверсия 4-броманизола 98.6% (селективность по 4-метоксибифенилу – 98.1%) была получена при использовании Pd/MN100-2 (прекурсор -PdCl₂(CH₃CN)₂). В случае катализаторов Pd/MN100-1 и Pd/MN100-3, в отличие от Pd/MN100-2, конверсия составила 63.6 и 81.5% соответственно. Кроме того, было обнаружено, что параллельно с реакцией образования целевого продукта, 4-метоксибифенила также протекает побочный процесс гомосочетания фенилбороновой кислоты с образованием бифенила. Низкая активность катализатора Pd/MN100-1 также может быть связана с относительно быстрым процессом осаждения палладия в порах полимерного носителя в ходе реакции Сузуки в форме крупных НЧ диаметром до 19 нм и агрегатов, которые можно увидеть на ПЭМ микрофотографии образца, взятого после однократного использования в реакции Сузуки.

ПЭМ микрофотография катализатора Pd/MN100-2 (Рис. 2), взятого после однократного использования в реакции Сузуки, а также распределение НЧ по размерам

показали, что после использования в реакции Сузуки средний диаметр НЧ Pd составил 4.5 ± 1.2 нм.

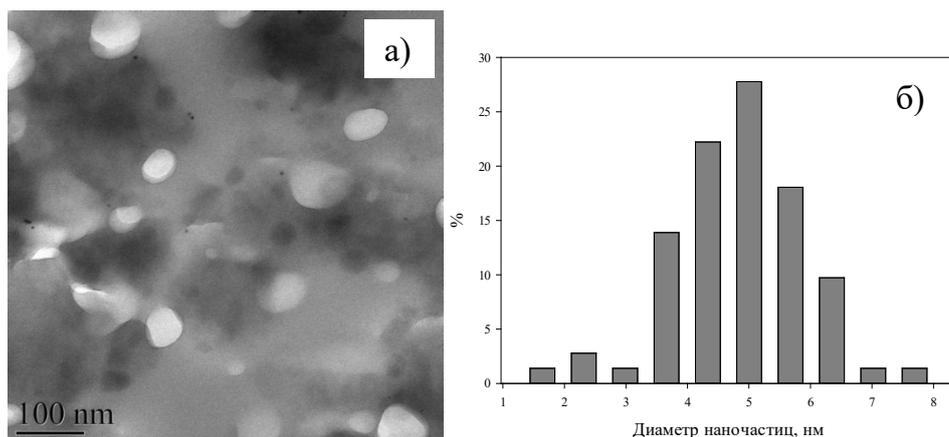


Рис. 2. Результаты ПЭМ исследования катализатора Pd/MN100-2, взятого после однократного использования в реакции Сузуки: а) ПЭМ микрофотография катализатора Pd/MN100-2; б) гистограмма распределения наночастиц по размерам

Важно отметить, что в этом образце также была обнаружена фракция маленьких НЧ палладия размером менее 2 нм (рис. 2 (б)). Таким образом, можно сделать вывод, что низкая скорость процесса осаждения Pd(0) и агрегации НЧ палладия в ходе проведения реакции Сузуки с использованием исходного (невосстановленного) образца Pd/MN100-2, вероятно, отвечает за наблюдаемую активность данного катализатора. В катализаторе Pd/MN100-3 после однократного использования в реакции Сузуки сформировались наночастицы палладия с относительно широким распределением по размерам (средний диаметр составил 3.7 ± 1.4 нм), а также агрегаты НЧ диаметром до 11 нм. Таким образом, в случае образцов Pd/MN100-2 и Pd/MN100-3 данные ПЭМ не могут объяснить наблюдаемые различия в каталитической активности и быструю дезактивацию образца Pd/MN100-3.

Невосстановленные катализаторы, взятые после однократного использования в реакции Сузуки, также были охарактеризованы методом РФЭС. Для всех катализаторов после первого использования процентное содержание Pd(II) на поверхности снизилось в 1.5 – 1.7 раз, тогда как суммарное процентное содержание кластеров и наночастиц увеличилось приблизительно в 2 – 3 раза по сравнению с исходными (невосстановленными) катализаторами. Однако, в случае образцов Pd/MN100-1 и Pd/MN100-3 обнаруживается присутствие на поверхности значительной доли металлического палладия именно в форме наночастиц и/или их агрегатов, что согласуется с данными ПЭМ. Необходимо также отметить, что после реакции Сузуки на поверхности всех образцов в 2 – 3 раза увеличилось содержание Pd, что, вероятно, связано с миграцией палладия из объема полимера к его поверхности.

Таким образом, по результатам исследования невосстановленных катализаторов методами ПЭМ и РФЭС, показано, что состав и морфология каталитически активной фазы претерпевает существенные изменения в ходе реакции Сузуки. Была исследована зависимость между содержанием различных форм палладия на поверхности

невосстановленных катализаторов, взятых после однократного использования в реакции Сузуки, и конверсией 4-броманизола, наблюдаемой по истечении 60 мин реакции (рис. 3).

