DOI: 10.17117/na.2015.09.984

Поступила (Received): 30.09.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.09.984.pdf>

**Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С.,
Белов Д.С., Веселов И.С.**
**Субнаноразмерные рd-катализаторы на основе
оксидных и магнитных носителей**

Bumagin N.A., Livantsov M.V., Alekseev R.S., Belov D.S., Veselov I.S.
Subnanosize Pd-catalysts on oxide and magnetic supports

Разработаны методы синтеза и изучена каталитическая эффективность субнаноразмерных Pd-катализаторов на основе оксидных и магнитных носителей. Показано, что новые катализаторы проявляют очень высокую активность в реакциях кросс-сочетания в водных средах и могут быть использованы повторно до 10 раз без потери активности

Ключевые слова: гетерогенные катализаторы, палладий, оксидные и магнитные носители, реакции кросс-сочетания

We here reported the preparation and catalytic performance of subnanosize Pd-catalysts on oxide and magnetic supports. It has been demonstrated that the novel catalysts exhibit very high activity in cross-coupling reactions in aqueous media and can be reused up to 10 times without loss of activity

Key words: heterogeneous catalysts palladium, oxide and magnetic supports, cross-coupling reactions

Бумагин Николай Александрович
Доктор химических наук, профессор
МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Bumagin Nikolay Aleksandrovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor
Lomonosov Moscow State University, Moscow

Ливанцов Михаил Васильевич
Кандидат химических наук, доцент
МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Livantsov Michail Vasilievich
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Lomonosov Moscow State University, Moscow

Алексеев Роман Сергеевич
Кандидат химических наук, мл. научный сотрудник
МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Alekseev Roman Sergeevich
Candidate of Chemical Sciences, Researcher
Lomonosov Moscow State University, Moscow

Белов Дмитрий Сергеевич
Кандидат химических наук, мл. научный сотрудник
МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Belov Dmitry Sergeevich
Candidate of Chemical Sciences, Researcher
Lomonosov Moscow State University, Moscow

Веселов Иван Сергеевич
Кандидат химических наук, мл. научный сотрудник
МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Veselov Ivan Sergeevich
Candidate of Chemical Sciences, Researcher
Lomonosov Moscow State University, Moscow

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 14-08-00620а.

Каталитические реакции кросс-сочетания [1-3] были открыты в 70-е годы прошлого столетия и в настоящее время широко используются в практике тонкого органического синтеза в качестве достаточно универсальных и надежных методов образования новой связи углерод-углерод в ряду ароматических, гетероциклических и ненасыщенных соединений. Многочисленные примеры использования этих методов для синтеза лекарственных соединений, жидкокристаллических композитов, электропроводящих полимеров, новых материалов и органических интермедиатов имеются в обзорах [4-13]. Самое большее внимание в литературе, посвященной проблемам катализа, уделяется разработке гетерогенных катализаторов, поскольку они в отличие от гомогенных катализаторов легко отделяются от продуктов реакций и могут быть использованы многократно. Детальный анализ методов получения гетерогенных катализаторов и различных аспектов применения гетерогенного катализа в современном органическом синтезе представлен в обзоре [14].

Цель исследования заключалась в разработке удобных и технологичных методов нанесения палладия на мезопористые оксиды алюминия, кремния и магнитный оксид железа(II-III). При этом наиболее перспективным с практической точки зрения представлялось применение в качестве носителей для иммобилизации палладия доступных и дешевых Al_2O_3 и SiO_2 для хроматографии, а также магнитной Fe_3O_4 , полученной методом соосаждения.

Первоначально была осуществлена гетерогенизация на оксидные носители «безлигандного» палладия [15]. В качестве носителя были выбраны доступная окись алюминия для хроматографии с размером зерен 0.063-0.2 мм и диаметром пор 6 нм или 9 нм [Merck, Al_2O_3 60 (90), active basic (activity stage I), 135-162 m^2/g], а также силикагель (Merck, SiO_2 , high-purity grade for column chromatography, pore size 60 Å, 130-270 mesh, 0.75 cm^3/g , ~500 m^2/g). В качестве источника «безлигандного» палладия использовался 0.1 М раствор Na_2PdCl_4 в метаноле. Синтез гетерогенных катализаторов проводили по следующей методике: к 1 г оксидного носителя (образцы предварительно были высушены при 150 °С в течение 2 ч) прибавили 1 мл 0.1 М раствор Na_2PdCl_4 (0.1 ммоль, ~0.01 г Pd), при этом характерная темно-коричневая окраска палладата натрия быстро перешла в желтую или светло-коричневую в случае Al_2O_3 или SiO_2 , соответственно. Образовавшуюся суспензию перемешивали ~1 ч на воздухе до полного испарения метанола, затем сушили при 80 °С в течение 1 ч. Получены 3 образца $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(60)$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(90)$ и $\text{Pd}/\text{SiO}_2(60)$ весом по 1.29 г (выходы количественные). Образцы представляют собой порошки светло-желтого ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) или светло-коричневого (Pd/SiO_2) цвета. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) образцы содержат по 1 вес% Pd. Важно отметить, что нанесенный палладий прочно удерживается на оксиде алюминия и не смывается при действии метанола и воды даже при нагревании. Напротив, с силикагеля палладий количественно смывается уже при комнатной температуре метанолом.

