



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 110043

(13) C2

(51) МПК

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 35/08 (2006.01)

B01J 37/025 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21)	Номер заявки:	а 2013 08949	(56)	Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Бумагин Н.А. и др. Многофазовые палладиевые катализаторы на основе алюмоуглеродных нанокмполитов для каталитических процессов в воде // V Международная научно-практическая заочная конференция. "Реактив-2011" (6-8 декабря 2011 г.). г.Уфа, РФ. - 2011. - С.163-164 RU 2430916 C2, 10.10.2011 Бумагин Н.А. и др. Высокоэффективные палладиевые катализаторы для тонкого органического синтеза на основе пирогенного оксида алюминия с углеродным покрытием // Российский конгресс по катализу "Роскатализ" (3-7 октября 2011 г.). – Москва, РФ. - 2011. - С. 156 J.Lu et al. Porous Alumina Protective Coatings on Palladium Nanoparticles by Self-Poisoned Atomic Layer Deposition // Chem. Mater. – 2012. – 24. – P.2047-2055 Roland G. Heidenreich et al. Pd/C as a highly active catalyst for Heck, Suzuki, Sonogashira reactions // Synlett. - 2002. - Vol. 7. - P. 1118-1122 Klaus Kohler et al. Highly active palladium/activated carbon catalysts for heck reactions: correlation of activity, catalyst properties, and Pd leaching // Chem. Eur. J. - 2002. - Vol. 8, № 3. - P. 622-631
(22)	Дата подання заявки:	16.07.2013		
(24)	Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.11.2015		
(41)	Публікація відомостей про заявку:	25.12.2013, Бюл.№ 24		
(46)	Публікація відомостей про видачу патенту:	10.11.2015, Бюл.№ 21		
(72)	Винахідник(и): Шаранда Людмила Федорівна (UA), Бумагін Микола Олександрович (RU), Огенко Володимир Михайлович (UA), Волков Сергій Васильович (UA)			
(73)	Власник(и): ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ, пр. Палладіна, 32/34, м. Київ-142, 03680 (UA)			

(54) НАНОРОЗМІРНИЙ ПАЛАДІЄВИЙ ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗАТОР ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ РЕАКЦІЙ КРОС-СПОЛУЧЕННЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі органічної хімії, а саме стосується створення нових нанорозмірних непористих багаторазового застосування гетерогенних паладієвих каталізаторів зі структурою "ядро-вуглецева оболонка-паладій", способу їх синтезу та їх застосування в реакціях крос-сполучення, зокрема реакцій Хека, Негіші, Сузукі, Кумади, Соногашири, де вони проявляють високу каталітичну активність.

UA 110043 C2

Винахід належить до галузі органічної та каталітичної хімії, а саме стосується створення нових каталізаторів та їх застосування в реакціях крос-сполучення, зокрема реакцій Хека, Негіші, Сузукі, Кумади, Соногашири.

Утворення зв'язку вуглець-вуглець (C-C) є надзвичайно важливим процесом, який відіграє ключову роль в синтезі органічних сполук. Реакції крос-сполучення використовуються в органічному синтезі для одержання поліфункціональних біарилів, арильованих олефінів та ацетиленів, а також їх гетероциклічних аналогів. Сполуки такого типу є структурними елементами сучасних лікарських препаратів, складовими рідкокристалічних композитів, електропровідних полімерів тощо (Miyaura K; Suzuki A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds // Chem. Rev. - 1995. - Vol. 95. - P. 2457-2483, Lunxiang Yin, Jürgen Liebscher. Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts. // Chem. Rev. - 2007. - Vol. 107. - P. 133-173; John D. Aiken III, Richard G. Finke. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis // J. of Mol. Catal. A. Chem. - 1999. - Vol. 145. - P. 1-44; Martin H.G. Prechtel, Jackson D. Scholten, Jairton Dupont, Carbon-Carbon Cross Coupling Reactions in Ionic Liquids Catalysed by Palladium Metal Nanoparticles // Molecules. - 2010. - V. 15. - P. 3441-3461; B.B. Афанасьев, Н.Б. Беспалова, И.П. Белецкая, Перспективы использования палладий катализируемых реакций в тонком органическом синтезе: создание связи углерод-углерод // Рос. хим. ж. - 2006. - Т. 1, № 4. - P. 81-93; Gerhard Ertl. Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture) // Angewandte Chemie. - 2008. - Vol. 47. - P. 3524-3535; О. Костюк. Паладієвий каталізатор // Вісн. НАН України - 2010. № 12. - P. 60-65).

В гомогенному каталізі реакції крос-сполучення проводяться із застосуванням Pd(II)/Pd(0) комплексів як ліганди яких можуть бути фосфіни, гетероциклічні карбени, оксазоліни, піридини, гідразони, піразоли, фенантроліни, хіноліни, карбазони, тетразоли, амінокислоти, аміни, тіоли, дендримери. Проте, внаслідок високої вартості, низької стабільності, високої токсичності, легкого окиснення, необхідності застосування органічних розчинників та інертної атмосфери, труднощів з відокремленням каталізатора, лише невеликий відсоток гомогенних паладієвих каталізаторів застосовуються в процесах тонкого органічного синтезу (Bellina F., Carpita A., Rossi R. Palladium Catalysts for the Suzuki Cross-Coupling Reaction: An Overview of Recent Advances // Synthesis. - 2004. - Vol.15. - P. 2419-2440; Chu-Hua Lu, Feng-Chih Chang Polyhedral oligomeric silsesquioxane-encapsulating amorphous palladium nanoclusters as catalysts for Heck reactions // ACS Catal. - 2011. - Vol. 1. - P. 481-488; Didier Astruc, Catia Ornelas, Abdou K. Diallo, Jaime Ruiz. Extremely Efficient Catalysis of Carbon-Carbon Bond Formation Using "Click" Dendrimer-Stabilized Palladium // Molecules - 2010. - Vol. 15. - P. 4947-4960).

Гетерогенні каталізатори можуть бути більш стабільними, дешевшими, легко відділятися від продуктів реакцій, використовуватися багаторазово. Головним недоліком гетерогенних каталізаторів є те, що дуже часто паладій розчиняється в реакційній суміші, що призводить до падіння активності при повторному використанні. Крім того, спостерігається агрегація частинок нанесеного паладію на поверхні носія та значного збільшення (>1 мкм) їх розміру, що також призводить до втрати каталітичної активності. На даний час, зусилля багатьох лабораторій спрямовані на розроблення ефективних багаторазових каталітичних систем з оптимальними структурними та енергетичними властивостями, які б могли забезпечити високу активність та селективність каталітичних реакцій у водному середовищі (Polshettiwar K, Decottignies A., Len C, Fihri A., Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions in Aqueous Media: Green and Sustainable Syntheses of Biaryls // ChemSusChem. - 2010. - Vol. 3, № 5. - p. 502-522; J.M. Thomas, W.J. Thomas Principles and practice of heterogeneous catalysis. - Weinheim: VCH, 1997. VCH-669p; Beatrix Roldan Cuenya Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects // Thin Solid Films. - 2010. - Vol. 518. - P. 3127-3150; Wagner M., Kohler K., Djakovitch L., Weinkauf S., Hagen V., Muhler M. Heck reactions catalyzed by oxide-supported palladium-structure-activity relationships // Topics in catalysis - 2000. - Vol. 13, № 3 - Vol. P. 319-326).

Відомим способом одержання паладієвого каталізатора формули $[(M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2][Pd(0)]$, є синтез його шляхом взаємодії тетрахлорпаладату натрію Na_2PdCl_4 з носієм загальної формули $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}$ $[A^{n-}]$, де M(II) це двовалентні катіони групи Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} ; M(III) - тривалентні катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} ; A^{n-} - нітрат, карбонат, хлорид аніони. Наприклад, суміш солей хлоридів магнію та алюмінію розчиняють в воді та осаджують розчином лугу NaOH в інертному середовищі (потік азоту) протягом 24 годин, після висушування додають паладат натрію, перемішують 12 годин і відновлюють паладій до металічного Pd(0) стану гідразином протягом трьох годин. Недоліками каталізаторів є: великий вміст паладію (1 мол. %), невелика швидкість каталітичних реакцій (8-48 годин), необхідність

наявності інертної атмосфери та проведення реакцій в органічних розчинниках (1,4 діоксані, тетрагідрофурані). (Дивись: Pat. EP 1 464 394 B1. Supported nanopalladium catalyst for C-C coupling reactions of haloarenes / Choudary Boyapati Manoranjan, Naidu Madhi Sateesh, Chowdari Sreenivasa, Kantam Mannepalli Lakshmi, Sreedhar Bojjaackie Y. Ying, Nandaman Erathodiyil. Publ. September 05, 2007).

