

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЕЗЛИГАНДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В РЕАКЦИИ СУЗУКИ

Н.А. Немыгина^{1,2*}, Е.С. Бахвалова¹, Л.Ж. Никошвили¹, А.И. Сидоров¹, Э.М. Сульман¹

¹Тверской государственный технический университет, Тверь, e-mail: n.nemygina@gmail.com

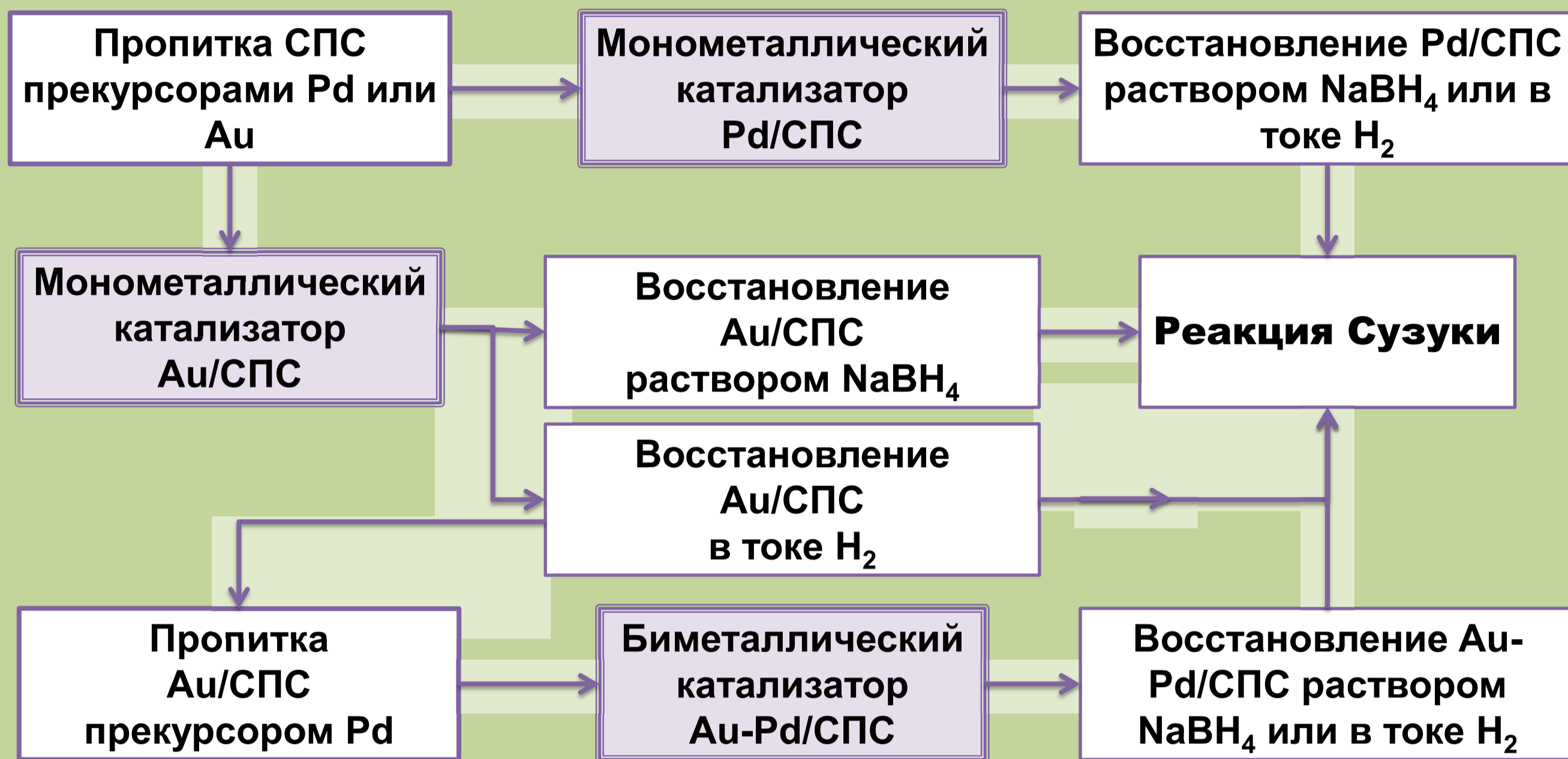
²Тверской государственный университет, Тверь

Реакция кросс-сочетания Сузуки между арил галидами и арил бороновыми кислотами является одним из наиболее распространенных и эффективных методов синтеза биариллов.

