ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 3, с. 414–417

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА: ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.128

ГИДРОАМИНИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА НА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОДЛОЖКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ, В УСЛОВИЯХ СВЧ-АКТИВАЦИИ

© 2021 г. В. И. Исаева^{*a*}, Л. М. Кустов^{*a,b,**}, Г. С. Дейко^{*a*}, А. Л. Тарасов^{*a*}

^а Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия ^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

> *e-mail: LMK@ioc.ac.ru, sharf@ioc.ac.ru Поступила в редакцию 23.07.2020 г.

После доработки 23.07.2020 г. Принята к публикации 29.07.2020 г.

Установлена высокая активность каталитических систем на основе наночастиц золота, стабилизированных в ионных жидкостях и нанесенных на мезопористый силикат типа MCM-41 в селективном гидроаминировании фенилацетилена анилином по Марковникову. Показано, что активность синтезированных золотосодержащих систем существенно увеличивается в условиях CBЧ-активации; при этом также сокращается время достижения полной конверсии.

Ключевые слова: гидроаминирование, присоединение по Марковникову, ионные жидкости, наночастицы, катализ, золото, СВЧ-активация **DOI:** 10.31857/S0044453721030122

Наночастицы металлов используются в качестве активных и селективных каталитических систем для различных химических процессов [1]. Перспективный подход для стабилизации наночастиц металлов – использование ионных жидкостей [2-6]. Для обеспечения наиболее эффективной стабилизации наночастиц металла на поверхность различных носителей наносят ионные жидкости с последующим нанесением наночастиц металла [3]. Создание "квазигомогенных" растворов наночастиц наиболее перспективно, так как в этом случае катализатор и субстрат находятся в одной фазе. Наночастицы металла в ионной жидкости, нанесенной на поверхность твердых носителей, служат примером "квазигомогенного" раствора.

Каталитическое гидроаминирование используется для получения азотсодержащих соединений, применяемых в качестве полупродуктов в производстве ценных веществ [7, 8]. В то же время гидроаминирование с использованием гетерогенных катализаторов исследовано фрагментарно. Наиболее термодинамически выгодно гидроаминирование алкинов и активированных алкенов [9, 10]. Для гидроаминирования разработаны каталитические системы как на основе металлов, так и не содержащие металлов [11–13]. Внутри- и межмолекулярное гидроаминирование алкинов проводят в присутствии гетерогенных каталитических систем, содержащих катионы Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} на кислотном носителе (глины, гетерополикислоты, цеолиты) [14–20].

Ранее было показано, что наночастицы золота, нанесенные на биополимер хитозан, проявляют высокую активность в межмолекулярном гидроаминировании ряда алкинов с использованием анилина [19]. Хитозан стабилизирует наночастицы золота благодаря наличию в его составе аминогрупп и гидроксильных групп. Разработка новых активных, селективных, рециклизуемых и стабильных катализаторов для гидроаминирования весьма актуальна. Цель данной работы – исследование активности новых материалов на основе наночастиц золота в ионных жидкостях, нанесенных на мезопористый силикат МСМ-41, в реакции гидроаминирования фенилацетилена под действием анилина в условиях СВЧ-активации реакционной массы в сравнении с термической активашией.

Ключевое преимущество передачи энергии посредством СВЧ-поля перед конвективными методами нагрева — энергия передается через излучение, а не теплопередачей или конвекцией. Это делает возможным быстрое проникновение энергии в объем материалов, прозрачных для СВЧ-поля. При этом происходит пространственное распределение температуры в нагреваемом объекте, отличное от наблюдаемого при традиционном конвективном или контактном нагреве. Согласно проведенным исследованиям, в условиях СВЧ-поля достигаются большие скорости реакции, уменьшение времени контакта и увеличение выходов конечных продуктов, чем в условиях термической активации [21]. Например, известны данные по восстановлению в [BMIM]PF₆ ряда замещенных алкенов и алкинов в условиях переноса водорода при СВЧ-активации реакционной массы (катализатор – 10% Pd/C) [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

Для приготовления каталитических систем использовали ионную жидкость 1-*н*-бутил-3-метилимидазолий тетрафтороборат ([BMIM]BF₄). Катализаторы готовили нанесением ионной жидкости, введением золотосодержащего прекурсора в ионную жидкость на носителе с последующим восстановлением. Текстурные характеристики носителя MCM-41: удельная поверхность (БЭТ) 1023.9 м²/г, объем микропор (диаметр пор \leq 2 нм) 0.253 см³/г, объем мезоропор (диаметр пор \leq 50 нм) 1.9471 см³/г.