Відомими є паладієві комерційні каталізатори марки E 105 NN/W 5 % Pd, E105 R/W 5 % Pd, E 105 RO / W 5 % Pd, E 105 KR / W 5 % Pd, E 105 Y / W 5 % Pd (продукти компанії "Degussa AG", Німеччина), які одержують з використанням таких носіїв як деревне вугілля, активоване вугілля або графіт з питомою поверхнею $S_{\text{БЕТ}}(\text{N}_2)=800-1120 \text{ м}^2/\text{г}$, розміром частинок 23 мкм, з розвиненою мікро-, мезо-, та макропористою структурою. Вуглецеві носії модифікують азотовмісними сполуками, фтором, бромом, хлором, карбонатами лужних або лужноземельних металів. Далі вуглецеві матеріали просочують паладійхлористоводневою кислотою з наступним відновленням паладію до металічного стану формальдегідом або гідрaziном. Вміст паладію в таких каталізаторах складає 1-10 мас. %. Недоліками каталізатора є: необхідність створення інертної атмосфери; висока температура реакції 100-140 °C, зниження якої до 80 °C призводить до розчинення паладію до 28.6 % в реакційній суміші; реакції відбуваються в органічних розчинниках (N,N-диметилацетамід, N-метилпіролідон, толуол), невелика швидкість каталітичної дії (1-4 годин); спостерігається розчинення паладію в реакційній суміші, що призводить до втрати каталітичної активності при повторному використанні каталізаторів. (Дивись: Pat. US 7102045 B2. Method for carrying out-CC-coupling reaction / Jurgen Kraute, Jorg Pietschm, Peter Panster, Klaus Kohler Roland Heidenreich. Publ. September 05, 2006.; Roland G. Heidenreich, Klaus Kohler, Jurgen G E. Krauter, Jorg Pietsch. Pd/C as a highly active catalyst for Heck, Suzuki, Sonogashira reactions. // Synlett. - 2002. - Vol. 7. - P. 1118-1122.; Klaus Kohler, Roland G. Heidenreich, Jtirgen G E. Krauter, Jorg Pietsch. Highly Active Palladium/Activated Carbon Catalysts for Heck Reactions: Correlation of Activity, Catalyst Properties, and Pd Leaching. // Chem. Eur. J. - 2002. - Vol. 8, № 3. - P. 622-631.)

Відомим способом одержання паладієвого каталізатора є спосіб, за яким спочатку синтезують мезоструктурований оксид кремнію зі стільниковою структурою (MCF), з використанням як пороутворювача Pluronic P123 в середовищі триметилбензену, потім додають тетраортосилікат, хлористоводневу кислоту, витримують 24 години та прогрівають при 550 °C. Синтезований MCF має тривимірну пористу структуру зі стільникоподібними порами розміром 20-50 нм, які зв'язані між собою вікнами розміром 9-22 нм та питомою поверхнею $S_{\text{БЕТ}}(\text{N}_2)=100-1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Потім проводять функціоналізацію MCF сполуками типу $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCONH}_2$, $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCSNH}_2$, $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$, $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCSNH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$, які містять аміно, тіольні, сечовинні, спиртові групи протягом 24 годин при температурі 80 °C. Потім до функціоналізованого MCF додають хлорид чи ацетат паладію, який попередньо розчиняють в органічному розчинникові (діоксані, дихлоретані, хлороформі, чотирьоххлористому вуглеці), витримують протягом 6-60 годин при температурі 40-100 °C, висушують і відновлюють за допомогою метилового спирту. Недоліками каталізатора є: великий вміст паладію (1 мол. %), невелика швидкість каталітичних реакцій (8-24 годин), вимога до наявності інертної атмосфери та проведення реакцій в органічних розчинниках. (Дивись: Pat. US 8227640 B2, Palladium catalysts, Jackie Y. Ying, Nandan Erathodiyil. July, 24 2012).

Відомим є спосіб одержання паладієвого каталізатора за яким до розширеного графіту, який синтезують шляхом модифікування графіту сірчаною та фосфорною кислотами перманганатом калію, пероксидом водню, додають поверхнево-активну речовину (ПАР) – додецилсульфат натрію (SDS), обробляють суміш ультразвуком та додають ацетат паладію з наступним кип'ятінням при 110 °C протягом чотирьох годин. Недоліками каталізатора є: великий вміст паладію (1,1 мол. %); каталітична активність в реакції Сузукі на 10 циклі каталізу падає на 21 %; каталітичні випробування проводять за умови присутності поверхнево-активної речовини - додецилсульфату натрію, що може приводити до забруднення продуктів реакції. (Дивись: Yang Li, Xiaobin Fan, Junjie Qi, Junyi Ji, Shulan Wang, Guoliang Zhang, Fengbao Zhang. Palladium Nanoparticle-Graphene Hybrids as Active Catalysts for the Suzuki // Nano Res. - 2010. - Vol.3. - P. 429-437).

Найближчим аналогом є паладієвий каталізатор, який одержують на основі мезопористого вуглецю (СМК-3), який синтезують наступним чином: спочатку одержують (SBA-15) - мезопористий оксид кремнію з гексагональною структурою шляхом гідротермальної обробки суміші ортосилікату кремнію, пороутворювача Pluronic P123, хлористоводневої кислоти при температурі 550 °C. Далі SBA-15 обробляють розчином сахарози, нагрівають при температурі 950 °C в вакуумі та розчиняють оксид кремнію в фтористоводневій кислоті та одержують

мезопористий вуглець СМК-3, на поверхню якого наносять біс(ацетилацетонат) паладію. Недоліками каталізатора є: висока енергоємність процесу, необхідність створення інертної атмосфери, реакції з достатньо високим виходом (93.1 %) можна одержати тільки в середовищі органічного розчинника - о-ксилолі та тільки за рахунок дії мікрохвильового випромінювання з частотою 2.45 ГГц, обмеженість об'ємів синтезу продуктів реакції, складність контролю параметрів процесу. Даних по активності синтезованих каталізаторів при проведенні рециклів каталітичних реакцій не наведено. (Дивись: Satoshi Inagaki, Kenzo Onodera, Kensaku Tani, Yoshihiro Kubota. Selective Heating of Pd-Modified Ordered Mesoporous Carbon СМК-3 by Microwave Irradiation // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 2011. - Vol. 84, № 10. - P. 622-631).

Крім того, нами раніше повідомлялося про розробку алюмовуглецевого паладієвого каталізатора, який одержують модифікуванням поверхні оксиду алюмінію арилізоціанатом з наступним його піролізом та нанесенням комплексу Pd(0). В публікаціях не розкрито склад каталізатора. Вуглецеве покриття на поверхні Al_2O_3 синтезують шляхом прищеплення 2,4-діізоціанатолуолу та наступним його піролізом в інертній атмосфері. Вміст вуглецю і паладію в каталізаторі склав 4,3 та 1,0 мас. %, відповідно. Недоліками каталізатора є: великий вміст паладію (1.0 мол. %); невелика швидкість каталітичних реакцій (1-1.5 години); при проведенні реакцій крос-сполучення за участю арилбромідів, які є більш дешевими і доступнішими реагентами, ніж арилйодиди, швидкість реакції сповільнюється і становить 2-3 год. (Дивись тези доповідей на конференціях: Бумагин Н.А., Шаранда Л.Ф., Голицына Н.Е., Огенко В.М., Волков С.В. Высокоэффективные палладиевые катализаторы для тонкого органического синтеза на основе пирогенного оксида алюминия с углеродным покрытием // Российский конгресс по катализу "Роскатализ" (3-7 октября 2011 г.). - Москва РФ 2011. - С. 156; Огенко В.М., Бумагин Н.А., Шаранда Л.Ф., Голицына Н.Е., Волков С.В., Ливанцов М.В. Алюмоуглеродные наноконкомпозиты в разработке палладиевых катализаторов для экологически безопасных процессов тонкого органического синтеза // Программа и Тезисы Международной конференции "Прикладная физико-неорганическая химия" (2-7 октября 2011 г.) - Севастополь 2011. - С. 34; Н.А. Бумагин, Л.Ф. Шаранда, Н.Е. Голицына, В.М. Огенко, С.В. Волков Н.Е. Голанцов Многофазовые палладиевые катализаторы на основе алюмоуглеродных наноконкомпозитов для каталитических процессов в воде. //V Международная научно-практическая заочная конференция. "Реактив-2011" (6-8 декабря 2011 г.). г.Уфа, РФ. 2011. - С. 163).

Задачею винаходу є створення нового високоефективного паладієвого каталізатора та розробка способу синтезу нанорозмірного, непористого, паладієвого каталізатора зі структурою "ядро(Al_2O_3)-вуглецева оболонка-паладій" на основі оксиду алюмінію вкритого суцільною вуглецевою плівкою з азотомісними групами та наступним формуванням на його поверхні наночастинок нуль-валентного паладію.

