

Л. Ф. Шаранда, Н. А. Бумагин, Н. Е. Голанцов, М. В. Ливанцов,
член-корреспондент НАН Украины **В. М. Огенко,**
академик НАН Украины **С. В. Волков**

Высокоэффективные наноразмерные каталитические системы Pd/C/Al₂O₃ в реакциях кросс-сочетания в водной среде

Разработана наноразмерная палладиевая каталитическая система со структурой “ядро(Al₂O₃)–углеродная оболочка–палладий” для реакций кросс-сочетания. Синтезированные палладиевые катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях Сузуки, Хека, Соногаширы (выход 91–98%) и позволяют проводить реакции в воде — экологически безопасном растворителе, легко регенерируются и не теряют своей активности при многократном использовании.

Комплексы палладия являются эффективными катализаторами реакций образования связи углерод-углерод. Наиболее известные из них это реакции Кумады, Негиши, Сузуки, Хека и Соногаширы, которые включают взаимодействие металлоорганических соединений, олефинов и терминальных ацетиленов с органическими галогенидами [1, 2]. Реакции кросс-сочетания широко используются в современном органическом синтезе в качестве эффективных методов получения полифункциональных биариллов, арилированных олефинов и ацетиленов, а также их гетероциклических аналогов. Соединения этого типа являются структурными элементами современных лекарственных субстанций, входят в состав жидкокристаллических композиций, используются для разработки новых материалов. О важности работ в этой области свидетельствует присуждение Нобелевской премии по химии 2010 г. профессорам Негиши, Сузуки и Хеку, выполнивших пионерские исследования реакций кросс-сочетания [3]. Ключевым параметром, определяющим эффективность реакций кросс-сочетания, является природа лиганда в комплексе палладия, используемого в качестве катализатора. Традиционно применяемые фосфиновые лиганды вследствие токсичности, легкой окисляемости, а также высокой стоимости, малоприспособны для масштабного применения в процессах тонкого органического синтеза. Поэтому вполне объяснима тенденция последних 10 лет по разработке альтернативных катализаторов, не содержащих фосфиновых лигандов. В качестве таких лигандов предложено использовать гетероциклические карбены, оксазолины, пиридины, гидразоны, пиразолы, фенантролины, гуанидины, хинолины, карбазоны, тетразолы, аминокислоты, амины [4], тиолы [5], дендримеры [6]. Однако далеко не все из этих соединений легкодоступны, очень часто приемлемая каталитическая активность достигается только в присутствии большого количества катализатора (>1 мол. % Pd). Более того, для проведения каталитических реакций обычно используют токсичные и пожароопасные органические растворители: бензол, толуол, диоксан, 1,2-диметоксиэтан и тетрагидрофуран. Идеальным с точки зрения экологии при разработке технологий реакций кросс-сочетания было бы использование в качестве среды для проведения реакции воды — самого экологичного из всех известных растворителей, при катализе многоразовыми гетерогенными катализаторами (“зеленая химия”) [7]. Именно поэтому все большее

© Л. Ф. Шаранда, Н. А. Бумагин, Н. Е. Голанцов, М. В. Ливанцов, В. М. Огенко, С. В. Волков, 2013

внимание уделяется разработке гетерогенных каталитических процессов в водных средах, поскольку они, в отличие от рассмотренных выше гомогенных катализаторов, легко отделяются от продуктов реакций и могут быть использованы многократно. Гетерогенный катализ оказывает огромное влияние на мировую экономику, так как более 90% химических процессов проходят с использованием катализаторов [8]. Одной из областей катализа, которая развивается быстрыми темпами, является нанокатализ. Поразительные новые каталитические свойства, включая значительное усиление каталитической активности и селективности, были получены с использованием наночастиц по сравнению с их объемными аналогами [9]. При разработке каталитической системы, наряду с размером частиц, важными параметрами являются также природа носителя, его геометрия, физико-химическое окружение каталитического центра, что и определяет активность, селективность и стабильность работы катализатора.

Целью данной работы является разработка наноразмерной гетерогенной каталитической наносистемы со структурой “ядро–углеродная оболочка–палладий” на основе наночастиц пирогенного оксида алюминия с углеродным покрытием и последующим образованием на их поверхности наночастиц нуль-валентного палладия для проведения реакций кросс-сочетания.