Навеску (0.5 г) предварительно вакуумированного носителя (80° C, 5 ч) обрабатывали 0.1 г ионной жидкости, растворенной в абсолютированном метаноле (1 мл), при перемешивании в течение 0.5 ч. Затем растворитель отгоняли на водоструйном насосе (80° C, 4 ч).

Золотосодержащий прекурсор наносили на носитель (1.2 г), содержащий иммобилизованную ионную жидкость, из раствора $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ (0.013 г) в MeOH (2 мл) методом пропитки по влагоемкости (20°C). Затем носитель, содержащий $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$, сушили при пониженном давлении (90°C, 5 ч), затем вакуумировали с использованием масляного насоса (10⁻³ Topp, 100°C, 4 ч).

Восстановление золотосодержащего прекурсора до наночастиц осуществляли путем обработки HAuCl₄/IL/MCM-41 натрийборгидридом (NaBH₄) в среде MeOH (20°C). К носителю, содержащему HAuCl₄ · 4H₂O, добавляли MeOH (3 мл) и затем медленно добавляли раствор NaBH₄ (0.014 г) в MeOH (3 мл). Полученную смесь перемешивали (20°C, 0.5 ч), затем сушили при пониженном давлении (90°C, 6 ч). Далее систему, содержащую наночастицы золота, вакуумировали с использованием масляного насоса (10⁻³ Topp, 150°C, 8 ч).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 3 2021

Проведение каталитических экспериментов

Реакция в термических условиях. Реакционную смесь, содержащую катализатор (0.1 г, 1.0– 5.0 мас. % золота), фенилацетилен (1 ммоль), анилин (1 ммоль), толуол (1 мл), ундекан (0.07 мл, 0.3 ммоль) перемешивали в стеклянном реакторе на магнитной мешалке в атмосфере воздуха (110°C, 8–24 ч). Состав реакционного раствора изучали с помощью ГЖХ (хроматограф "Кристаллюкс", снабженный ПИД) на капиллярной колонке (фаза OV-1, 25 м) при программируемом нагреве (100–170°C).

Реакция в СВЧ-условиях. Реакционную смесь, содержащую катализатор (0.1 г, 1.0–5.0 мас. % золота), фенилацетилен (1 ммоль), ионную жидкость (1 мл) перемешивали и помещали в ампулу СВЧ-установки (110°С, 4 ч). Установка представляет собой резонатор со встроенным в него реактором в виде кварцевой пробирки внутренним диаметром 7 мм (максимальная загрузка реакционной смеси составляет 1 мл). Реактор снабжен кварцевым стаканом с термопарой для измерения температуры. Состав реакционного раствора изучали с помощью ГЖХ ("Кристаллюкс", снабженном ПИД) на капиллярной колонке (фаза OV-1, 25 м) при программируемом нагреве (100–170°С).

Физико-химические исследования

СЭМ. Исследования с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполняли с использованием прибора LEO 1455 VP с рентгеновским микроанализатором (Carl Zeiss).

Физическая адсорбция азота. Пористая структура и поверхность синтезированных материалов охарактеризовывали с помощью адсорбционной установки ASAP 2020 (Micromeritics ASAP-2020-Plus) по адсорбции азота объемным методом, параметры пористой структуры рассчитывали по уравнению БЭТ. После дегазирования при 150°С в вакууме, адсорбцию азота на образце измеряли при –196°С. Различные давления газов использовали для получения адсорбционной изотермы по азоту. Анализ проводили при относительном давлении азота N₂ (P/P_0) в интервале от 0.01 до 0.99.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приготовление наночастиц золота, стабилизированных нанесенной ионной жидкостью

В работе синтезированы новые трехкомпонентные каталитические системы Au@ILs/MCM-41. Нанесение ионной жидкости на твердый носитель формирует "квазигомогенный" раствор наночастиц, в котором обеспечивается повышенная активность за счет значительной удельной поверхности металлической частицы, при этом катализатор и субстрат находятся в одной фазе. Важной задачей исследования было выявление роли природы нанесенной ионной жидкости в процессе гидроаминирования. Для стабилизации наночастиц золота на поверхности носителя MCM-41 в результате проведения предварительных исследований с использованием ионных жидкостей BMIM-PF₆, BMIM-BF₄, BMIM-TFSI выбрана ионная жидкость – 1-*н*-бутил-3-метили-мидазолий тетрафторборат ([BMIM]BF₄).