Технічний результат полягає в створенні нового паладієвого каталізатора з високою каталітичною активністю для багаторазового застосування, який забезпечує швидке та безпечне проведення каталітичних реакцій за екологічно-чистою, безвідходною технологією без втрати паладію, за відсутності органічних розчинників, інертної атмосфери, при низьких енергозатратах, каталітичні реакції можуть проходити при кімнатній температурі, а також в розробці способу синтезу нанорозмірного, непористого, паладієвого каталізатора на основі пірогенного оксиду алюмінію вкритого суцільною вуглецевою плівкою з азотомісними групами та наступним формуванням на його поверхні наночастинок нуль-валентного паладію та застосування його в реакціях крос-сполучення, зокрема, реакцій Хека, Негіші, Сузукі, Кумади, Соногашири.

Фіг. 1 - Інфрачервоні спектри вихідного МДІ - (1) та МДІ, нанесеного на вихідний Al_2O_3 - (2) і зразок $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - (3).

На фігурі 1 показано, що відбувається хімічна взаємодія 4,4-метилендіфенілдіізоціанату (МДІ) з поверхнею вихідного пірогенного оксиду алюмінію та оксиду алюмінію з вуглецевим покриттям внаслідок реакції $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ групи з гідроксильними групами та активними центрами вуглецевого покриття, в результаті чого формуються прищеплені метилендіфенілдіізоціанатні комплекси на поверхні.

Фіг. 2 - СЕМ мікрофотографії вихідного пірогенного Al_2O_3 - (а), після нанесення МДІ на його поверхню - (б), зразків $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - (в) і $\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - (г)

На фігурі 2 представлені мікрофотографії, які одержали за допомогою скануючого електронного мікроскопа: вихідного пірогенного оксиду алюмінію, оксиду алюмінію після взаємодії його з МДІ та оксиду алюмінію з вуглецевим покриттям. Із мікрофотографій видно, що вуглецева плівка формується на поверхні пірогенного оксиду алюмінію вже після проведення першого циклу "прищеплення МДІ-піроліз".

Фіг. 3 - Оглядовий РФЕ спектр зразка $\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що оксид алюмінію з вуглецевим покриттям характеризується наявністю C, N, O та Al елементів.

Фіг. 4 ПЕМ мікрофотографії паладієвих каталізаторів Pd-C(8.0)N/Al₂O₃ (а, б), Pd-NC(15.2)N/Al₂O₃-(б) та карта розподілення паладію для Pd-C(15.2)N/Al₂O₃ - (д) зразка.

На фігурі 4 представлені мікрофотографії, які одержали за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа для паладієвих каталізаторів. Із мікрофотографій можна бачити, що паладій на поверхні паладієвих каталізаторів розподілений рівномірно та знаходиться в високодисперсному стані з середнім розміром частинок 0.5-2.0 нм.

Відомості, які підтверджують можливість здійснення винаходу.

Запропонований спосіб синтезу паладієвого каталізатора проводиться в дві стадії.

I стадія. Синтез алюмовуглецевого носія зі структурою "ядро-оболонка".

Непористий оксид алюмінію ($S_{\text{БЕТ}}(\text{N}_2)=150 \text{ м}^2/\text{г}$), з розміром частинок 1-100 нм використовують як ядро для алюмовуглецевого носія. Ізоціанати (RNCO), загальною формулою $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, які містять одну чи дві ізоціанатні групи використовують як вуглецьформуючу сполуку, так як, ізоціанатні $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ групи взаємодіють гідроксильними групами Al₂O₃, внаслідок чого утворюють ковалентні зв'язані метилендіфенілдіізоціанатні комплекси на поверхні оксиду алюмінію. Оксид алюмінію додають до ізоціанату, який наперед розчиняють в органічному розчиннику та витримують при кімнатній температурі протягом доби. Далі, оксид алюмінію з нанесеним ізоціанатом фільтрують і висушують при температурі 20-100 °С. Подальше нагрівання таких прищеплених поверхневих МДІ комплексів при температурі 600-1000 °С, в інертному середовищі або в вакуумі, призводить до формування вуглецевої плівки з азотовмісними групами. Товщину вуглецевої плівки збільшують шляхом повторення циклу "прищеплення RNCO - піроліз". Для приготування на поверхні оксиду алюмінію більш товстої вуглецевої плівки, цикл "прищеплення RNCO - піроліз" повторюють.

Схема взаємодії -NCO груп та ізоціанатів з гідроксильними групами оксиду алюмінію наведена нижче.

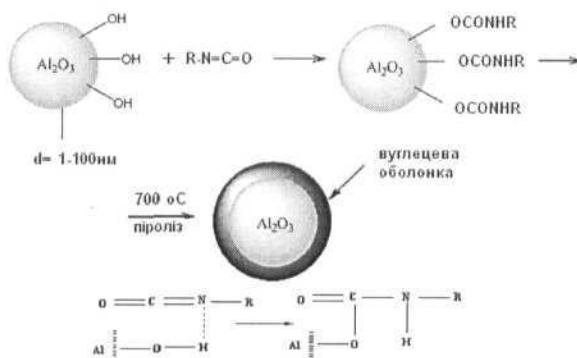


Схема 1. Взаємодія -NCO груп 4,4-метилендіфенілдіізоціанату з гідроксильними групами на поверхні оксиду алюмінію

II стадія. Синтез паладієвих каталізаторів на основі алюмовуглецевого носія зі структурою "ядро (Al₂O₃)-вуглецева оболонка-паладій".

Друга стадія синтезу полягає в тому, що до синтезованого оксиду алюмінію з вуглецевим покриттям додають розчин біс(добензиліденацетону) паладію (Pd(dba)₂) в органічному розчинникові, і перемішують суміш при кімнатній температурі або при 60 °С, протягом 10-30 хвилин, що призводить до формування наночастинки паладію на поверхні носія. В результаті такої взаємодії змінюється колір суміші: винно-червоний колір комплексу переходить в світло-жовтий колір ліганду. Синтезований паладієвий каталізатор відокремлюють від розчину простим фільтруванням або центрифугуванням, промивають чистим розчинником та висушують до постійної ваги при кімнатній температурі або нагріванні до 100 °С.

Загальна схема синтезу наночастинок паладію на поверхні алюмовуглецевого носія наведена нижче.

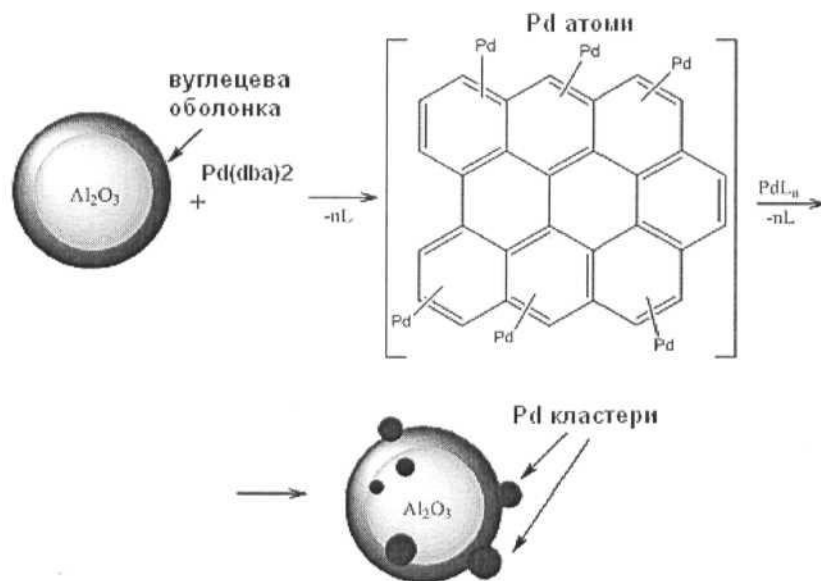


Схема 2. Нанесення наночастинок паладію на оксид алюмінію з вуглецевим покриттям
Приклад.

5 Непористий пірогенний оксид алюмінію ($S_{\text{БЕТ}}(\text{N}_2)=150 \text{ м}^2/\text{г}$), з розміром частинок 10 нм, синтезований високотемпературним гідролізом хлориду алюмінію на Калуському дослідно-експериментальному заводі, м. Калусь, використовують як ядро алюмовуглецевий носій. 4,4-метилендифенілдіізоціанат (МДІ), одержали від фірми Байер (Німеччина).

10 До 10 г оксиду алюмінію додають 300 мл. 1 % розчину 4,4-метилендифенілдіізоціанату в ксилолі. Далі суміш перемішують протягом доби. Після фільтрування зразок промивають чистим ксилолом і просушують при температурі 60°C протягом двох годин. Далі зразок поміщають в кварцову кювету та вакуумують при тиску 1×10^{-2} Па зі швидкістю нагрівання 1 град./хв. до 700°C при постійній відкачці. Зразок витримують при цій температурі й тиску 1×10^{-2} Па протягом двох години для завершення піролізу адсорбованого 4,4-метиленбіс(фенілізоціанату) та видалення летких продуктів розкладу. Для приготування зразку оксиду алюмінію з більшим вмістом вуглецю цикл "прищеплення МДІ-піроліз" повторюють. Вищеописана процедура призводить до одержання зразків з вмістом вуглецю 8,0 та 15,2 мас. %, позначених далі як $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ відповідно.