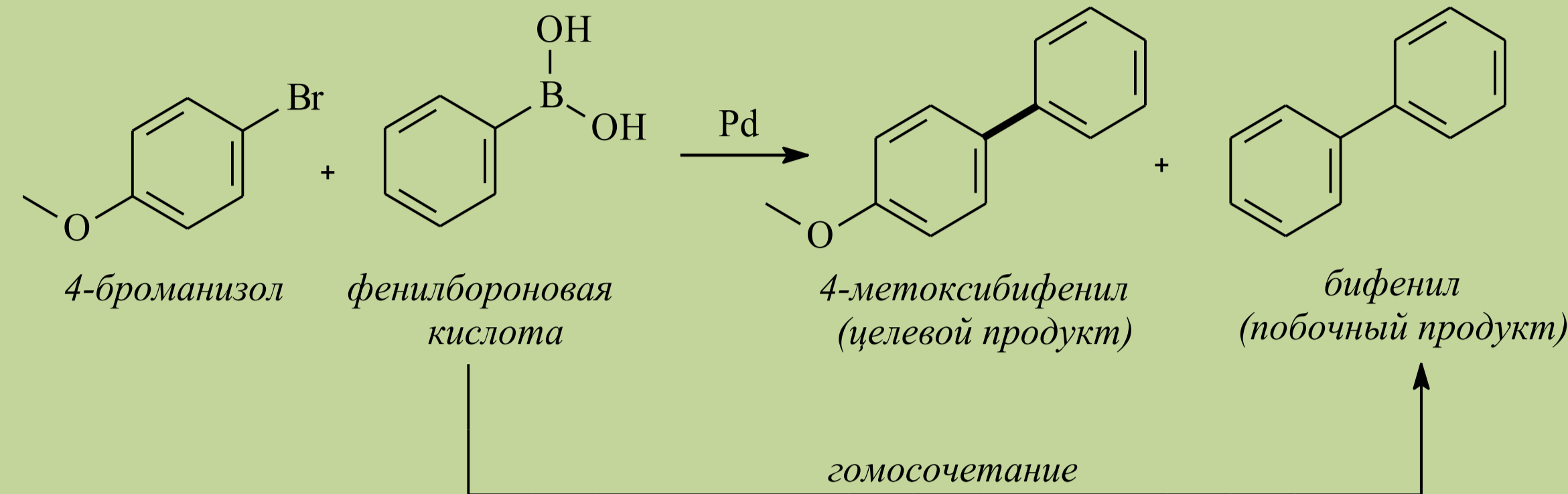
Обычно реакцию Сузуки проводят с использованием палладиевых катализаторов, обеспечивающих высокую скорость реакции и выход продукта. Однако, в последнее время огромное внимание уделяют моно- и биметаллическим катализаторам, содержащим золото, которое также способно катализировать реакцию Сузуки, но с меньшим выходом продукта. При использовании биметаллических (Au-Pd) катализаторов отмечалось заметное увеличение каталитической активности по сравнению с монометаллическими аналогами. Улучшение активности катализатора при добавлении золота вероятнее всего связано с изменением электронной структуры каталитически активного металла (Pd), а также с формированием маленьких наночастиц палладия и структурными изменениями в катализаторе.

Данная работа посвящена исследованию моно- (Pd и Au) и биметаллических катализаторов на основе сверхшито полистирола (СПС) в реакции кросс-сочетания Сузуки.

Схема синтеза моно- и биметаллических катализаторов на основе СПС



Реакция кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенолбороновой кислотой