Экспериментальная часть. Непористый пирогенный оксид алюминия ($S_{\text{ВЕТ}}(N_2) = 155 \text{ м}^2/\text{г}$), с средним размером частиц 5–8 нм, синтезированный высокотемпературным гидролизом хлорида алюминия использован в качестве ядра алюмоуглеродного носителя. Адсорбцию 4,4-метиленидифенилдиизоцианата (МДИ) проводили с использованием 0,04 М раствора МДИ в ксилоле. Оксид алюминия с нанесенным МДИ помещали в кварцевую кювету и вакуумировали на протяжении 10 ч, увеличивая температуру до 700 °С и выдерживали при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па на протяжении 2 ч для завершения пиролиза хемосорбированного арилзоцианата. Путем повторения цикла “модифицирование–пиролиз” был также подготовлен образец с большим содержанием углерода. Вышеописанная процедура позволила приготовить образцы с содержанием углерода 7,6 и 14,5 вес. %, обозначенных далее как C(7,6)/Al₂O₃ и C(14,5)/Al₂O₃ соответственно.

Нанесение палладия проводили по следующей методике: 100 мг C(7,6)/Al₂O₃ или C(14,5)/Al₂O₃ диспергировали в 2 мл хлороформа в течение 10 мин на ультразвуковой бане. К смеси прибавили раствор 5,4 мг комплекса бис(дибензилиденацетона) палладия (0) Pd(dba)₂ (dba = дибензилиденацетон) в 2 мл хлороформа и полученную смесь перемешивали 3–5 мин при нагревании до 60 °С. В течение этого времени винно-красная окраска комплекса перешла в светло-желтую окраску лиганда. Синтезированный образец отделили от маточника центрифугированием и декантацией, промыли хлороформом (2–3 мл) и высушили на воздухе при 80 °С в течение 1 ч. По данным элементного анализа содержание палладия в образцах составляет 1 вес. % (0,1 ммоль/г). Образцы обозначены как Pd/C(7,6)/Al₂O₃ и Pd/C(14,5)/Al₂O₃.

ИК спектры синтезированных образцов регистрировали в режиме отражения в интервале 400–4000 см⁻¹ с использованием ИК спектрометра с Фурье преобразованием Nexus Nicolet (Thermo Scientific). Термические исследования (TG/DTG-DTA) проводили на термовесах STA-1500 Н. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Quantachrome Autosorb-6В. Рентгеноструктурный анализ (РСА) исследовали в области 5–80°2θ на дифрактометре ДРОН 3 М с использованием источника излучения Cu Kα (λ = 1,54178 Å). Рентгеновские фотоэлектронные спектры записаны на фотоэлектронном спектрометре “SERIES 800 XPS” Kratos. Микрофото-

графии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены с использованием электронного микроскопа JEM100CX-II.

Результаты и обсуждение. Экспериментальные данные показывают, что МДИ является перспективным прекурсором для получения углеродного покрытия на оксидной поверхности. После контакта исходного оксида алюминия с раствором МДИ образец мгновенно окрасился в желтый цвет и не изменился после промывки его чистым о-ксилолом, что является косвенным доказательством его необратимой адсорбции на поверхности. С целью изучения взаимодействия МДИ с поверхностью пирогенного оксида алюминия был использован метод инфракрасной спектроскопии. ИК спектр чистого МДИ характеризуется наличием интенсивной полосы поглощения при 2268 см^{-1} , которая принадлежит к колебаниям изоцианатной (NCO) группы. После взаимодействия МДИ, как с поверхностью исходного пирогенного Al_2O_3 , так и с образцом $\text{C}(7,6)/\text{Al}_2\text{O}_3$, полоса поглощения, принадлежащая изоцианатной группе, не наблюдается, но появляются новые полосы поглощения при 1670 см^{-1} и 1545 см^{-1} , которые указывают на формирование (NH-CO) связей и относятся к колебаниям Амида I и Амида II соответственно [10]. Кроме того, наблюдается полоса поглощения при 1319 см^{-1} , относящаяся к колебаниям (N-H) + (C-N) связей [11]. Таким образом, из ИК-спектральных исследований следует, что на поверхности образцов происходит формирование привитых метиленидифенилдиизоцианатных комплексов.