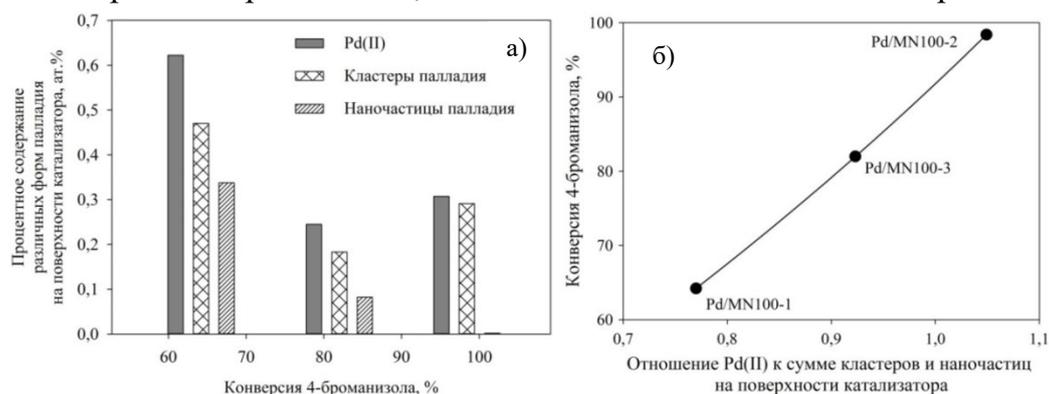


Рис. 3. а) Зависимость конверсии 4-броманизола от процентного содержания различных форм палладия на поверхности катализатора; б) зависимость конверсии 4-броманизола от отношения Pd(II) к сумме кластеров и наночастиц на поверхности катализатора

Очевидно, что чем меньше содержание НЧ палладия, то есть чем медленнее идут процессы осаждения металлического Pd, тем выше достигаемая конверсия (рис. 3 (а)), но для других форм палладия (маленькие кластеры и Pd(II)) однозначной зависимости нет. Однако, допуская, что в случае невосстановленных образцов именно Pd(II) отвечает за наблюдаемую каталитическую активность, была найдена линейная зависимость между конверсией 4-броманизола и отношением Pd(II) к сумме кластеров и наночастиц палладия на поверхности. Чем больше это отношение, тем выше конверсия 4-броманизола (рис. 3 (б)).

При исследовании предварительно восстановленных катализаторов время реакции составило 180 минут, и максимальная конверсия 4-броманизола (88.7%) была получена при использовании катализатора Pd/MN100-2-B. При этом конверсия 4-броманизола для всех восстановленных катализаторов была ниже по сравнению с исходными (невосстановленными) образцами. Вероятно, это связано с тем фактом, что в случае исходных катализаторов серии Pd/MN100, каталитически активной фазой являлись соединения Pd(II), тогда как в случае образцов, предварительно восстановленных, палладий преимущественно содержится в виде Pd(0).

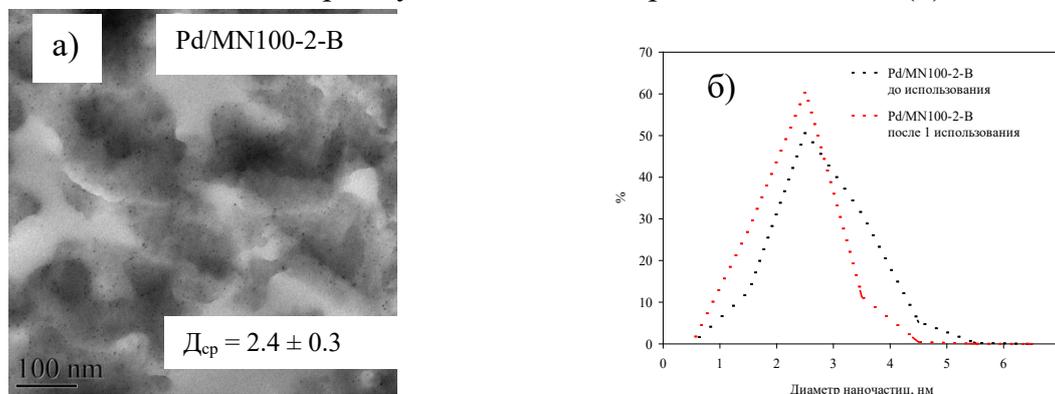


Рис. 4. Результаты ПЭМ исследования восстановленного катализатора Pd/MN100-2-B после однократного использования в реакции Сузуки: а) ПЭМ микрофотография; б) гистограмма распределения наночастиц по размерам до и после реакции Сузуки.