20 Далі, 100 мг $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ або $\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та 2 мл хлороформу диспергують за допомогою ультразвукової бані протягом 10 хвилин. Потім до суміші додають розчин 0.0054 г біс(добензиліденацетону) паладію ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) в 2 мл хлороформу та перемішують протягом 10 хв. при температурі 60°C . В результаті, винно-червоний колір комплексу переходить в світло-жовтий колір ліганду. Далі зразки центрифугують, промивають чистим хлороформом 5 разів по 5 мл та висушують на повітрі при 50°C .

25 Синтезовані таким чином паладієві каталізатори позначені далі як $\text{Pd}-\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Pd}-\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Термічні дослідження синтезованих $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ алюмовуглецевих носіїв.

30 Експериментальні дані підтвердили високу реакційну здатність МДІ відносно до поверхні пірогенного оксиду алюмінію. При контакті вихідного оксиду алюмінію з розчином МДІ, зразок миттєво забарвився в жовтий колір і не змінився після промивання його чистим о-ксилолом, що є непрямым доказом незворотної адсорбції МДІ на поверхні оксиду алюмінію. З метою визначення кількості адсорбованого МДІ та вуглецю, який утворився внаслідок піролізу, був використаний метод ТГ/ДТГ-ДТА. Дані, представлені в таблиці 1, ілюструють формування вуглецевого покриття на поверхні пірогенного оксиду алюмінію внаслідок піролізу хемосорбованого МДІ. Можна бачити, що кількість прищепленого МДІ на вихідній поверхні пірогенного оксиду алюмінію складає 20,2 мас. % (таблиця 1). Такий високий ступінь адсорбції та її незворотний характер пов'язані з наявністю на поверхні оксиду алюмінію активних центрів, здатних до сильної взаємодії з групами $-\text{NCO}$.

Таблиця 1

Результати термічних досліджень формування вуглецевого покриття на поверхні пірогенного Al_2O_3

Зразок	Вміст С, мас. %	Кількість адсорбованого МДІ, мас. %	Піроліз адсорбованого МДІ		$S_{\text{БЕТ}}(\text{N}_2)$, $\text{м}^2/\text{г}$
			Вихід С, мас. %	Вміст С, мас. %	
Al_2O_3	0	20,2	57,8	8,0	150,0
$\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$	8,0	13,5	78,8	15,2	150,0
$\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$	15,2	-	-	-	150,0

Слід відмітити, що спостерігалось миттєве знебарвлення розчину МДІ і після контакту зі зразком $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Такий високий ступінь адсорбції МДІ та високий вихід вуглецю показує, що на поверхні оксиду алюмінію з вуглецевим покриттям є достатньо реакційноздатні центри, які можуть взаємодіяти з групами $-\text{NCO}$.

Дослідження методом низькотемпературної адсорбції азоту вихідного пірогенного оксиду алюмінію та оксиду алюмінію з вуглецевим покриттям показали, що форма ізотерм адсорбції азоту подібні для всіх зразків і є типовими для непористих матеріалів. Це означає, що структурні характеристики пірогенного оксиду алюмінію не змінились після нанесення вуглецевого покриття. Із одержаних даних також видно, що величина питомої поверхні для всіх досліджуваних зразків є однаковою і складає 150 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 1). Хімічний аналіз показав, що вміст азоту в зразках $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ складає 1,5 і 2,4 мас. %, відповідно.

Дослідження взаємодії 4,4-метилендифенілдіізоціанату з поверхнею вихідного пірогенного оксиду алюмінію та оксиду алюмінію з вуглецевим покриттям методом інфрачервоної спектроскопії.

З метою вивчення взаємодії 4,4-метилендифенілдіізоціанату з поверхнею пірогенного оксиду алюмінію був використаний метод інфрачервоної спектроскопії. ІЧ спектр чистого МДІ характеризуються наявністю інтенсивної смуги поглинання при 2268 см^{-1} (рис. 1(1)), яка належить до коливань ізоціанатної ($-\text{NCO}$) групи.

З фігури 1 (крива 2) видно, що після взаємодії МДІ, як з вихідним Al_2O_3 , так і з зразком $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$, смуга поглинання при 2268 см^{-1} , яка належить до коливань ізоціанатної ($-\text{NCO}$) групи, не спостерігається, в той час присутні нові смуги при 1670 см^{-1} та плече в області 1545 см^{-1} , які вказують на формування ($\text{NH}-\text{CO}$) зв'язків та належать до так званих коливань Амід I та Амід II відповідно. Крім того, з'являється нова смуга поглинання при 1319 см^{-1} , яка належить до коливань ($\text{N}-\text{H}$) + ($\text{C}-\text{N}$) зв'язків. Можна бачити також широкі інтенсивні смуги поглинання при 3520 та 3340 см^{-1} , які належать до вільних та зв'язаних водневими зв'язками $\text{N}-\text{H}$ груп. Таким чином, ІЧ спектральні дослідження показали, що відбувається хімічна взаємодія МДІ з поверхнею пірогенного оксиду алюмінію та зразком $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ внаслідок реакції $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ групи з гідроксильними групами і, як результат, формуються прищеплені метилендифенілдіізоціанатні комплекси на його поверхні.

Дослідження синтезованих матеріалів методом скануючої електронної мікроскопії

Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії вихідного пірогенного оксиду алюмінію, оксиду алюмінію після взаємодії його з 4,4-метилендифенілдіізоціанатом та синтезованих $\text{Pd}-\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ або $\text{Pd}-\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ зразків представлені на фігурі 2.

Із мікрофотографії вихідного пірогенного оксиду алюмінію можна бачити окремі його частинки з середнім розміром 5-10 нм, а також агломерати розміром 50-100 нм (фіг. 2(а)). У порівнянні з вихідним пірогенним оксидом, морфологія Al_2O_3 після хемосорбції 4,4-метилендифенілдіізоціанату істотно відрізняється (фіг. 2(б)). Можна бачити сферичні, не агломеровані наночастинки з чіткими границями між ними, що вказує на формування метилендифенілдіізоціанатних комплексів, які вкривають кожну індивідуальну наночастинку. Після піролізу нанесеного МДІ ми також бачимо сферичні, не агломеровані наночастинки з середнім розміром 8-10 нм та чіткими границями між ними. Це означає, що вуглецева плівка формується на поверхні пірогенного оксиду алюмінію вже після проведення першого циклу "прищеплення МДІ-піроліз" (фіг. 2(в)). Повторення циклу "прищеплення МДІ-піроліз" приводить до подальшого нарощування вуглецевого покриття на поверхні пірогенного оксиду алюмінію (фіг. 2 (г)).

Дослідження синтезованих алюмовуглецевих носіїв методом фотоелектронної спектроскопії.

З метою оцінки хімічного складу синтезованих алюмовуглецевих носіїв зразки були досліджені методом рентгенівської фотоелектронної мікроскопії.

На фігурі 3 представлений оглядовий РФЕ спектр зразку $\text{Pd-C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$, який показує присутність C, N, O та Al елементів. Кількісний аналіз елементів був зроблений при допущенні, що інтенсивність фотоелектронних ліній елементу пропорційна його концентрації на поверхні і що вуглецеве покриття рівномірно розподілене на поверхні пірогенного оксиду алюмінію (таблиця 2).

Таблиця 2.

РФЕ аналіз елементного складу зразків $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Зразок	Елемент, ат. %			
	C	N	O	Al
	ASF (коефіцієнт елементної чутливості)			
	0,314	0,499	0,733	0,256
Вихідний Al_2O_3	2,9	-	61,4	35,7
Al_2O_3 -MDI	36,8	5,5	36,7	21,0
$\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$	20,4	1,6	50,2	27,8
$\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$	31,8	2,5	42,8	22,9

Результати аналізу показують, що після взаємодії МДІ з поверхнею пірогенного оксиду алюмінію співвідношення елементів C:N складає 6,7 і є близьким до теоретичної величини елементів в МДІ (6.4). Важливо зазначити, що співвідношення C:N для обох зразків $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ або $\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ є однаковим і складає 12,7. Ці результати погоджуються з ІЧ-спектральними даними і вказують про вбудовування азоту в вуглецеву структуру покриття.

Дослідження паладієвих каталізаторів методом електронної просвічуючої мікроскопії.