С целью определения количества адсорбированного МДИ и углерода в синтезированных образцах, который образовался в результате его пиролиза, был использован термический метод исследования ТГ/ДТГ-ДТА. Результаты исследований показывают, что количество привитого МДИ на исходной поверхности пирогенного оксида алюминия составляет 19,2 вес. %. Содержание углерода в таком образце после пиролиза составляет 7,6 вес. %, что соответствует выходу по углероду 55%. Величина адсорбции МДИ на образце $\text{C}(7,6)/\text{Al}_2\text{O}_3$ после проведения второго цикла “модифицирование–пиролиз” оказалась немного меньше, чем на исходном оксиде алюминия и составила 12,8 вес. %, однако, выход по углероду после пиролиза значительно выше (75 вес. %). Следует отметить, что происходит мгновенное обесцвечивание раствора МДИ и после контакта с образцом $\text{C}(7,6)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Такая высокая степень адсорбции МДИ и высокий выход углерода показывают, что на поверхности оксида алюминия с углеродным покрытием существуют достаточно сильные центры, которые взаимодействуют с группами $\text{N}=\text{C}=\text{O}$.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов показал, что уже после первого цикла “модифицирование–пиролиз” на поверхности пирогенного оксида алюминия формируется аморфное углеродное покрытие, второй цикл приводит к наращиванию аморфного углеродного слоя на поверхности Al_2O_3 . После нанесения палладиевого комплекса $\text{Pd}(\text{dba})_2$ на поверхность $\text{C}(7,6)/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{C}(14,5)/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцов наблюдается некоторое расширение рефлексов в области $2\theta = 40 \div 70^\circ$, что может быть следствием формирования кластеров палладия на поверхности, однако из-за наложения пиков, относящихся к оксиду алюминия, это определить трудно. Следует отметить, что рефлексов, свидетельствующих об образовании оксида палладия на поверхности образцов, не обнаружено.

Исследования методом низкотемпературной адсорбции азота исходного пирогенного оксида алюминия и оксида алюминия с углеродным покрытием показали, что форма изотерм адсорбции азота для образцов $\text{C}(7,6)/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{C}(14,5)/\text{Al}_2\text{O}_3$ подобны и являются типичными для непористых материалов. Это означает, что структурные характеристики пирогенного оксида алюминия не изменилась после нанесения углеродного покрытия. Величина удельной поверхности для исследуемых образцов также одинакова и составляет $155\text{ м}^2/\text{г}$.

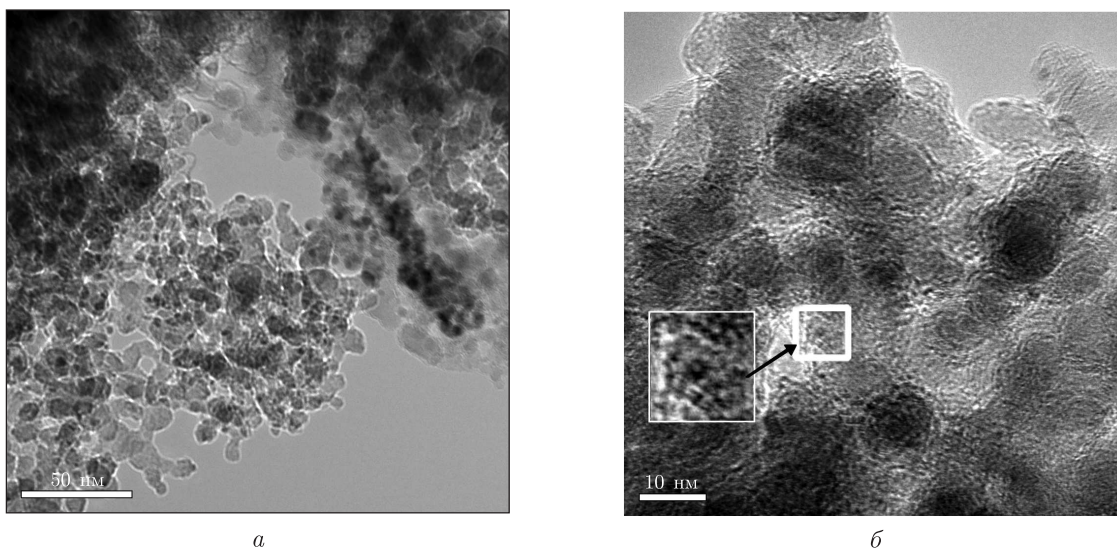


Рис. 1. ПЭМ микрофотографии образца Pd/C (14,5)/Al₂O₃)

Химический анализ показал, что образцы C(7,6)/Al₂O₃ и C(14,5)/Al₂O₃ содержат 1,4 и 2,3 вес. % азота соответственно.

На рис. 1 *a, б* представлены ПЭМ микрофотографии палладиевого катализатора Pd/C(14,5)/Al₂O₃, из которых можно видеть, что частицы палладия довольно равномерно распределены на поверхности синтезированного катализатора со средним размером 0,5–2,0 нм.