Для образца Pd/MN100-2-B, как для наиболее активного, также были получены

данные ПЭМ микрофотографии после однократного использования в реакции Сузуки (рис. 4). Было обнаружено, что после реакции кросс-сочетания средний диаметр НЧ незначительно уменьшается (рис. 4 (б)). Это подтверждает выдвинутое предположение о том, что НЧ палладия, образовавшиеся в процессе восстановления, служат источником Pd(II), отвечающих за наблюдаемую активность катализаторов.

Принимая допущение, что имеет место гомогенный механизм, и растворимые формы Pd (II), образующиеся в результате взаимодействия наночастиц Pd(0) с 4-броманизолом, отвечают за наблюдаемую каталитическую активность, была найдена противоположная зависимость (рис. 5): чем больше наночастиц на поверхности катализатора, тем выше конверсия 4-броманизола.

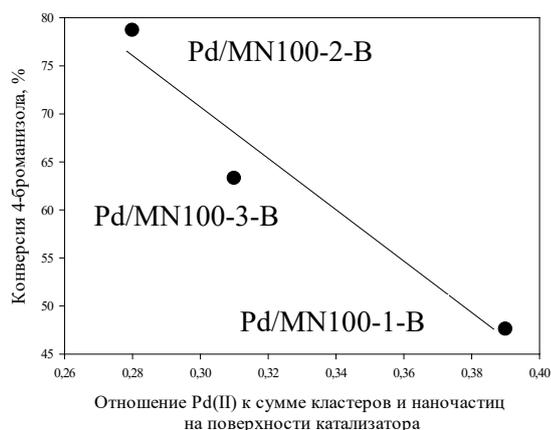


Рис. 5. Зависимость конверсии 4-броманизола от отношения Pd(II) к сумме кластеров и наночастиц на поверхности восстановленного катализатора

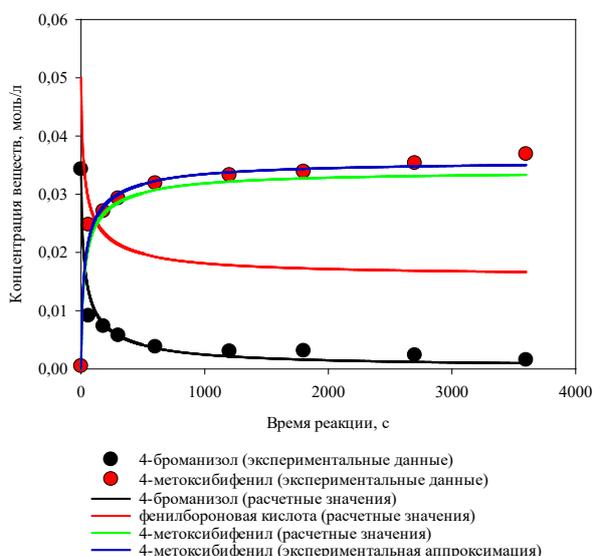


Рис. 6. Сравнение экспериментально измеренных значений концентраций реагентов и расчетных кинетических кривых, полученных, исходя их предположения о третьем порядке реакции

Необходимо также отметить, что согласно данным РФЭС в образце Pd/MN100-2-B после реакции Сузуки увеличилось содержание палладия на поверхности, что, вероятно, связано с миграцией палладия из объема полимера к его поверхности. В тоже время, после однократного использования катализатора Pd/MN100-2-B снизилось содержание PdCl₂(CH₃CN)₂ и наночастиц палладия на поверхности, при этом доля кластеров увеличилась. Предварительные опыты, проведенные в отсутствие одного из реагентов, показали, что без фенолбороновой кислоты концентрация 4-броманизола в реакционной смеси не изменяется, означая, что в условиях реакции с использованием катализаторов серии Pd/MN100 процессы дебромирования и гомосочетания 4-броманизола не протекают. С другой стороны, в отсутствие 4-броманизола происходит гомосочетание фенолбороновой кислоты и образуется побочный продукт – бифенил. Для определения оптимальных условий протекания реакция Сузуки между

4-броманизолом и фенилбороновой кислотой в присутствии монометаллических катализаторов варьировались следующие параметры процесса: скорость перемешивания; температура, количество фенилбороновой кислоты, количество катализатора, тип и концентрация основания, состав растворителя.

Для определения константы скорости и сравнения активности катализаторов в случае сложных реакций используют значения начальной скорости реакции. Однако в случае реакции Сузуки применять данный метод не целесообразно по двум причинам: неточность графического вычисления скорости быстропротекающей реакции и тот факт, что метод не позволяет описать замедление скорости реакции. Согласно литературным и экспериментальным данным, полученным при варьировании прекурсора, в реакции кросс-сочетания помимо концентраций субстратов (4-броманизола и фенилбороновой кислоты) при выводе кинетического уравнения следует учитывать еще и концентрацию основания (NaOH). Установлено, что скорость реакции подчиняется кинетическому уравнению с третьим порядком по реагентам. Следовательно, исследуемый процесс описывается уравнением:

$$v = k \cdot [4\text{-БрАн}] \cdot [\text{ФБК}] \cdot [\text{NaOH}] \quad (1),$$

где k – это константа скорости реакции, $[4\text{-БрАн}]$, $[\text{ФБК}]$ и $[\text{NaOH}]$ – концентрации 4-броманизола, фенилбороновой кислоты и гидроксида натрия, соответственно.