Для получения магнитных гетерогенных катализаторов в качестве магнитного ядра был использован ферромагнитный оксид железа Fe_3O_4 , синтезированный методом соосаждения, с размером частиц ~20 нм. Полученные ча-

стицы Fe_3O_4 были функционализированы действием 3-аминопропилтриэтоксисилана. Полученный гибридный носитель обозначен как $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$. Нанесение палладия на функционализированный материал с аминогруппой, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$, осуществляли из водного раствора Na_2PdCl_4 . При добавлении к суспензии носителя темно-коричневого раствора Na_2PdCl_4 наблюдалось мгновенное обесцвечивание тетрахлорпалладата (проба на фильтровальной бумаге с контрольным образцом). Полученный материал черного цвета в присутствии внешнего магнита отделили от маточника декантацией и промыли водой (2х10 мл). Высушили на воздухе при 80 °С в течение 2 ч. Выход образца $\text{Pd(II)/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$, содержащего 1 вес% Pd, количественный.

Рис. 1. Спектр РФЭС $\text{Pd(II)/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ (а), в области энергии связи Pd: $\text{Pd(0)/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ (б), $\text{Pd(II)/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ (в) и регенерированного из реакции $\text{Pd(II)/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ (г)

По предварительным данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) образец $\text{Pd(II)/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ содержит атомы железа, кремния, кислорода, углерода, азота и палладия (рис. 1, а). Сигналы в области энергии связи Pd 3d электронов представлены дублетом линий Pd $3d_{3/2}$ и Pd

$3d_{5/2}$ при 343.8 and 338.4 эВ (рис. 1, в), что характерно для комплексов Pd(II). Для образца сравнения, Pd(0)/Fe₃O₄@SiO₂[(CH₂)₃NH₂], сигналы Pd $3d_{3/2}$ и Pd $3d_{5/2}$ находятся при 340.5 и 335.2 эВ (рис. 1, б), соответственно. Следует отметить, в спектре регенерированного из реакционной смеси (например, из реакции Сузуки) образца Pd(II)/Fe₃O₄@SiO₂[(CH₂)₃NH₂], сигналы Pd $3d$ электронов (рис. 1, г) наблюдаются при 340.9 и 335.5 эВ, что соответствует состоянию Pd(0). Полученные образцы изучаются в настоящее время более детально методами ИК, РФЭС, РДС, СЭМ и ПЭМ.

Испытания каталитической активности полученных композитов и возможности их многократного использования были выполнены на модельной реакции 3-бромбензойной кислоты со склонной к протодеборированию 4-метоксифенилборной кислотой. Реакции проводили на воздухе в отсутствие инертной атмосферы в воде при 100 оС в присутствии 0.1 мол% Pd и карбоната калия в качестве основания. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные по испытанию Pd/Al₂O₃(60), Pd/Al₂O₃(90) и Pd(II)/Fe₃O₄@SiO₂[(CH₂)₃NH₂] в реакции 3-бромбензойной кислоты с 4-метоксифенилборной кислотой^а

Pd	Выход ^б , %			TON			TOF, ч ⁻¹			
Pd/Al ₂ O ₃ (60)	99			990			11880			
Pd/Al ₂ O ₃ (90)	97			970			11640			
Pd(II)/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -[(CH ₂) ₃ NH ₂]	100			1000			12000			
Рецикл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pd	Выход ^б , %									
Pd/Al ₂ O ₃ (60)	99	98	97	96	98	96	96	95	94	94
Pd-L ¹ /Al ₂ O ₃ (60)	99	98	97	98	99	97	96	97	96	95
Pd(II)/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -[(CH ₂) ₃ NH ₂]	100	98	97	99	100	99	98	99	97	96

^а Ar-Br (1 ммоль), Ar'B(OH)₂ (1.2 ммоль), K₂CO₃ (2.5 ммоль), 5 мл H₂O.

^б Выход по данным ¹H ЯМР.

Из представленных данных видно, что все испытанные образцы проявляют очень высокую каталитическую активность. Наиболее активным является катализатор Pd(II)/Fe₃O₄@SiO₂[(CH₂)₃NH₂] (TON 1000, TOF 12000 ч⁻¹) на основе модифицированных магнитных наночастиц Fe₃O₄. В присутствии всего 0.1 мол% этого катализатора реакция завершается за 5 мин, давая с количественным выходом продукт кросс-сочетания. Важно отметить, что каталитическая

активность разработанных композитов практически полностью сохраняется на протяжении 5-10-ти рециклов (табл. 1, нижняя часть).