На рис. 2, *a* представлен РФЭ спектр комплекса Pd(dba)₂ в области энергии связи Pd3d электронов. Можно видеть, что Pd3d линия представлена дублетом линий 3d_{5/2} та 3d_{3/2} с максимумами при 336,8 эВ и 342,1 эВ главного и пика сателита соответственно. Положение этих линий согласуется с результатами, полученными для Pd (0) комплекса Pd₂(dba)₃, где показано значительное влияние лиганда на величину энергии связи Pd (0) [12]. Следует отметить, что в соответствии с базой РФЭС данных, энергия связи объемного металлического палладия лежит в области 335,0–335,9 эВ. На рис. 2, *б* представлен РФЭ спектр для образца Pd/C(14,5)/Al₂O₃. В полученных Pd3d линиях наблюдается четко выраженная асимметричность, свидетельствующая о том, что эти спектры являются комплексными и состоят из нескольких линий, которые взаимно перекрываются. Мы искусственно реконструировали экспериментальные РФЭС в области энергии связи Pd3d электронов с помощью трех индивидуальных линий: 336,5, 338,0, 339,6 эВ для Pd3d_{5/2} и 341,6, 343,2, 344,8 эВ для Pd3d_{3/2} линий. Компонента с энергией связи 336,5 эВ, очевидно, может быть отнесена к Pd (0) связанного с π-электронной системой углеродного покрытия. В пользу такого предположения (рис. 2, *в, г*) свидетельствует сильное уменьшение интенсивности линии C1s при 284,5 эВ, которая соответствует sp² типу химической связи в графите [13]. Напротив, можно видеть, что интенсивность линии C1s при 284,5 эВ, относящейся к углероду в sp³ состоянии, после нанесения палладиевого комплекса, увеличивается. РФЭС исследования также показали, что атомы азота встраиваются в углеродную структуру в различном химическом состоянии. В спектрах C(7,6)/Al₂O₃ и C(14,5)/Al₂O₃ образцов были обнаружены ряд линий N1s для атомов азота различного типа: пиридинового (398,3 эВ), пирролидонового (399,5 эВ), пиррольного (400,6 эВ) и “четвертичного” (401,4 эВ). Для образца C(7,6)/Al₂O₃ обнару-