Константы скорости реакции найдены обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов при минимизации квадратичных отклонений экспериментальных значений концентраций 4-броманизола и 4-метоксибифенила и соответствующих расчетных величин, полученных при интегрировании вышеприведенного выражения (1), представленного в виде дифференциального уравнения. На рис. бна примере данных опыта, выполненного в инертной атмосфере (под азотом) в водном растворе этанола (80.0 об.%, 30 мл) при температуре 60°C в присутствии NaOH (1.5 ммоль) при скорости перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту с использованием невосстановленного катализатора Pd/MN100-2, представлено сравнение экспериментально измеренных значений концентраций реагентов и расчетных кинетических кривых, полученных, исходя их предположения о третьем порядке реакции. Очевидно, что предложенное кинетическое уравнение способно достаточно точно описать наблюдаемые зависимости. Поэтому, данное уравнение было использовано для расчета констант скоростей во всех экспериментах.

Таким образом, оптимальными условиями проведения реакции Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой являются: инертная атмосфера (азот), температура 60 °C, сильное основание (NaOH) в количестве 1.5 ммоль и водной раствор этанола (содержание этанола составило 80.0 об.%, 30 мл) в качестве растворителя. В этих условиях была получена максимальная конверсия 4-броманизола 98.6% (константа скорости $k = 6.5 \text{ л}^2\text{моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$), при этом выход 4-метоксибифенила составил 93.0%. Кроме того, как при использовании невосстановленного, так и в случае восстановленного катализаторов предполагается, что преобладающим является гомогенный механизм

реакции Сузуки. При этом, в случае восстановленного катализатора НЧ Pd(0), вероятно, служат источником растворимых форм палладия, отвечающих за наблюдаемую активность катализатора. Однако вопрос о том, активна ли сама поверхность НЧ палладия в реакции Сузуки или она играет роль исключительно «резервуара» каталитически активных форм (другими словами, возможен ли смешанный гомогенно-гетерогенный механизм) остается открытым. Чтобы ответить на данный вопрос, был синтезирован ряд биметаллических катализаторов и протестирован в выбранных оптимальных условиях.

Результаты исследования биметаллических Au-Pd катализаторов на основе СПС марки MN100.

Профиль линейного сканирования поперечного сечения биметаллических частиц (рис.7) показывает, что в катализаторах Au-Pd/MN100-2-БГН и Au-Pd/MN100-3-БГН образуются наночастицы со структурой ядро-оболочка, в которых сигнал палладия определяется на поверхности НЧ, а сигнал золота – в ядре. Для катализатора Au-Pd/MN100-3-БГН было обнаружено, что толщина слоя палладия составляет менее 1 нм (рис. 7 (г)), что соответствует приблизительно 2-3 монослоям атомов Pd. Тогда как для катализатора Au-Pd/MN100-2-БГН толщина слоя палладия составила 1 – 2 нм (рис. 7(б)), что соответствует приблизительно 5-ти монослоям атомов палладия. Согласно литературным данным, оптимальной для биметаллических НЧ Au-Pd, применяемых в качестве катализаторов реакции Сузуки, является толщина палладиевой оболочки, равная трем атомным слоям.