Структура СПС

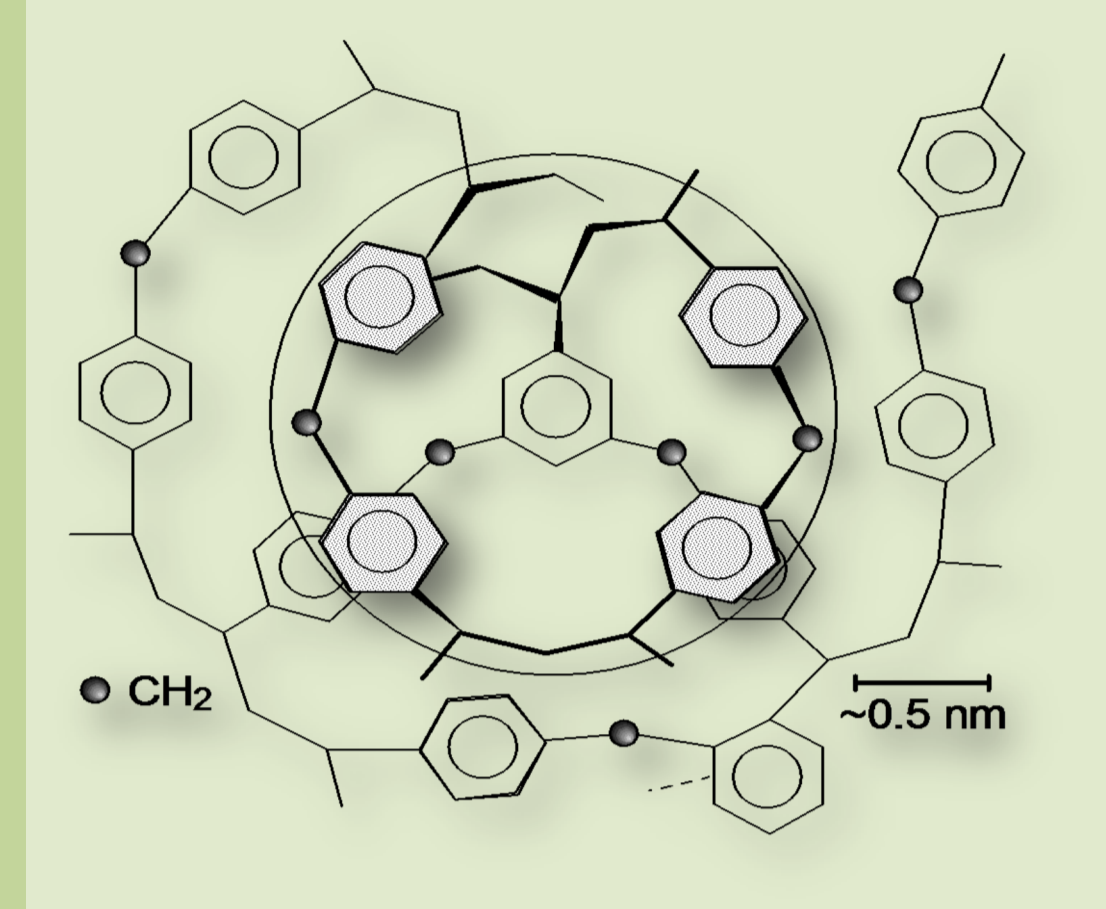
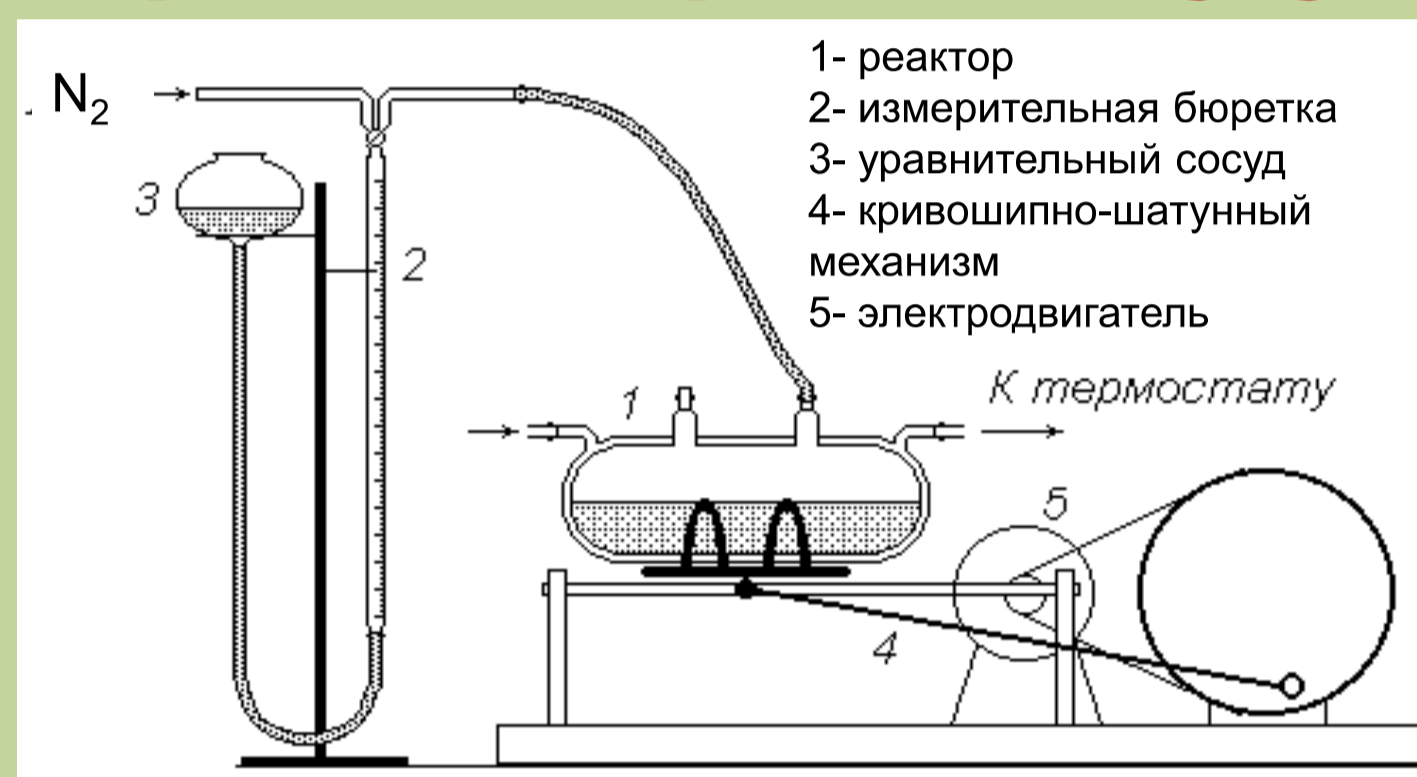


