

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Романовский Б.В, Асланов Л.А., Валецкий П.М.

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра физической химии,
кафедра общей химии
Институт элементарорганических соединений РАН*

Благодаря своим уникальным свойствам ионные жидкости (ИЖ) - соли с температурой плавления ниже 100°C, имеющие практически нулевое парциальное давление даже при повышенных температурах и термически устойчивые до 300-400°C, являются реальной «зеленой» альтернативой молекулярным жидкостям, которые традиционно используются как растворители в тонком органическом синтезе. К несомненным достоинствам ИЖ как реакционных сред относится также значительно большее разнообразие химических процессов, в том числе каталитических, чем при использовании другого типа экологически безопасных растворителей - сверхкритических флюидов. Между тем, широкому практическому использованию ИЖ препятствует их высокая стоимость, обусловленная сравнительно небольшим спросом на эти растворители. Поэтому в последние годы в гетерогенном катализе весьма успешно начал развиваться новый подход к использованию ИЖ в виде их ультратонких слоев, адсорбционно или ковалентно иммобилизованных на пористых матрицах-носителях и содержащих растворенные активные компоненты – соли или комплексы переходных металлов. Помимо существенной экономии собственно ИЖ, такие системы позволяют проводить каталитические процессы не только в периодическом, но и в более технологичном непрерывном режиме.

В настоящем сообщении обобщены результаты, которые были получены в совместных исследованиях МГУ и ИНЭОС каталитической реакции С-С кросс-сочетания бромбензола со стиролом (реакция Хека) при её проведении в среде ИЖ как объемном растворителе, так и в виде иммобилизованном слоя. В первом случае использовали нанесенный Pd(0)-катализатор на основе гидрофилизованной ацетиленовой сажи А100 и тетраалкиламмониевую ИЖ как растворитель. Во втором случае реакцию проводили в ДМФА, а активным компонентом каталитической системы были тетрахлоридные комплексы Pd(II), играющие роль анионов в составе монослоя имидазольной ИЖ, ковалентно закрепленного на мезопористом молекулярном сите МСМ-41. Полученные материалы, обозначенные как Pd/C и Pd/Im/МСМ, соответственно, охарактеризованы с помощью методов элементного и рентгено-флюоресцентного анализов, электронографии, малоуглового РФА, ДСК-ТГ, ИКС, ¹H-, ¹³C- и ²⁹Si-ЯМР, ТЭМ, низкотемпературной адсорбции N₂.

В докладе приведены экспериментальные результаты, которые показывают, что в ионной жидкости реакция Хека протекает по истинно гетерогенному механизму в порах носителя, тем самым сводя к минимуму безвозвратные потери благородного металла при повторном использовании катализатор. Этот результат существенно отличается от данных, полученных при традиционном проведении арилирования в среде молекулярной жидкости, когда Pd переходит из твердой фазы в раствор и там реализует гомогенный процесс. Для катализатора Pd/C обнаружен ранее неизвестный эффект активации палладия при нагревании этого образца в ИЖ и в присутствии дибутиламина. Из сравнения величин ТОФ, оцененных для реакции Хека на катализаторах Pd/C и Pd/Im/МСМ в идентичных условиях процесса, следует, что эффективность активного палладия в среде ИЖ при её использовании как объемного растворителя, так и в виде двумерного слоя практически не отличается. Последнее свидетельствует об одинаковой природе лимитирующей стадии процесс при существенно различном характере исходного состояния палладия – наночастиц металла Pd(0) и анионного комплекса Pd(II).