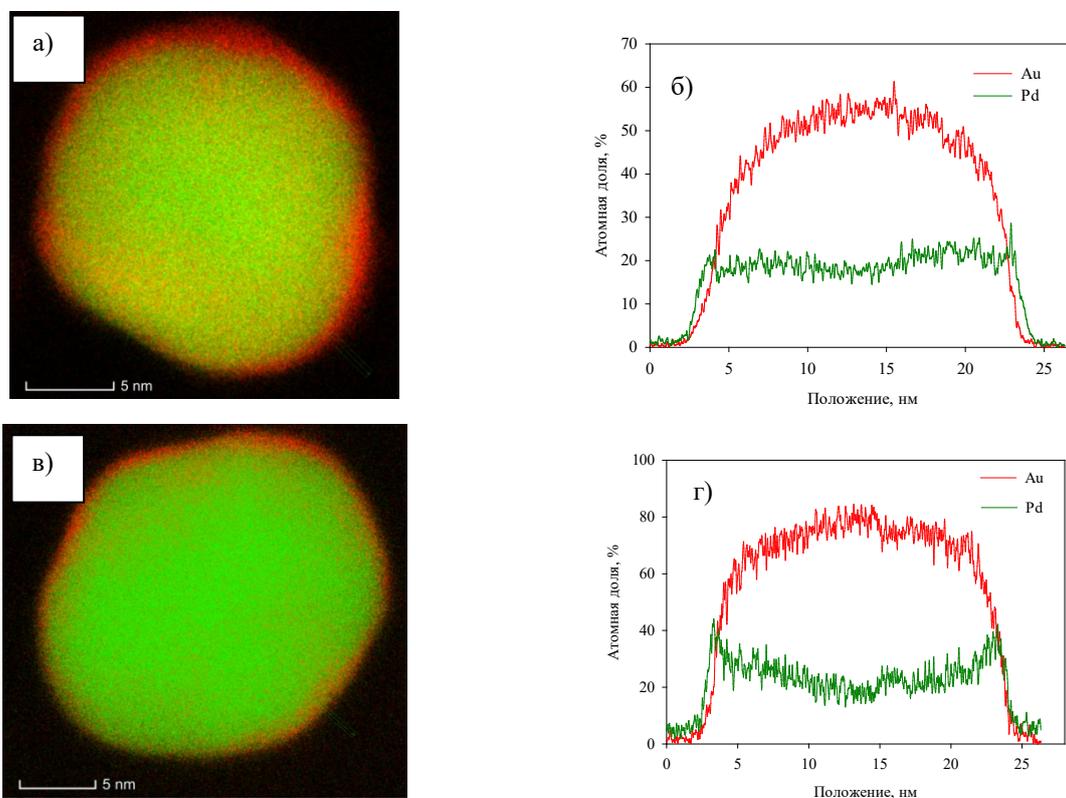


Рис. 7. Комбинированное изображение отдельных наночастиц и профили линейного сканирования поперечного сечения частиц: а), б) Au-Pd/MN100-2-БГН; в), г) Au-Pd/MN100-3-БГН

По результатам рентгеноструктурного анализа было показано, что рентгенограмма биметаллического катализатора Au-Pd/MN100-2-БГН (рис. 8) практически совпадает по положению и форме пиков с рентгенограммой монометаллического образца Au/MN100-В. Такая особенность типична для частиц, имеющих четкую структуру Au_{ядро}-Pd_{оболочка}. Известно, что аналитический сигнал, получаемый при РФА, главным образом, определяется элементами, которые находятся в центре кластера, чем элементами, находящимися на периферии.

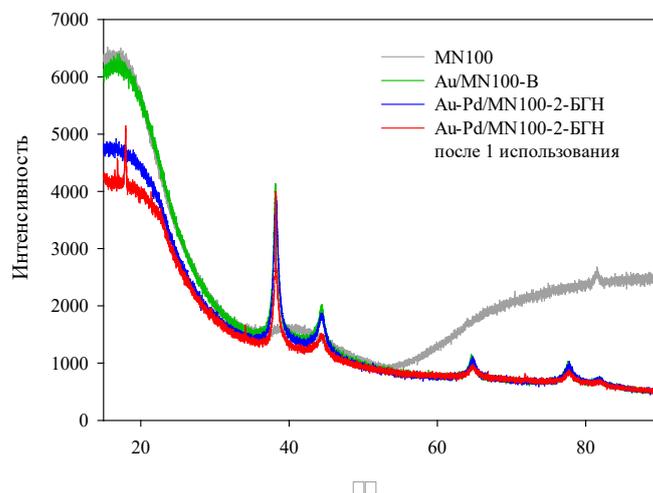


Рис. 8. Результаты рентгеноструктурного анализа катализаторов Au/MN100-В и Au-Pd/MN100-2-БГН

Также, по результатам рентгеноструктурного анализа было обнаружено, что частицы золота, составляющего ядро, имеют форму, близкую к икосаэдрической, о чем свидетельствует преобладание граней (111) (угол 2θ составляет приблизительно 38°) и (200) (угол 2θ составляет приблизительно 44°), что хорошо согласуется с данными ПРЭМ.

Таблица 3. Результаты тестирования моно- (Pd/MN100-БГН) и биметаллических (Au-Pd/MN100-БГН) катализаторов, синтезированных при варьировании содержания Pd (значения указаны на время реакции 180 мин)

Катализатор	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %
Au-Pd/MN100-1-БГН	97.82	97.97	95.83
Pd/MN100-4-БГН	93.80	98.38	92.28
Au-Pd/MN100-2-БГН	94.39	98.86	93.32
Pd/MN100-5-БГН	89.09	98.43	87.69
Au-Pd/MN100-3-БГН	78.81	99.04	78.06
Pd/MN100-6-БГН	38.43	99.37	38.19

Биметаллические катализаторы, синтезированные при варьировании содержания Pd, были протестированы в реакции Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) при следующих условиях:

основание NaOH (1.5 ммоль), температура 60 °С, растворитель – водный раствор этанола (80 об.%, общий объем жидкой фазы 30 мл), инертная атмосфера (азот), масса катализатора – 50 мг. Кроме того, в целях выявления синергетического эффекта от присутствия золота, были протестированы монометаллические катализаторы с содержанием Pd, эквивалентным биметаллическим образцам, так же предварительно восстановленные водным раствором NaBH₄. Результаты тестирования представлены в таблице 3.