Схема установки для проведения реакции Сузуки

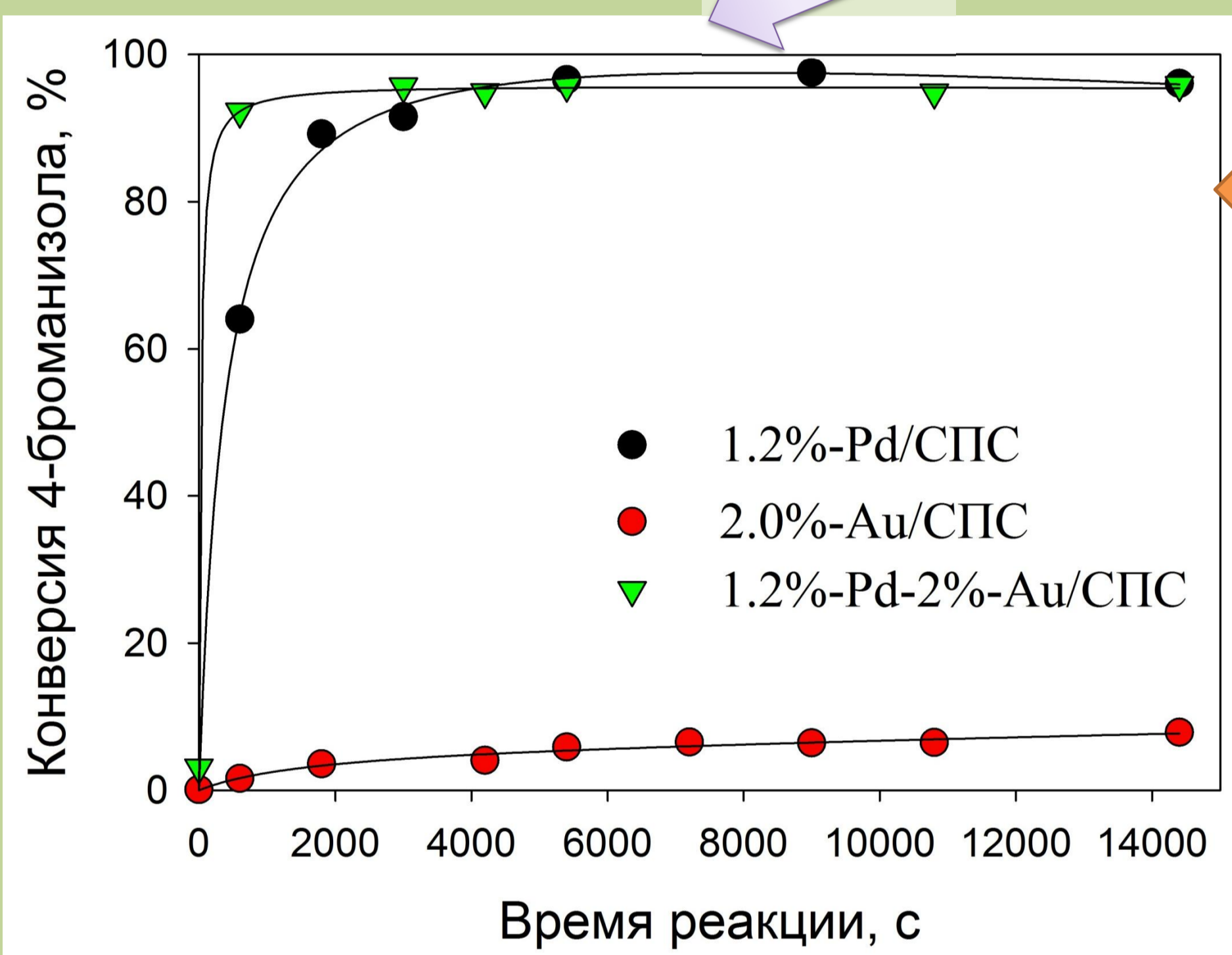


Условия реакции Сузуки

- 1 ммоль 4-броманизола;
- 1.5 ммоль фенолбороновой кислоты
- температура 60 °С;
- 1.5 ммоль NaOH в качестве основания;