Електронна просвічуюча мікроскопія (ПЕМ) була використана для дослідження розподілення та розмірів паладієвих частинок на поверхні. На фігурі 4 представлені ПЕМ мікрофотографії паладієвих каталізаторів $\text{Pd-C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Pd-C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Із мікрофотографій $\text{Pd-C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Pd-C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторів можна бачити, що паладій на поверхні паладієвих каталізаторів знаходиться в високодисперсному стані з середнім розміром частинок 0,5-2,0 нм. Застосування локального енергодисперсійного аналізу ПЕМ показало, що наночастинки паладію на поверхні синтезованих $\text{Pd-C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ або $\text{Pd-C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторів розподілені рівномірно (фіг. 4(д)).

Каталітичні випробування паладієвих каталізаторів

Каталітичні випробування в реакції Сузукі.

Каталітичні випробування паладієвих $\text{Pd-C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ або $\text{Pd-C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакції Сузукі проводили на одній порції каталізатора на 0,1 мол. % Pd в водному середовищі. Всі реакції проходили за короткий проміжок часу (10-30 хв.) з виходом 92-97 %. Результати показали, що активність розроблених гетерогенних каталізаторів перевищує активність кращих гомогенних каталізаторів. Додаткової оптимізації умов реакції не було потрібно. Всі експерименти виконувалися на повітрі при відсутності інертної атмосфери, хоча, зазвичай, реакції цього типу проводять в атмосфері аргону або азоту. У реакцію було введено широке коло субстратів, включаючи галогеніди і борні кислоти гетероциклічних сполук, що дозволило синтезувати арильовані саліцилові кислоти, тіофени, фурани, піридини і піримідини. Всі вивчені реакції проходили з високими виходами, тому для виділення продуктів реакцій не потрібні хроматографічні методи. Після завершення реакції каталізатор легко відділявся від продуктів реакції декантацією, фільтруванням або центрифугуванням.

Загальна методика:

Синтез 5-(2,4-дифторфеніл)-2-гідроксибензойної кислоти: Суміш 0,217 г (1 ммоль) 5-бромсаліцилової кислоти, 0,1895 г (1,2 ммоль) (2,4-дифторфеніл)борної кислоти, 0,414 г (3 ммоль) K_2CO_3 , 3,2 мг (0,01 ммоль, 1 мол. %) Bu_4NBr та 10 мг (0,1 мол. % Pd) $\text{Pd-C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ або $\text{Pd-C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатора в 5 мл води кип'ятили 20 хвилин при інтенсивному перемішуванні на повітрі при відсутності інертної атмосфери. Контроль за ходом реакції проводили хроматографічним методом на пластинках Силуфол УФ-254 (елюент гексан - ефір, 5:1). Після завершення реакції суміш перенесли в поліпропіленову пробірку, центрифугували при швидкості 3000 об/хв., протягом 5 хвилин, безбарвний розчин відокремили від осаду каталізатора, розбавили водою (5 мл), нагріли до кипіння і профільтрували не охолоджуючи. До фільтрату додали 1,5 мл спирту, нагріли до кипіння і повільно підкислили 10 % HCl при

перемішуванні. Випав дрібнокристалічний осад, який відфільтрували та висушили. Вихід продукту 0.235-0.240 г (94-96 %). Білі кристали, т.пл. 212-213 °C, ^1H NMR (400 МГц, DMSO-d_6): δ 7.91 (с, 1H), 7.66 (д, $J=8.09$ Гц, 1H), 7.56 (дд, $J=8.82$, 15.44 Гц, 1H), 7.33 (ддд, $J=2.20$, 9.93, 9.93 Hz, 1H), 7.16 (ддд, $J=2.20$, 8.09, 8.09 Гц, 1H), 7.06 (д, $J=8.82$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ 171.6, 161.8 (дд, $J_{\text{C-F}}=12.48$, 224.72 Гц), 160.7, 158.9 (дд, $J_{\text{C-F}}=12.48$, 226.10 Гц), 135.8 (д, $J_{\text{C-F}}=2.77$ Гц), 131.5 (дд, $J_{\text{C-F}}=4.16$, 9.71 Гц), 130.3 (д, $J_{\text{C-F}}=2.77$ Гц) 125.1, 123.7 (д-д., $J_{\text{C-F}}=4.16$, 12.48 Гц), 117.6, 113.2, 112.1 (д-д., $J_{\text{C-F}}=2.77$, 20.81 Гц), 105.1 (д-д., $J=26.35$, 26.35 Гц).

Осад каталізатора промили декантацією 2 рази по 1 мл води і використали в наступній реакції. У всіх представлених прикладах використовувалася одна порція каталізатора, регенована із попередньої реакції. При масштабуванні реакції (більше 10 ммоль реагентів) каталізатор легко відділяється фільтруванням.

Синтез 3-(2-тієніл) бензальдегіду: із 3-бромбензальдегіду та 2-тієнілборної кислоти, 0.1 мол. % Pd (2 рецикл каталізатора), 10 хв., вихід 97 %. Світло-жовте масло. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 7.13 (дд, $J=4.0$, 5.0 Гц, 1 H), 7.35 (д, $J=5.0$ Гц, 1 H), 7.40 (д, $J=4.0$ Гц, 1 H), 7.55 (дд, $J = 8.0$, 8.0 Гц, 1 H), 7.78 (д, $J=8.0$ Гц, 1 H), 7.86 (д, $J=8.0$ Гц, 1 H), 8.11 (с, 1H), 10.06 (с, 1 H); MS, m/z (%) 188 (M^+ , 100), 187 (44), 159 (33), 115 (37), 69 (31). ІЧ-спектроскопія (плівка, cm^{-1}): 2830, 2720, 1700, 1598, 1582, 1477.

Синтез 2-(2-фурил)анілін, гідрохлориду: із 2-броманіліну та 2-фурилборної кислоти, 0.1 мол% Pd (3 рецикл каталізатора), 15 хв., вихід 95 %. Знайдено, %: C, 61.32; H, 5.35; Cl, 18.27; N, 7.28. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NOCl}$, %: C, 61.39; H, 5.15; Cl, 18.12; N, 7.16; O, 8.18. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6): δ 7.8 (д, 1H,), 7.72 (, д, 1H), 7.54 (т, 1H), 7.34 (м, 2H), 7.06 (, уш.с, 1H) 6.63 (уш.с, 1H).

Синтез 3-(2-амінофеніл)бензойної кислоти: із 2-броманіліну та 3-карбоксифенілборної кислоти, 0.1 мол. % Pd (4 рецикл каталізатора), 10 хв., вихід 96 %. Т.пл. 177-178 °C. Знайдено, %: C, 73.37; H, 5.31; N, 6.53. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, %: C, 73.23; H, 5.20; N, 6.57; O, 15.01 C: 73.31 %, H: 5.28 %. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6): δ 7.97 (с, 1H), 7.90 (д, $J=7.2$ Гц, 1H), 7.65 (д, $J=7.2$ Гц, 1H), 7.56 (т, $J=7.6$ Гц, 1H), 7.07 (т, $J=7.5$ Гц, 1H), 7.01 (д, $J=7.4$ Гц, 1H), 6.79 (д, $J=8.0$ Гц, 1H), 6.66 (т, $J=7.4$ Гц, 1H).

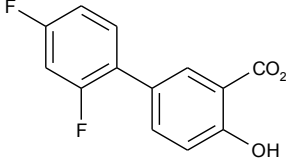
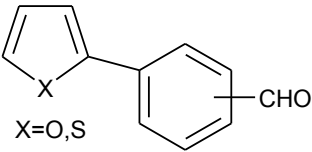
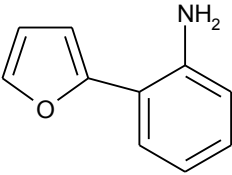
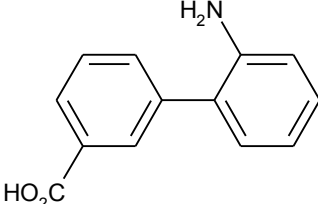
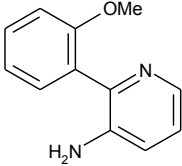
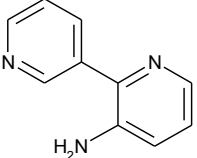
Синтез 2-(2-метоксифеніл)піридин-3-аміну: із 3-аміно-2-хлорпіридину та 2-метоксифенілборної кислоти, 0.1 мол. % Pd (5 рецикл каталізатора), 15 хв., вихід 94 %. Світло-жовтий порошок. Т.пл. = 97-98 °C. Знайдено, %: C, 71.88; H, 6.17; N, 13.84. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, %: C, 71.98; H, 6.04; N, 13.99; O, 7.99. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 8.12 (дд, $J=1.2$ Гц, $J=4.4$ Гц, 1H), 7.36-7.40 (м, 2H), 7.04-7.09 (м, 2H), 6.99-7.01 (м, 2H), 3.79 (с, 3H), 3.76 (уш.с, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ : 156.6, 144.1, 141.2, 139.8, 131.7, 129.9, 127.8, 123.1, 122.5, 121.5, 111.4, 55.9. ІЧ-спектроскопія (масло, cm^{-1}): 3452, 3325, 3200, 3056, 3009, 2964, 2934, 2836, 1632, 1600, 1580, 1494, 1456, 1310, 1273, 1238, 1179, 1140, 1123, 1070, 1052, 1018, 796, 755.