Следует отметить, что конверсия 4-броманизола была незначительной при использовании катализатора Au/MN100 (за 3 часа конверсия 4-броманизола составила 7.8% в случае предварительного восстановления в токе H₂ и 1.1% в случае восстановления водным раствором NaBH₄).

Согласно таблице 3 положительное влияние золота в биметаллических образцах наиболее заметно при использовании катализатора с содержанием Pd 0.35%(масс.) (Au-Pd/MN100-3-БГН). Этот факт согласуется с данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, показывая, что чем меньше толщина Pd оболочки, тем выше активность катализатора. В случае Au-Pd/MN100-1-БГН с содержанием палладия 1.2%(масс.) активности монометаллического и биметаллического образцов слабо отличаются, что косвенно свидетельствует о формировании слоя палладия, близкого по характеристикам к сплошному металлическому палладию. Можно предположить, что повышение конверсии 4-броманизола при использовании образцов Au-Pd/MN100-2-БГН и Au-Pd/MN100-3-БГН по сравнению с их монометаллическими аналогами (Pd/MN100-5-БГН и Pd/MN100-6-БГН) связано с ускорением присоединения арилгалогенида к палладию, что сопряжено с переходом палладия из состояния Pd(0) в Pd(II).

Для подтверждения данного предположения, реакция Сузуки с использованием катализаторов Au/MN100-В, Pd/MN100-6-БГН и Au-Pd/MN100-3-БГН, проводилась при облучении биметаллических образцов в видимой области спектра. По результатам тестирования моно- (Au, Pd) и биметаллических (Au-Pd) катализаторов было обнаружено, что при проведении реакции кросс-сочетания на свету с использованием Au-Pd/MN100-3-БГН конверсия 4-броманизола составила 74%, что на 18% превышает значение конверсии 4-броманизола, достигаемой в аналогичных условиях в темноте (56%). При этом облучение светом в видимой области спектра практически не повлияло на поведение монометаллических образцов. Данный факт, вероятно, связан с тем, что НЧ золота, стабилизированные СПС, изначально обладают низкой активностью в реакции кросс-сочетания Сузуки, тогда как палладий не является плазмонным металлом в видимой области спектра. Повышение каталитической активности биметаллического образца при проведении реакции на свету, вероятно, связано с возникновением локального поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) на поверхности Au, доступной действию излучения, что позволяет ускорить стадию окислительного присоединения 4-броманизола к Pd за счет переноса на палладий возбужденных электронов.

Гипотеза о механизме. В результате проведенного исследования было

установлено, что Pd-содержащие катализаторы на основе СПС принадлежат к катализаторам так называемого «коктейльного» типа, так как в них содержится несколько форм палладия, согласно данным РФЭС. Таким образом, в зависимости от того, какой тип палладия (Pd(II) или Pd(0)) преобладает в составе исходного катализатора, он может либо отвечать за наблюдаемую каталитическую активность либо являться источником каталитически активных форм.

В случае невозстановленных катализаторов серии Pd/MN100, катализатор, вероятно, вступает в реакционный цикл на стадии формирования комплекса между Pd(II) и фенолбороновой кислотой, предварительно активированной эквимольным количеством гидроксида натрия (стадия трансметаллирования), за которым следует формирование 4-метоксибифенила (стадия восстановительного элиминирования). При этом сформировавшийся Pd(0) осаждается в порах полимерного носителя в форме наночастиц, что подтверждено данными ПЭМ для катализатора Pd/MN100-2. При этом предполагается, что трансметаллирование, которое происходит при участии фенолбороновой кислоты, отвечает за формирование не только 4-метоксибифенила, но также и побочного продукта – бифенила.

В случае восстановленного катализатора Pd/MN100, содержащего преимущественно палладий в форме наночастиц Pd(0), также предполагается гомогенный механизм реакции. Однако катализатор в данном случае вступает в каталитический цикл со стадии окислительного присоединения 4-броманизола к Pd(0) из-за чего скорость превращения 4-броманизола при использовании восстановленных катализаторов серии Pd/MN100 существенно ниже по сравнению с невозстановленными. Кроме того, согласно данным ПЭМ, после однократного использования в реакции Сузуки уменьшается диаметр наночастиц, что, вероятно связано с переходом Pd(0) в Pd(II).