- растворитель - этанол и вода в соотношении 5:1;
- инертная атмосфера (N₂)

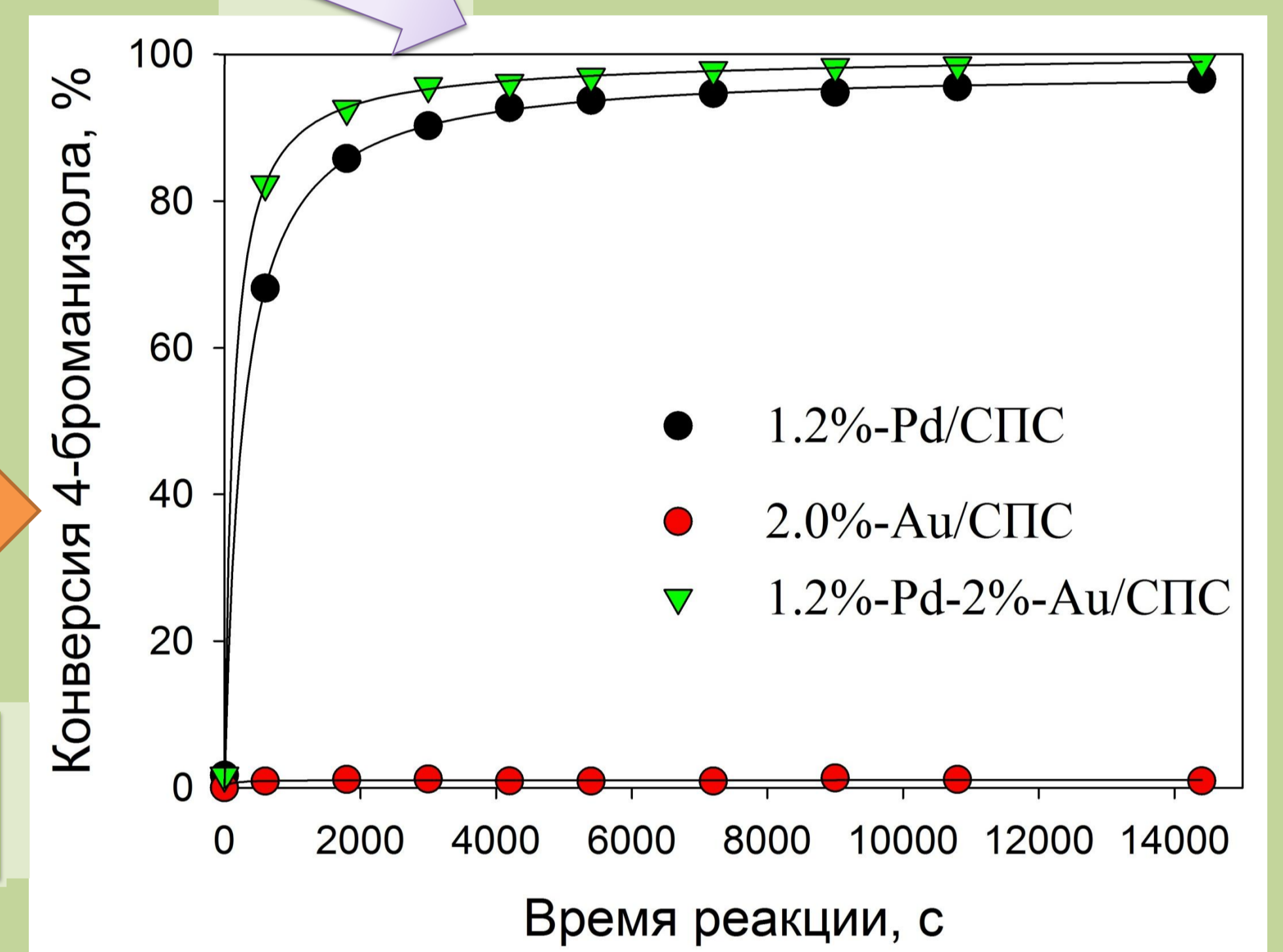
Зависимость конверсии 4-броманизола от типа восстановления моно- и биметаллических катализаторов на основе СПС:

в токе водорода при температуре 300 °С и водным раствором боргидрида натрия (NaBH₄)

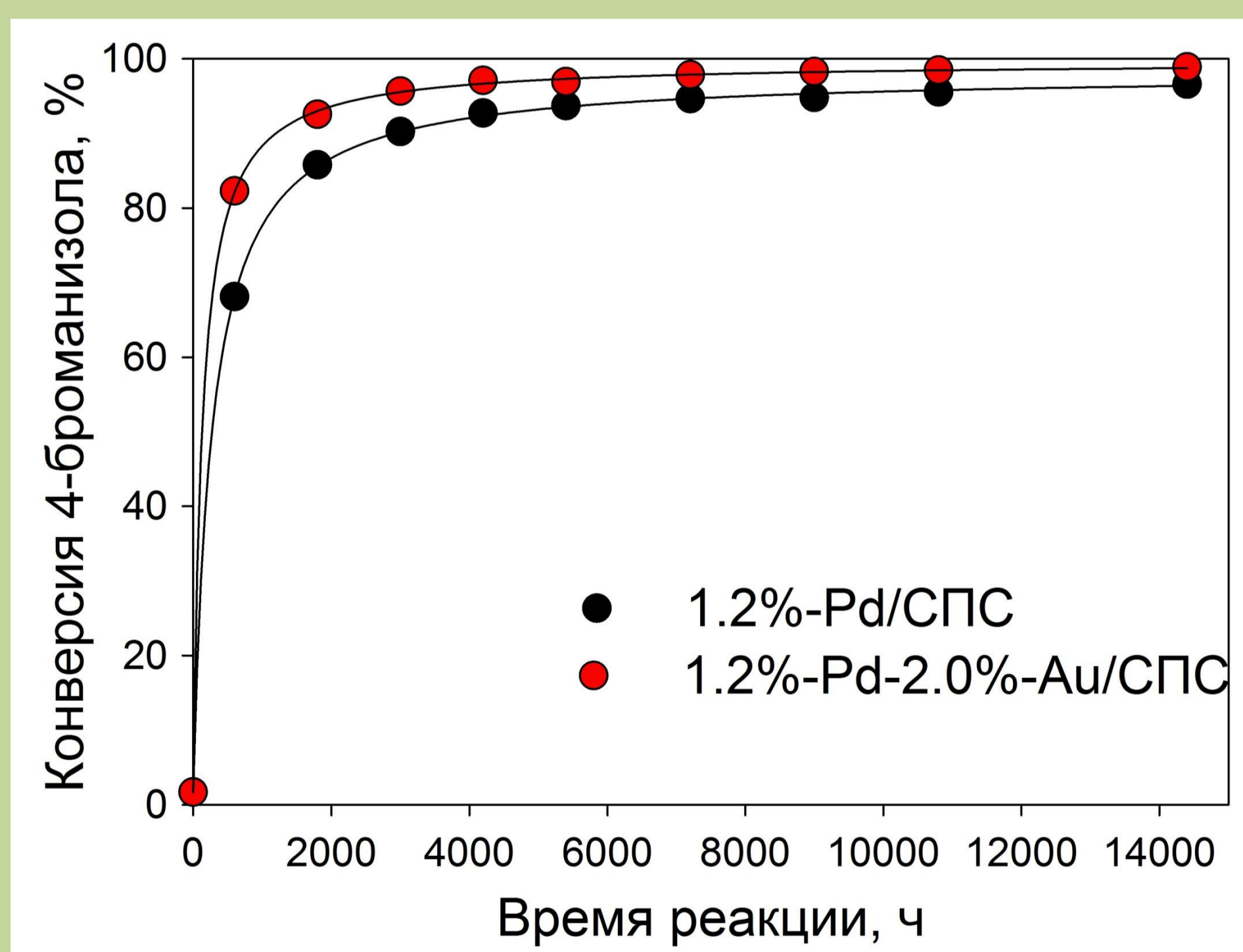


Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %
1.2%-Pd/СПС	96.6	98.8
2.0%-Au/СПС	0.9	90.4
1.2%-Pd-2.0%-Au/СПС	98.9	98.5