Рис. 2. Схема реакции Сузуки с участием гетероарилборных кислот в водном этаноле при катализе Pd/Al₂O₃(60) (1), Pd/Al₂O₃(90) (2) и Pd(II)/Fe₃O₄@SiO₂[(CH₂)₃NH₂] (3)

Полученные образцы Pd/Al₂O₃(60), Pd/Al₂O₃(90) и Pd(II)/Fe₃O₄@SiO₂[(CH₂)₃NH₂] были использованы далее в качестве многократно катализаторов в реакции Сузуки с участием самых проблемных гетероарилборных кислот. В присутствии 0.1 мол% Pd, 2,5 мол. экв. K₂CO₃, 50 % водный этанол, 85 °C) 2-фурил- и 2-тиенилборные кислоты реагируют с различными арилбромидами с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями, давая соответствующие гетеробиарилы с высокими выходами (рис. 2). Все реакции проводились в отсутствие инертной атмосферы. Новые катализаторы проявляют активность, несвойственную гетерогенным катализаторам. Так, реакция 4-бромбензойной кислоты с 2-фурилборной кислотой при катализе Pd/Al₂O₃(60) осуществляется при комнатной температуре, давая через 20 мин целевой продукт с выходом 89 %. Однако далее реакция тормозится и завершается только через 12 ч. Возможное объяснение заключается в блокировании активных Pd центров в порах оксида алюминия образующимся продуктом кросс-сочетания. При 85 °C процессы массо-обмена, по-видимому, интенсифицируются, и реакция завершается в течение 3 мин с количественным выходом 4-(2-фурил)бензойной кислоты.

Эффективность новых катализаторов в найденных условиях настолько высока, что все реакции с участием как активированных арилбромидов, так и дезактивированных, завершаются в течение 3-5 мин. Гетерогенный катализатор легко регенерируется с помощью центрифугирования или внешнего магнита и используется повторно. Активность катализатора сохраняется на высоком уровне в течение, по крайней мере, 5-ти рециклов (рис. 2). На примере

синтеза 2-(2-фурил)пиридин-3-амина показано, что вместо гетероарилбромидов в ряде случаев могут использоваться соответствующие хлориды. В присутствии 0.1 мол% катализатора 2 реакция 3-амино-2-хлорпиридина с 2-фурилборной кислотой количественно протекает за 10 мин.

Таким образом, выполненное исследование позволило разработать несколько типов новых многоазовых гетерогенных катализаторов, которые показали высокую эффективность в реакциях кросс-сочетания с привлечением широкого круга арилгалогенидов и арилборных кислот, включая гетероциклические аналоги. Полученные данные могут быть использованы в экономических и экологически безопасных технологиях тонкого органического синтеза.

Список используемых источников:

1. *Transition Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: monograph*. Ed. F. Diederich, P.J. Stang. New York: Wiley-VCH, 1998. P. 1-229.
2. *Topics in Current Chemistry – Cross-Coupling Reactions: monograph*. Ed N. Miyaura. Heidelberg: Springer, 2002. Vol. 219. P. 1-241.
3. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis: monograph*. Ed E-i. Negishi. New York: John Wiley and Sons, 2002. Vol. 1. P. 213-589.
4. Beletskaya I.P., Cheprakov A.V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis // *Chem. Rev.* 2000. Vol. 100. № 8. P. 3009-3066.
5. Blaser H.-U., Indolese A., Schnyder A., Steiner H., Studer M. Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. Vol. 173. № 1. P. 3-18.
6. *Organometallics in Process Chemistry: monograph*. Ed. R.D. Larsen. Berlin: Springer, 2004. P. 205-245.
7. Chinchilla R., Najera C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. № 3. P. 874-922.
8. De Vries J.G. The Heck reaction in the production of fine chemicals // *Can. J. Chem.* 2001. Vol. 79. № 5-6. P. 1086-1092.
9. Barnard C. Challenges in Catalysis for Pharmaceuticals and Fine Chemicals // *Platinum Metals Rev.* 2008. Vol. 52. № 2. P. 110-113.
10. Chinchilla R., Najera C., Yus M. Metalated heterocycles in organic synthesis: Recent applications // *Arkivoc.* 2007. Vol. 2007, № X P. 152-231.
11. Sasaki M., Fuwa H. Total Synthesis of Polycyclic Ether Natural Products Based on Suzuki-Miyaura Cross-Coupling // *Synlett.* 2004. № 11. P. 1851-1874.
12. Nicolaou K.C., Bulger P.G., Sarlah D. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44, № 29 P. 4442-4489.
13. Roglans A. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106, № 11. P. 4622-4643.
14. Yin, L. Carbon-Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, № 1. P. 133-173.
15. Bumagin, N.A. Ligandless palladium catalyzed reactions of arylboronic acids and sodium tetraphenylborate with aryl halides in aqueous media // *Tetrahedron.* 1997. Vol. 53. №42. P. 14437-14450.