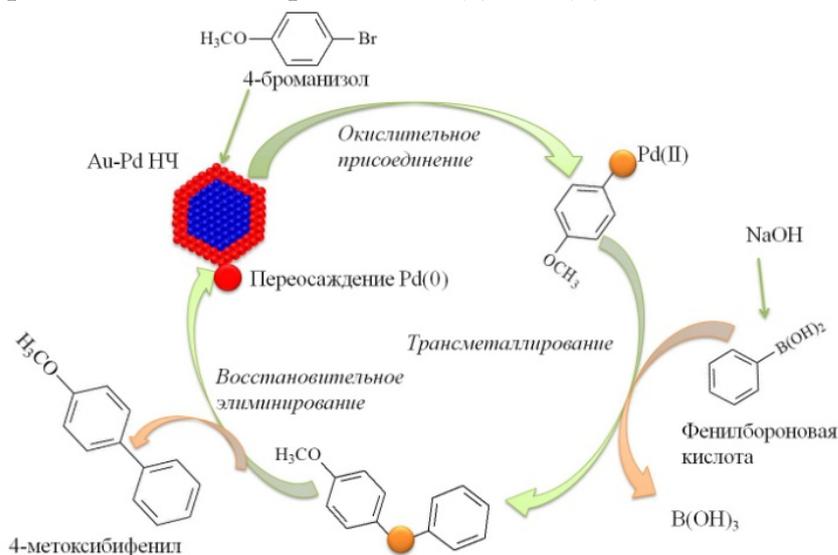


Рис. 9. Упрощенная схема участия биметаллических катализаторов Au-Pd/MN100 в реакции Сузуки

В случае использования биметаллических Au-Pd катализаторов реакция Сузуки, вероятно, начинается на поверхности наночастиц со стадии окислительного

присоединения 4-броманизола к Pd(0). При этом при облучении биметаллических образцов волнами в видимой области спектра эта стадия ускоряется за счет переноса на палладий возбужденных электронов. Кроме того, золото способствует ускорению пересадки Pd на поверхность биметаллических частиц (рис. 9).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе СПС марки MN100 синтезирован ряд монометаллических катализаторов при варьировании природы прекурсора (PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$) и содержания палладия. Показано, что выбранная методика позволяет синтезировать катализаторы, содержащие после восстановления наночастицы палладия диаметром 2-4 нм. Кроме того, выявлено, что все синтезированные катализаторы (как исходные, так и восстановленные водородом) содержат одновременно различные формы палладия (наночастицы, малые кластеры Pd_n , исходный прекурсор и продукт его частичного гидролиза в случае $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$), каждая из которых может принимать участие в каталитическом цикле.

Также впервые синтезированы биметаллические Au-Pd катализаторы с различным содержанием палладия с использованием $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и HAuCl_4 в качестве прекурсоров. Обнаружено, что в случае биметаллических катализаторов Au-Pd происходит формирование наночастиц со структурой ядро(Au)-оболочка(Pd). При этом в зависимости от соотношения двух металлов варьируется толщина слоя палладия, что позволяет создавать структуры, оптимальные для достижения эффекта локального поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) при проведении реакции Сузуки в диапазоне волн в видимой области спектра.

2. Разработана методика и проведено тестирование синтезированных монометаллических катализаторов на основе СПС в реакции кросс-сочетания между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой. В результате, согласно данным тестирования выбран оптимальный катализатор Pd/MN100-2 (прекурсор $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$). Для катализатора Pd/MN100-2 проведено исследование влияния скорости перемешивания, массы катализатора, температуры, природы и концентрации основания, состава растворителя и состава газовой фазы, на основании которого определены оптимальные условия проведения реакции, обеспечивающие максимальную конверсию 4-броманизола (98.6% в случае невосстановленного образца и 88.6% в случае катализатора, предварительно восстановленного в токе водорода): скорость перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту, масса катализатора 50 мг, инертная атмосфера (азот), температура 60 °С, 1.5 ммоль NaOH в качестве основания, растворитель – водный раствор этанола (80.0 об.%).

3. Рассчитаны константы скорости реакции Сузуки с использованием интегрального метода Ньютона, исходя из предположения, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов (4-броманизола, фенилбороновой кислоты и гидроксида натрия), взятых в первой степени, что хорошо описывает полученные кинетические кривые.

4. По результатам РФЭС и ПЭМ выявлено, что Pd-содержащие катализаторы на основе СПС принадлежат к катализаторам так называемого «коктейльного» типа, то есть содержат несколько форм палладия, которые претерпевают взаимные превращения в ходе реакции Сузуки. В случае невосстановленных образцов (каталитически активной формой палладия служит соль Pd(II)) имеет место формирование частиц Pd(0) в порах полимерного носителя и происходит так называемое созревание Оствальда. В случае предварительно восстановленных катализаторов, которые содержат преимущественно наночастицы Pd(0), происходит постепенный переход палладия из состава частиц в раствор в процессе реакции, и имеет место гомогенный механизм: наночастицы Pd(0) служат источником Pd(II), отвечающего за наблюдаемую активность катализаторов.