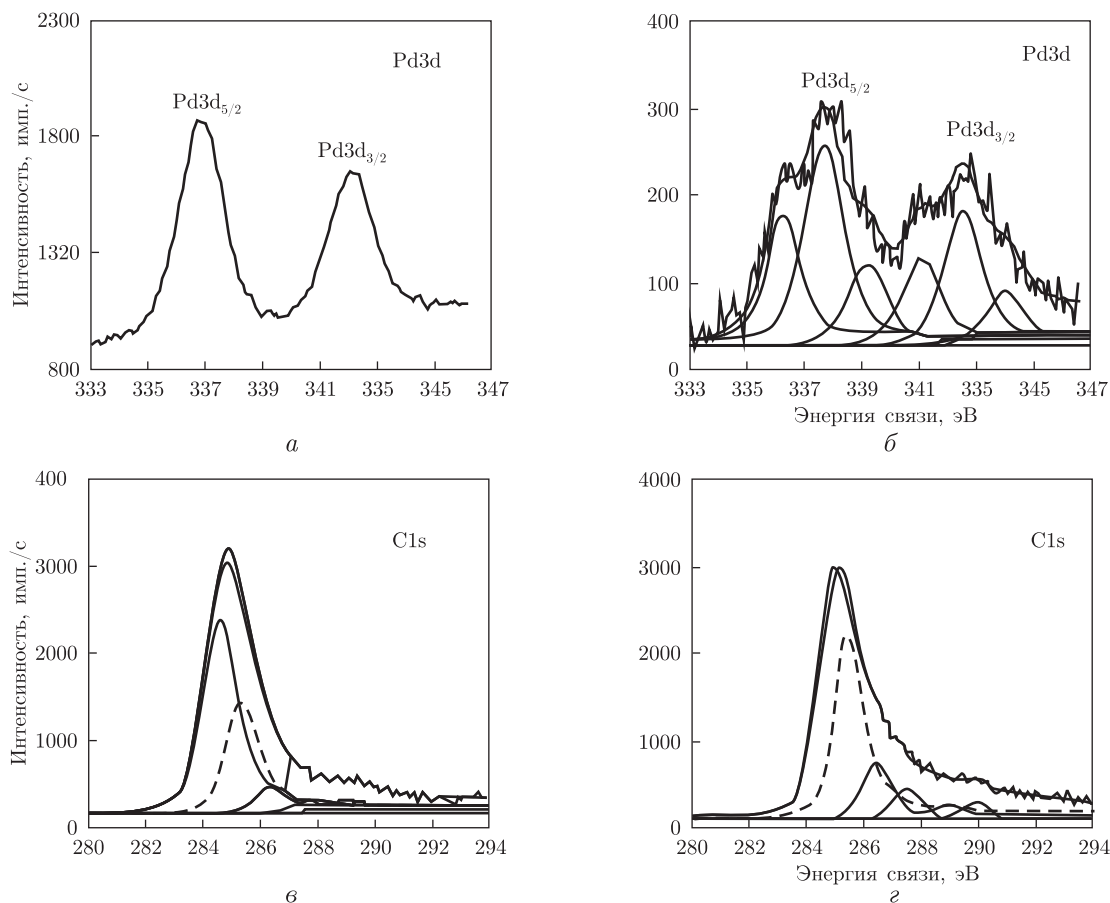


Рис. 2. РФЭ спектры в области энергии связи Pd3d электронов для комплекса Pd(dba)₂ (а), Pd/C(14,5)/Al₂O₃ (б) образца и в области энергии связи C1s для образца C(14,5)/Al₂O₃ (в), Pd/C(14,5)/Al₂O₃ (г)

жена также линия при 402 эВ, которая указывает на наличие связи N–Oх. Как известно, встраивание гетероатома азота в углеродную матрицу усиливает взаимодействие металла с подложкой, что приводит к изменению его электронной структуры [14]. В работе [15] показано, что природа взаимодействия палладия с углеродом (а, следовательно, и смещение $E_{св}$) зависит от состояния поверхности углерода и энергия связи может смещаться в высокоэнергетическую область до $\sim 2,1$ эВ в случае атомарного распределения палладия на поверхности. На основании вышеизложенного, мы полагаем, что линия Pd3d_{5/2} при 338,0 эВ относится к Pd (0) связанного с азотсодержащими группами углеродного покрытия.

Каталитическая активность полученных палладиевых катализаторов была испытана в реакциях Сузуки. Реакции осуществлялись на 0,1 мол. % Pd в воде при температуре кипения в присутствии K₂CO₃ и каталитических количеств Bu₄NBr для водонерастворимых субстратов. Все реакции осуществлялись за короткий промежуток времени, т. е. активность разработанных гетерогенных катализаторов превышает активность лучших гомогенных катализаторов. Дополнительной оптимизации условий реакции не потребовалось. Эксперименты выполнялись на воздухе в отсутствие инертной атмосферы, хотя обычно реакции этого типа проводят в атмосфере аргона или азота. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Данные по многократному использованию Pd/C(7,6)/Al₂O₃ и Pd/C(14,5)/Al₂O₃ катализаторов (0,1 мол % Pd) в реакции Сузуки 4–метоксифенил–борной кислоты с 3–бромбензойной кислотой¹

Рецикл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Выход ² , %									
Pd/C(7.6)/Al ₂ O ₃	92	95	91	95	94	93	95	97	94	96
Pd/C(14.5)/Al ₂ O ₃	94	93	93	98	96	97	97	95	98	97

¹1 ммоль Ag–Br, 1,2 ммоль Ag⁺V(OH)₂, 2,5 ммоль K₂CO₃, 5 мл воды, 100 °С, 15 мин.

²Препаративные выходы (выходы по данным ¹H ЯМР спектроскопии ~ 100%).

Таким образом, разработана наноразмерная каталитическая система “носитель–нанесенный металл” со структурой “ядро–углеродная оболочка–палладий”. Установлено, что палладий на поверхности носителя находится в высокодисперсном состоянии с размером частиц 0,5–2,0 нм. Полученные многоразовые гетерогенные палладиевые нанокатализаторы проявляют высокую каталитическую активность и могут быть использованы повторно более 10 раз без потери активности. Новые катализаторы позволяют проводить каталитические реакции в водных средах в отсутствие органических растворителей и инертной атмосферы. Полученные фундаментальные данные могут быть использованы в качестве основы при разработке “зеленых” технологий тонкого органического синтеза.

Работа выполнена при поддержке ГФФИ Украины (грант Ф40.3/047) и РФФИ (грант 11-08-90421-Укр-ф_а).