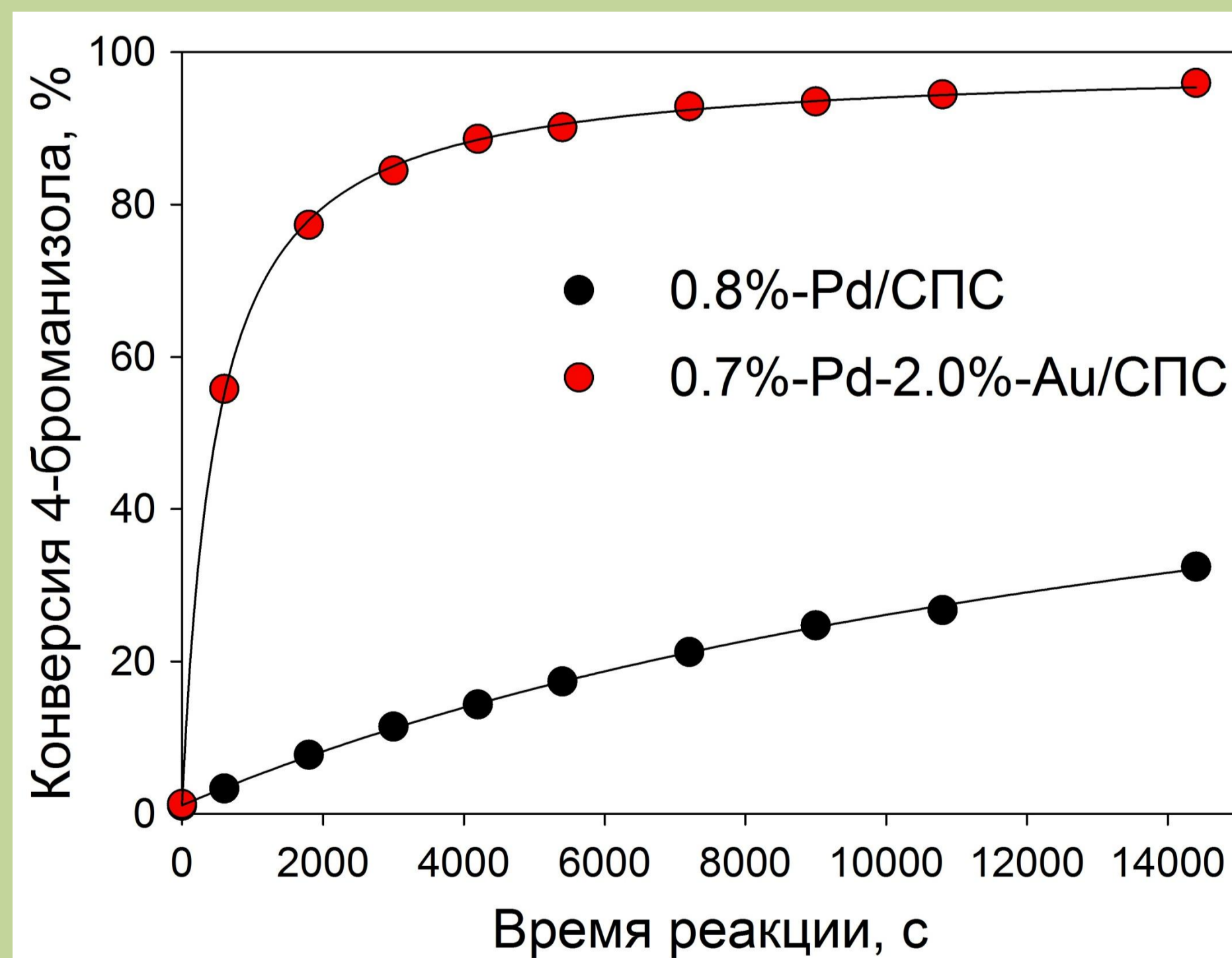
Биметаллические катализаторы восстановленные водным раствором боргидрида натрия дают большую конверсию, поэтому в дальнейшем катализаторы восстанавливали NaBH₄.