5. Для биметаллических катализаторов серии Au-Pd/MN100 обнаружено, что максимальный эффект от присутствия золота проявляется при использовании катализатора с содержанием Pd 0.35%(масс.) с наименьшей толщиной Pd оболочки среди исследованных образцов. Показано, что при облучении биметаллических образцов волнами в видимой области спектра конверсия 4-броманизола увеличивается в 1.3 раза по сравнению с опытом в темноте. Данный факт связан с возникновением ЛППР на поверхности Au, что, вероятно, позволяет ускорить стадию окислительного присоединения 4-броманизола к палладию за счет переноса на палладий возбужденных электронов.

6. Выдвинута гипотеза о механизме протекания реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой в присутствии моно- и биметаллических катализаторов на основе СПС. Независимо от того, какой катализатор используется (невосстановленный или предварительно обработанный в токе водорода), предполагается гомогенный механизм реакции Сузуки. Однако, в случае применения биметаллических Au-Pd катализаторов реакция Сузуки, вероятно, начинается на поверхности наночастиц со стадии окислительного присоединения 4-броманизола к Pd(0), а затем уже продолжается с участием растворенных форм палладия.

7. По результатам проведенных исследований получено два патента РФ на изобретение: № 2580107 «Способ получения 4-метоксибифенила реакцией Сузуки-Мияура» и № 2627165 «Способ получения полимерсодержащего катализатора реакции Сузуки».

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. **Nemygina N.A.**, Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Sulman E.M., Kiwi-Minsker L. Intensification of Pd-catalyzed Suzuki cross-coupling: influence of second metal addition, reactor type and visible light irradiation // *Chemical Engineering Transactions*. 2018. V. 70. P. 1363-1368.
2. **Nemygina N.**, Nikoshvili L., Tiamina I., Bykov A., Smirnov I., LaGrange T., Kaszkur Z., Matveeva V., Sulman E., Kiwi-Minsker L. Au (core)/Pd (shell) Bimetallic Nanoparticles Immobilized within Hyper-crosslinked Polystyrene for Mechanistical Study of Suzuki Cross-

coupling: Homogeneous or Heterogeneous Catalysis? // *Organic Process Research & Development*. 2018. P. 22 (12). P. 1606-1613.

3. **Немыгина Н.А.**, Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Сульман Э.М., Kiwi-Minsker L. Многообразие форм палладия, стабилизированных сверхсшитым полистиролом, и их влияние на активность катализаторов кросс-сочетания Сузуки // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2018. №5. С. 55-58.

4. **Немыгина Н.А.**, Бахвалова Е.С., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М. Возможность использования биметаллических катализаторов в реакциях Сузуки, Хека и Соногашира // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2018. №11. С. 59-61.

5. **Немыгина Н.А.**, Е.В. Семенова, Никошвили Л.Ж., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Kiwi-Minsker L. Реакция кросс-сочетания Сузуки в присутствии моно- и биметаллических Au- и Pd-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2017. № 4. С. 37-41.

6. **Немыгина Н.А.**, Семёнова Е.В., Сульман М.Г., Kiwi-Minsker L. Применение Pd- и Au-содержащих моно- и биметаллических катализаторов на основе сверхсшитого полистирола в реакции кросс-сочетания Сузуки // *Вестник ТвГТУ*. 2017. №1. вып. 31. С. 114-117.

7. **Немыгина Н.А.**, Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Kiwi-Minsker L. Оптимизация условий синтеза 4-метоксибифенила реакцией Сузуки-Мияура с использованием полимер-содержащего катализатора // *Вестник ТвГУ. Серия «Химия»*. 2017. № 3. С. 37-43.

8. **Nemygina N.A.**, Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M., Kiwi-Minsker L. Pd-Nanoparticles confined within hollow polymeric framework as effective catalysts for the synthesis of fine chemicals // *Topics in Catalysis*. 2016. V. 59 (13). P. 1185-1195.

9. **Nemygina N.**, Nikoshvili L., Bykov A., Sidorov A., Molchanov V., Sulman M., Tyamina I., Stein B., Matveeva V., Sulman E., Kiwi-Minsker L. Catalysts of Suzuki Cross-Coupling Based on Functionalized Hyper-cross-linked Polystyrene: Influence of Precursor Nature // *Org. Process Res. Dev.* 2016. V. 20 (8). P. 1453-1460.

10. **Nemygina N.A.**, Nikoshvili L.Zh., Sulman M.G., Matveeva V.G., Sulman E.M. Suzuki Cross-coupling in environmentally friendly solvents in a batch mode using hypercrosslinked polystyrene-supported Pd catalysts // *Chemical engineering transactions*. 2016. V. 52. P. 691-696.

11. Nikoshvili L., **Nemygina N.**, Bykov A., Sidorov A., Matveeva V., Tyamina I., Sulman M., Sulman E., Stein B. Synthesis of 4-methoxybiphenyl using Pd-containing catalysts based on polymeric matrix of functionalized hypercrosslinked polystyrene // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 2015. V. 10 (3). P. 265-265.