1. De Meijere A., Diederich F. Metal-catalyzed cross-coupling reactions. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 891 p.
2. Negishi E. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. – New York: John Wiley and Sons, 2002. – 1. – 1051 p.
3. Scientific background on the Nobel Prize in chemistry 2010. – Palladium-catalyzed cross coupling in organic synthesis. – The Royal Academy of Sciences. Swedish: Kungl. Vetenskaps-Academien, 2010. – 12 p.
4. Bellina F., Carpita A., Rossi R. Palladium catalysts for the Suzuki cross-coupling reaction: An overview of recent advances // Synthesis. – 2004. – 15. – P. 2419–2440.
5. Lu C.-H., Feng-Chih Chang F.-C. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-encapsulating amorphous palladium nanoclusters as catalysts for Heck reactions // ACS Catal. – 2011. – 1. – P. 481–488.
6. Astruc D., Ornelas C., Diallo A. K., Ruiz J. Extremely efficient catalysis of carbon-carbon bond formation using “click” dendrimer-stabilized palladium // Molecules. – 2010. – 15. – P. 4947–4960.
7. Polshettiwar V., Decottignies A., Len C., Fihri A., Suzuki-Miyaura. Cross-coupling reactions in aqueous media: green and sustainable syntheses of biaryls // ChemSusChem. – 2010. – 3, No 5. – P. 502–522.
8. Thomas J. M., Thomas W. J. Principles and practice of heterogeneous catalysis. – Weinheim: VCH, 1997. – 669 p.
9. Cuenya B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects // Thin Solid Films. – 2010. – 518. – P. 3127–3150.
10. Dechant J. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen An Polymeren / Ed. R. Danz, W. Kimmer, R. Schmolke. – Berlin: Verlag, 1972. – 347 p.
11. Radhakrishnan Nair M. N., Gopinahtan Nair M. R. Synthesis and characterization of soluble block copolymers from NR and TDI based polyurethanes // J. Mater. Sci. – 2008. – 43. – P. 738–747.
12. Bökmán F., Gogoll A., Pettersson L. G. M., Siegbahn H. O. G. Electronic structure of Catalytically important palladium complexes studied by photoelectron spectroscopy // Organometallics. – 1992. – 11. – P. 1784–1788.
13. Patsalas P., Handrea M., Logothetidis S. et al. A complementary study of bonding and electronic structure of amorphous carbon films by electron spectroscopy and optical techniques // Diamond Rel. Mat. – 2001. – 10. – P. 960–964.
14. Zhou Y., Neyerlin K., Olson T. S. et al. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports // Energy Environ. Sci. – 2010. – 3. – P. 1437–1446.

15. Bastl Z., Pribyl O., Mikusik P. X-Ray photoelectron spectroscopic study of palladium particles on carbon surfaces // Czech. J. Phys. – 1984. – **B34**. – P. 981–988.

*Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

Поступило в редакцию 20.05.2013

Л. Ф. Шаранда, М. О. Бумагин, М. Є. Голанцов, М. В. Ліванцов,
член-кореспондент НАН України **В. М. Огенко,**
академік НАН України **С. В. Волков**

Високоєфективні нанорозмірні каталітичні системи Pd/C/Al₂O₃ в реакціях крос-сполучення в водному середовищі

Створена нанорозмірна паладієва каталітична система з структурою “ядро(Al₂O₃)–вуглецева оболонка–паладій” для реакцій крос-сполучення. Синтезовані паладієві каталізатори проявляють високу каталітичну активність в реакціях Сузукі, Хека, Соногашіри (вихід 91–98%) і дозволяють проводити реакції в воді – екологічно-безпечному розчиннику, легко регенеруються, не втрачають своєї активності при багаторазовому використанні.

L. F. Sharanda, N. A. Bumagin, N. E. Golantsov, M. V. Livantsov,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. M. Ogenko,**
Academician of the NAS of Ukraine **S. V. Volkov**

Highly effective nanosized palladium catalytic systems Pd/C/Al₂O₃ for cross-coupling reactions in water

A nanosized palladium catalytic system with the structure of “core(Al₂O₃)–carbon shell–palladium” for cross-coupling reactions is developed. The synthesized palladium catalysts show excellent catalytic activity in the Suzuki, Heck, Sonogashira reactions (yield is 91–98%), allow carrying out the reaction in water – an environmentally safe solvent, easily regenerate, and do not lose their activity if reused.