Синтез 2-(Піридин-3-ил)піридин-3-аміну; 3-аміно-2-хлорпіридина та 3-піридилборної кислоти, 0.1 мол. % Pd (6 рецикл каталізатора), 20 хв., вихід 92 %. Тверда речовина світло-сірого кольору. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 8.96 (с, 1H), 8.63 (д, $J=4.0$ Гц, 1H), 8.15 (д, $J=3.5$ Гц, 1H), 8.03 (д, $J=7.5$ Гц, 1H), 7.40-7.42 (м, 1H), 7.05-7.17 (м, 2H), 3.79 (уш.с, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц CDCl_3): δ 147.2, 146.9, 139.0, 138.1, 138.1, 133.9, 132.2, 121.4, 121.3, 120.8.

Отримані результати наведені в таблиці 3.

Таблиця 3.

Результати випробувань каталізаторів в реакціях Сузукі

№п/п рецикл у	Вихідні сполуки		Продукт	Швидкість реакції (хв.)	Вихід (%)
1	5-бром саліцилова кислота	2,4- дифторфеніл) борна кислота	 5-(2,4-дифторфеніл)-2- гідроксибензойна кислота	20	94-96
2	3-бромбенз- альдегід	2-тієнілборна кислота	 X=O,S 3-(2-тієніл)бензальдегід	10	97
3	2-броманілін	2-фурилборна кислота	 2-(2-Фурил)анілін, гідрохлорид	15	95
4	2-броманілін	3-карбоксифені лборна кислота	 3-(2-Амінофеніл)бензойна кислота	10	96
5	3-аміно-2- хлорпіридин	2-метоксифеніл борна кислота	 2-(2- Метоксифеніл)піридин-3- амін	15	94
6	3-аміно-2- хлорпіридин	3-піридилборна кислота	 2-(Піридин-3-іл)піридин-3- амін	20	92

Випробування активності каталізаторів при багаторазовому їх використанні на одній модельній реакції Сузукі при температурі 100 °С, представлений на схемі 3.

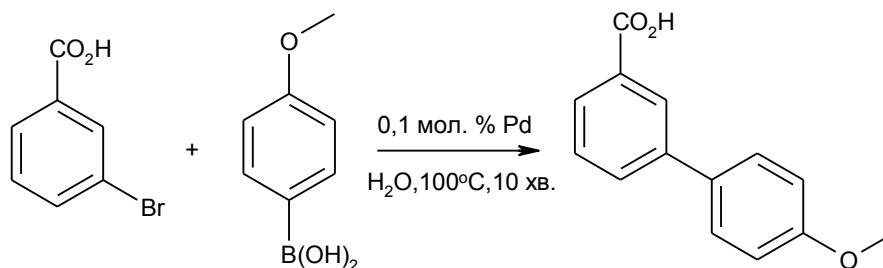


Схема 3. Модельна реакція Сузукі 3-бромбензойної кислоти з 4-метоксифенілборною кислотою.

- 5 Дослідження можливості повторного використання синтезованих каталізаторів проводилося на модельній реакції 3-бромбензойної кислоти з 4-метоксифенілборною кислотою у воді при температурі 100 °C в присутності 0,1 мол. % Pd-C(8.0)N/Al₂O₃ або Pd-C(15.2)N/Al₂O₃ та K₂CO₃ як основи на повітрі при відсутності інертної атмосфери. Як видно з отриманих даних (табл. 4) випробувані каталітичні матеріали проявляють у вивчених умовах близьку каталітичну активність, яка зберігається незмінною протягом 10 рециклів. Отримані результати наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

Результати багаторазового випробування в реакції Сузукі: 3-бромбензойної кислоти з 4-метоксифеніл борною кислотою^a

Рецикл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
каталізатор	Вихід ^б , %									
Pd-C(8.0)/Al ₂ O ₃	92	95	91	95	94	93	95	97	94	96
Pd-C(15.2)/Al ₂ O ₃	94	93	93	98	96	97	97	95	98	97

^a 1 ммоль Ar-Br, 1,2 ммоль Ar'B(OH)₂, 2.5 ммоль K₂CO₃, 5 мл води, 100 °C, 15 хв.

^б Препаративні виходи (виходи по даним ¹H ЯМР спектроскопії ~100 %).

- 15 Випробування активності каталізаторів при багаторазовому їх використанні на одній модельній реакції Сузукі при кімнатній температурі.

Були проведені каталітичні випробування синтезованих зразків в реакції Сузукі в водному та водно-спиртових середовищах при кімнатній температурі у присутності 0.1 мол. % Pd-C(8.0)N/Al₂O₃ або Pd-C(15.2)N/Al₂O₃ каталізатора та K₂CO₃ в реакції за участі арилйодидів. Реакції проводилися на повітрі у водному метанолі або етанолі (1:1 за об'ємом) при кімнатній температурі (20-25 °C). У цих умовах, крос-сполучення 3- і 4-йодбензойних кислот з арилборними кислотами повністю протікає протягом 1.5-2 годин і призводить до отримання відповідних арилбензойних кислот з кількісними виходами. З практичної точки зору важливо відзначити, що каталізатор після завершення реакції легко виділяється з реакційного середовища фільтруванням або центрифугуванням. Одна порція каталізатора була використана в 6 реакціях крос-сполучення, при цьому активність каталізатора повністю зберігалася. Результати каталітичних досліджень представлені в таблиці 5.

Таблиця 5.

Реакції йодбензойних кислот з арилборними кислотами на багаторазовому каталізаторі Pd-C(8.0)N/Al₂O₃ при кімнатній температурі.

№ досліду	Ar-I	Ar'-B(OH) ₂	швидкість реакції, год.	Вихід Ar-Ar', %
1	3-HO ₂ CC ₆ H ₄ -I	Ph-B(OH) ₂	1.5	96
2	3-HO ₂ CC ₆ H ₄ -I	4-MeOC ₆ H ₄ -B(OH) ₂	1.5	94
3	3-HO ₂ CC ₆ H ₄ -I	4-OHCC ₆ H ₄ -B(OH) ₂	2	97
4	4-HO ₂ CC ₆ H ₄ -I	Ph-B(OH) ₂	1.5	98
5	4-HO ₂ CC ₆ H ₄ -I	4-MeOC ₆ H ₄ -B(OH) ₂	1.5	93
6	4-HO ₂ CC ₆ H ₄ -I	4-OHCC ₆ H ₄ -B(OH) ₂	2	95

Бромбензойні кислоти з використанням Pd-C(8.0)N/Al₂O₃ або Pd-C(15.2)N/Al₂O₃ каталізаторів також реагують при кімнатній температурі, але тривалість реакції при цьому збільшується з 1.5-2 год. до 24 год. Наприклад, реакція 3-бромбензойної кислоти з 4-метоксифенілборною кислотою завершується за 24 год., даючи 4'-метокси-[1,1'-біфеніл]-3-карбонову кислоту з виходом 95 %.

Слід зазначити, що у вивчених умовах Pd-NC(8.0)/Al₂O₃ або Pd-NC(15.2)/Al₂O₃ каталізатори, які вирізняються різним вмістом вуглецю виявляють практично однакову каталітичну активність.

Каталітичні випробування в реакції Хека.

Розроблені Pd-C(8.0)N/Al₂O₃ або Pd-C(15.2)N/Al₂O₃ каталізатори були випробувані в реакції Хека, представлений на схемі:

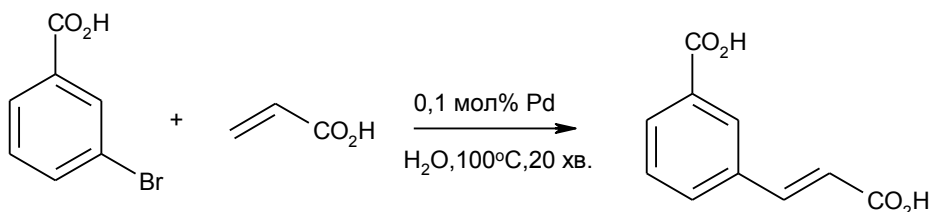


Схема 4. Модельна реакція 3-бромбензойної кислоти з акриловою кислотою

Випробування каталізаторів в реакції Хека проводили на модельній реакції 3-бромбензойної кислоти з акриловою кислотою в присутності 0.1 мол. % каталізатора, при 100 °С на повітрі, при використанні як основи K₂CO₃. Всі реакції завершувались за 20 хв. з високими виходами продуктів арилювання - 3-[(E)-2-карбоксивініл] бензойної кислоти. Результати тестування показують, що каталізатори не втрачають своєї активності при повторних рециклах (табл. 6).