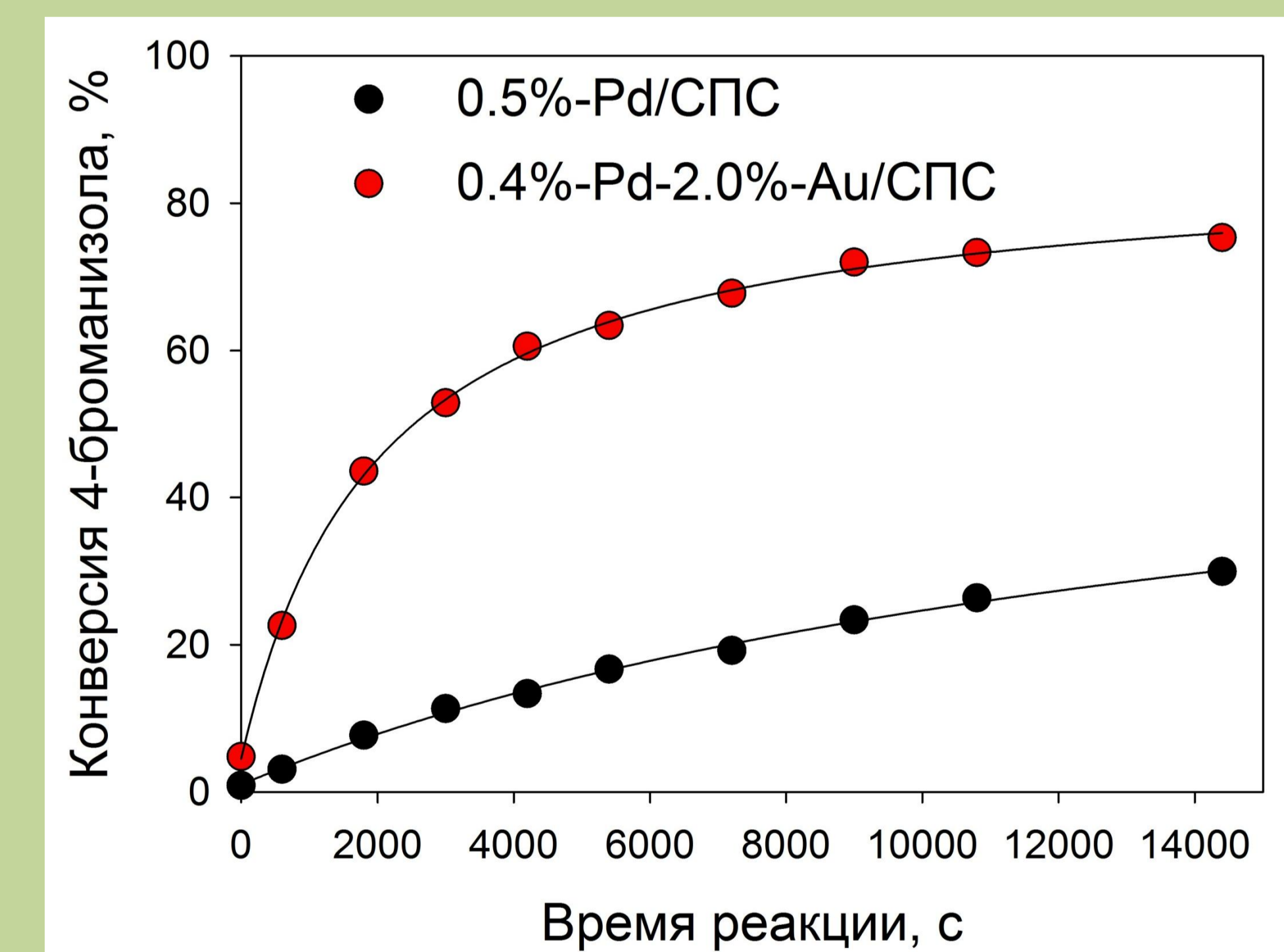
Влияние процентного содержания Pd в моно- и биметаллических катализаторах на конверсию 4-броманизола



Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %
1.2%-Pd/СПС	96.6	98.8
1.2%-Pd-2.0%-Au/СПС	98.9	98.5



Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %
0.8%-Pd/СПС	32.4	98.8
0.7%-Pd-2.0%-Au/СПС	96.0	98.9



Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %
0.5%-Pd/СПС	29.9	98.9
0.4%-Pd-2.0%-Au/СПС	75.3	98.8

Полученные результаты показывают, что золото оказывает положительное влияние на активность палладия. В связи с этим были посчитаны коэффициенты синергизма (Z) по максимальным активностям палладия в моно- и биметаллических катализаторах. Так как активность 2.0%-Au/СПС была очень низкой, в расчетах коэффициента синергизма ее не учитывали.

Катализатор	Максимальная активность, ч ⁻¹	Катализатор	Максимальная активность, ч ⁻¹	Z
1.2%-Pd/СПС	750	1.2%-Pd-2.0%-Au/СПС	914	1.2
0.8%-Pd/СПС	50	0.7%-Pd-2.0%-Au/СПС	1018	20.3
0.5%-Pd/СПС	75	0.4%-Pd-2.0%-Au/СПС	824	11.0

Таким образом, наблюдается явный синергетический эффект (Z > 1) в биметаллических катализаторах. Кроме того, в биметаллических катализаторах, вероятно, формируются маленькие наночастицы палладия, также обеспечивающие их высокую активность в реакции Сузуки.