Таблиця 6

Результати багаторазового випробування в реакції Хека: 3-бромбензойної кислоти з акриловою кислотою^a

Рецикл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
каталізатор	Вихід ^b , %									
Pd-C(8.0)/Al ₂ O ₃	98	98	96	97	95	96	94	98	95	95
Pd-C(15.2)/Al ₂ O ₃	100	97	99	96	93	97	99	97	95	94

^a Ar-Br (1 ммоль), CH₂=CHCO₂H (1.2 ммоль), K₂CO₃ (2.5 ммоль), 5 мл H₂O.

^b Вихід по даним ¹H ЯМР.

На одній порції каталізатора також були проведені 8 реакцій акрилової кислоти з арилбромідами, з виходами по реакціях 93-96 %. Всі реакції проводили при використанні 0.1 мол. % каталізатора, при температурі 100 °С, на повітрі, в водному середовищі. Тривалість реакцій становила від 20 до 50 хв. У відомих протоколах проведення реакції Хека тривалість процесу становить кілька годин при температурі 120-150 °С. З високими виходами були синтезовані функціонально заміщені коричневі кислоти і їх гетероциклічні аналоги, що містять як тіофенові, піразольні, піридинові і піримідинові замісники.

Каталітичні випробування в реакції Соногашири

Розроблені Pd-C(8.0)N/Al₂O₃ або Pd-C(15.2)N/Al₂O₃ каталізатори були випробувані в реакції Соногашири представлений на схемі.

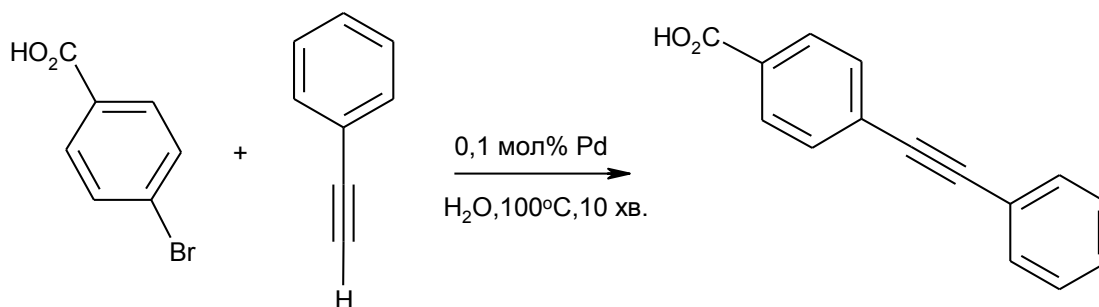


Схема 5. Модельна реакція 3-бромбензойної кислоти з фенілацетиленом.

Каталітичну активність каталізаторів в реакції Соногашири досліджували на прикладі модельної реакції 3-бромбензойної кислоти з фенілацетиленом в присутності 0,1 мол% каталізатора та 1 мол% йодиду срібла (AgI) при використанні в основи K₂CO₃ та 20 мол% трибутиламіну (Bu₃N) в воді при 100 °С. Активність розробленої каталітичної систем виявилась достатньо високою, всі реакції повністю завершувались за 10 хвилин (табл. 7). При повторних рециклах активність каталізаторів не змінювалась.

Таблица 7

Результати багаторазового випробування в реакції Соногашири: 3-бромбензойної кислоти з фенілацетиленом^a

Рецикл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
каталізатор	Вихід ^b , %									
Pd-C(8.0)/Al ₂ O ₃	97	99	92	97	98	98	96	97	96	93
Pd-C(15.2)/Al ₂ O ₃	98	97	95	99	96	97	95	94	94	98

^a Ar-Br (1 ммоль), PhC≡CH (1.2 ммоль), K₂CO₃ (2.5 ммоль), Bu₃N (0.2 ммоль), 5 мл H₂O.

^b Вихід по данным ¹H ЯМР.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Композиційний матеріал, що відповідає формулі Pd-C(N)/Al₂O₃, де вміст вуглецю на Al₂O₃ становить від 5 до 30 мас. % та вміст азоту становить від 0,5 до 7 мас. %; причому вуглець є оболонкою, ковалентно зв'язаною з поверхнею оксиду алюмінію; Al₂O₃ є непористим, вміст паладію становить від 1 до 10 мас. %.

2. Композиційний матеріал за п. 1, де ядро-оксид алюмінію має розміри від 1 до 100 нм.

3. Композиційний матеріал за пунктом 1 або 2, в якому частинки паладію мають розміри від 0,1 до 10,0 нм.

4. Спосіб одержання композиційного матеріалу за будь-яким з пп. 1-3, який включає стадії за якими:

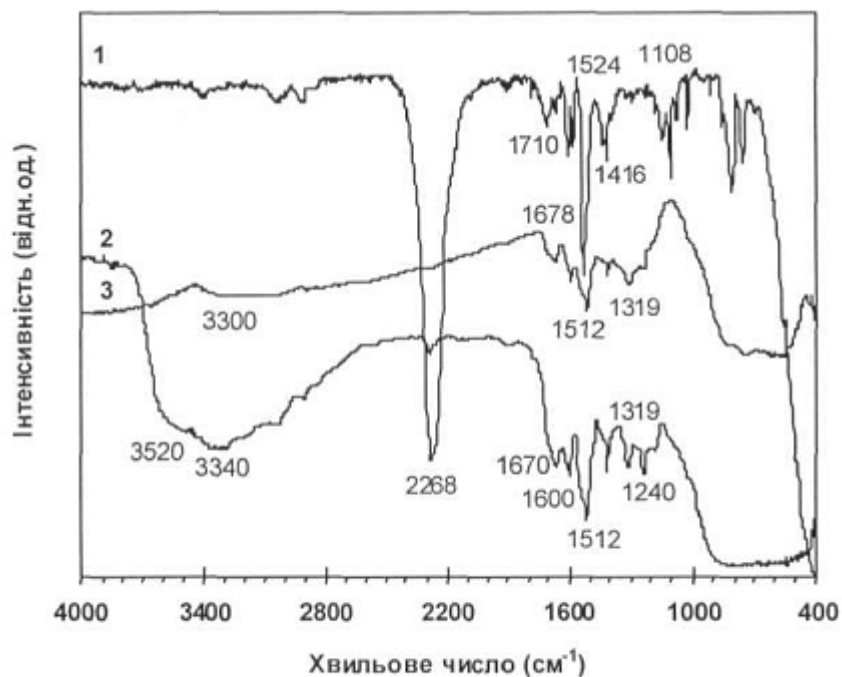
- поверхню оксиду алюмінію обробляють органічним 4,4-метилдифенілдіізоціанатом, попередньо розчиненим в органічному розчиннику,

- проводять піроліз одержаного продукту при температурі 600-1000 °С з утворенням ковалентно зв'язаної вуглецевої оболонки,

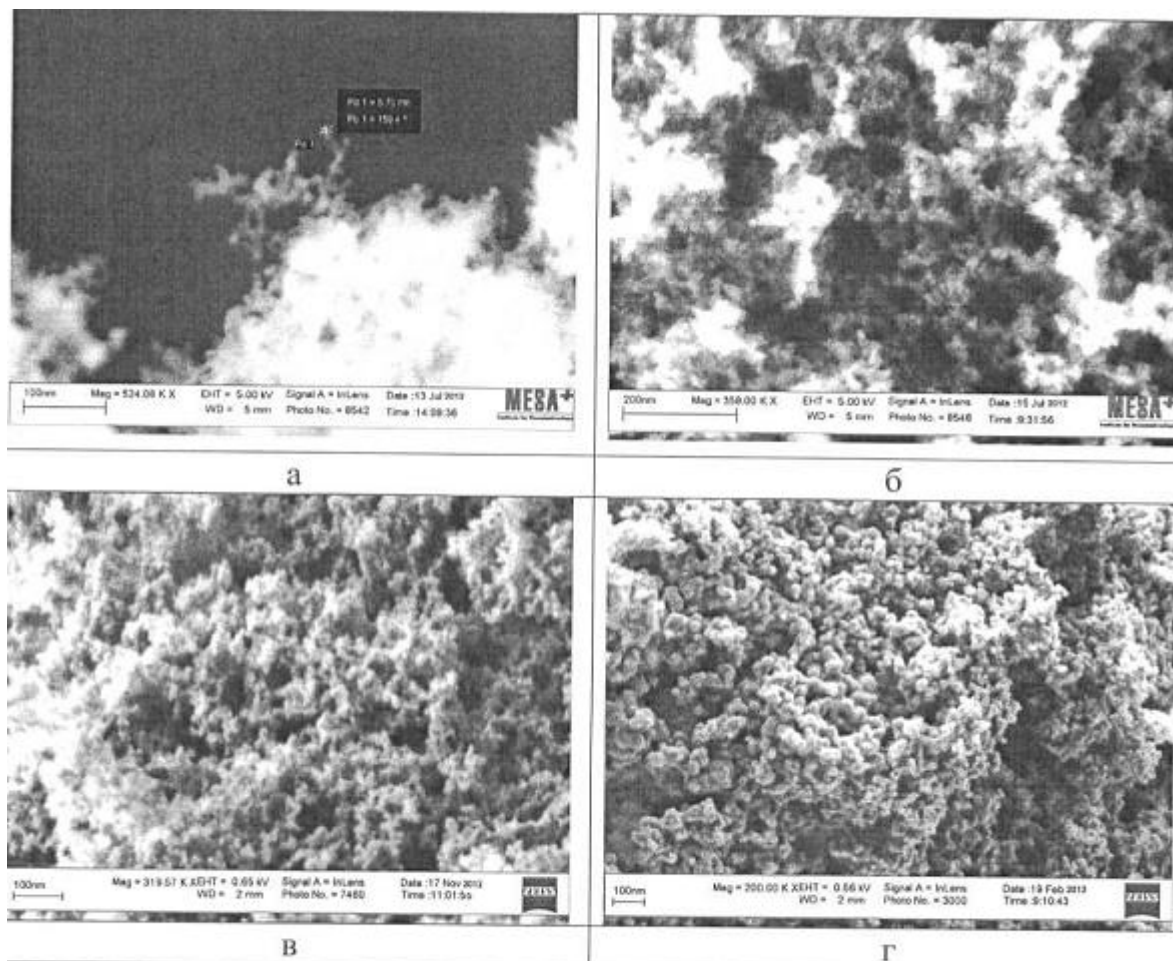
- до синтезованого оксиду алюмінію з вуглецевим покриттям додають розчин сполуки паладію в органічному розчиннику.

5. Спосіб за п. 4, де сполукою паладію є біс(дибензиліденацетон) паладію (Pd(dba)₂).

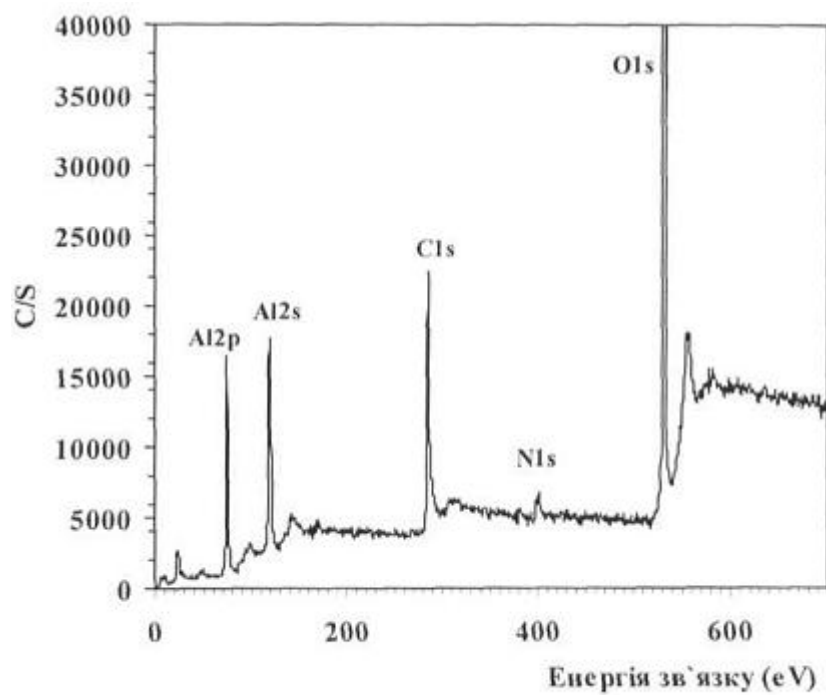
6. Застосування композиційного матеріалу за будь-яким з пп. 1-3 як каталізатора в реакціях крос-сполучення, зокрема реакцій Хека, Негіші, Сузукі, Кумади, Соногашири.



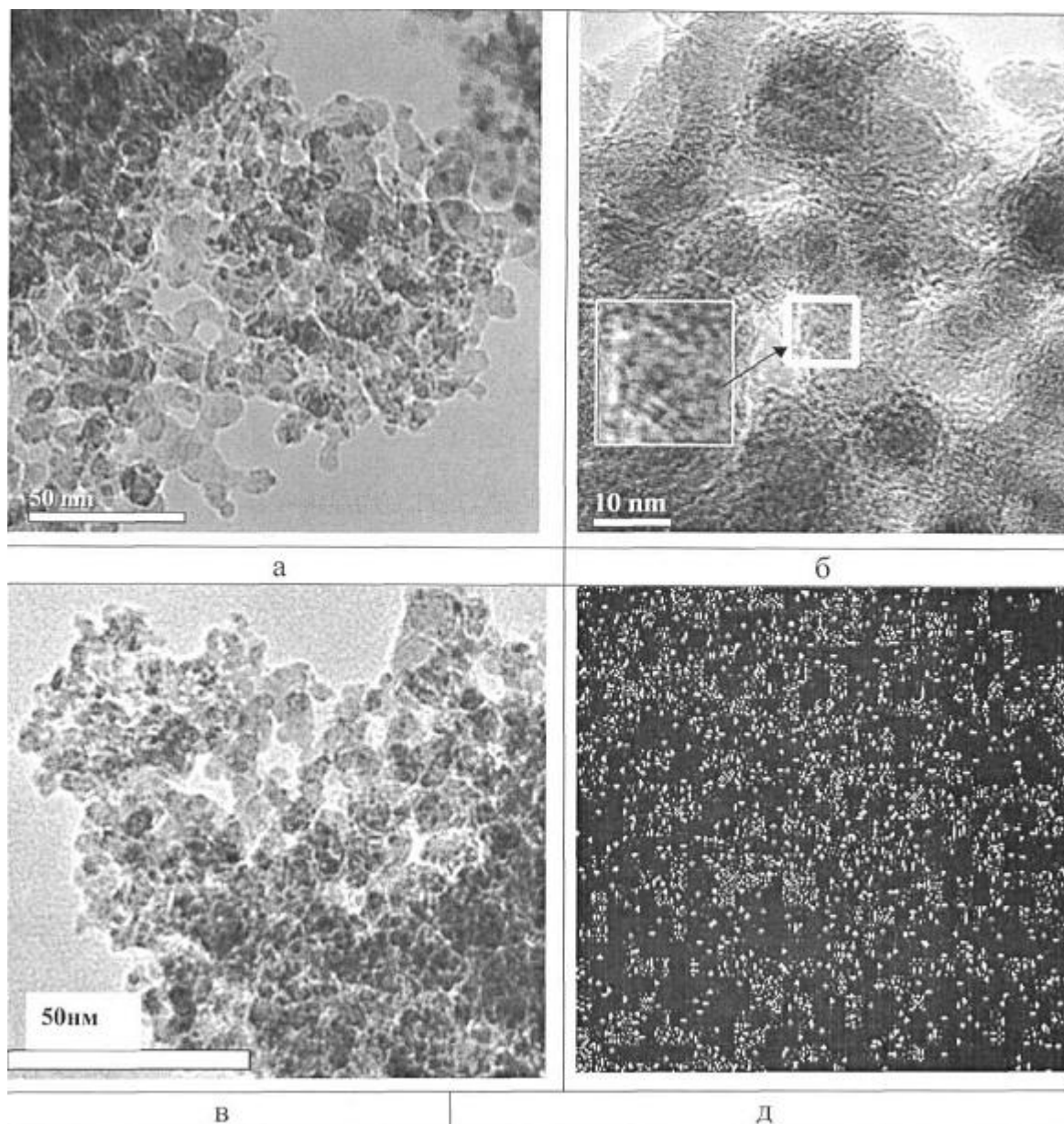
Фіг. 1 - Інфрачервоні спектри відбиття вихідного МДІ (1) та МДІ, нанесеного на вихідний Al_2O_3 - (2) і зразок $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - (3)



Фіг. 2 - СЕМ мікрофотографії вихідного іrogenного Al_2O_3 - (а), після нанесення МДІ на його поверхню - (б), зразків $\text{C}(8.0)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -(в) і $\text{C}(15.2)\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -(г).



Фіг. 3 - Оглядовий РФЕ спектр зразку C(15.2)N/Al₂O₃



Фіг. 4 - ПЕМ мікрофотографії паладієвих каталізаторів Pd-C(8.0)N/Al₂O₃-(а,б), Pd-C(15.2)N/Al₂O₃-(в) та карта розподілення паладію для Pd-C(15.2)N/Al₂O₃-(д) зразку.

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601