Физико-химические исследования

Результаты СЭМ показывают, что ионная жидкость образует на поверхности носителя пленку, в которую инкапсулированы наночастицы золота. Размер наночастиц золота возрастает с содержанием золота на носителе. Результаты селективной хемосорбции СО для системы 1%Au/BMIM-BF₄/MCM-41 указывают на формирование на поверхности трехкомпонентной системы наночастиц золота со средним размером 12–15 нм, хотя присутствуют и более крупные частицы (до 75 нм). На микрофотографиях СЭМ также наблюдается присутствие на поверхности 1%Au/BMIM-BF₄/MCM-41 частиц золота размером 12–15 нм.

Гидроаминирование фенилацетилена

В качестве модельной реакции выбрано гидроаминирование фенилацетилена анилином. Согласно литературным данным, реакция осуществляется согласно следующей схеме [19]:

$$\begin{array}{c} \underset{C_{6}H_{5}}{\longleftarrow} + C_{6}H_{5}NH_{2} \longrightarrow \begin{array}{c} C_{6}H_{5}NH \\ C_{6}H_{5} \end{array} \xrightarrow{\leftarrow} \\ \underset{C_{6}H_{5}}{\longleftarrow} CH_{3} \end{array} \xrightarrow{\leftarrow} \begin{array}{c} \\ \underset{C_{6}H_{5}}{\bigcirc} CH_{3} \end{array} \xrightarrow{\leftarrow} \\ \underset{C_{6}H_{5}}{\bigcirc} CH_{3} \end{array} \xrightarrow{\leftarrow} \begin{array}{c} \\ \underset{C_{6}H_{5}}{\bigcirc} CH_{3} \end{array} \xrightarrow{\leftarrow} \\ \end{array} \xrightarrow{\leftarrow} \\ \end{array}$$

На первой стадии реакции реализуется селективное образование енамина (продукт присоединения по Марковникову), затем протекает таутомеризация с образованием более стабильного имина — (N-2-бензилиден)анилина, который в случае присутствия следов воды в системе легко гидролизуется в ацетофенон.

Приготовленные золотосодержащие трехкомпонентные системы исследованы в гидроаминировании фенилацетилена анилином при термическом контроле температуры, а также в условиях СВЧ-активации реакционной массы. Полученные золотосодержащие катализаторы проявляют значительную активность в реакции гидроаминирования при температурах выше 100°С. При более низких температурах активность исследуемых систем невелика. Это может быть связано не только с кинетическими эффектами, но и с затрудненным массопереносом между фазами (ионная жидкость, наночастицы металла, реагенты) [23].

При малых содержаниях золота на носителе гидроаминирование протекает с низкой скоростью. Конверсия не достигает 10% за 48 ч. В некоторых случаях наблюдается протекание в незначительной степени побочной реакции олигомеризации фенилацетилена, которое катализируется ионной жидкостью. Значительное возрастание скорости реакции и выхода продуктов наблюдается при использовании катализаторов с содержанием активного металла более 1 мас. %. Почти количественная конверсия наблюдается за 19–30 ч.

Активность катализатора, конверсия фенилацетилена и выход продуктов реакции существенным образом зависят от состояния подложки, нанесенной ионной жидкости и наночастиц металла [24]. При использовании катализатора, полученного путем нанесения BMIM-BF₄ на мезопористый силикатный носитель, 1%Au/BMIM-BF₄/MCM-41, за 19-20 ч достигается конверсия 97% (рис. 1). В присутствии системы 1%Аи/ ВМІМ-ВF₄/МСМ-41 при высокой степени превращения содержание ацетофенона в системе за счет гидролиза имина достигает 31.1 мас. %. Такое высокое значение селективности по имину может быть связано прежде всего с тем, что с увеличением содержания золота на носителе минимизируется влияние активных кислотных центров ионной жидкости, ответственных за гидролиз имина.

Активность приготовленных трехкомпонентных систем связана в первую очередь с условиями формирования и распределением слоя ионной жидкости на поверхности носителя. Во-первых, природа ионной жидкости и характеристики слоя ионной жидкости определяют растворимость и диффузию реагентов и продуктов реакции к активным центрам, связанным с наночастицами золота. Во-вторых, нанесенные ионные жидкости способствуют стабилизации на поверхности носителя наночастиц золота малого размера (10–15 нм).

Известно, что скорость реакции гидроаминирования зависит от природы амина. Так, присоединение ароматического амина — анилина происходит с более высокой скоростью, чем алифатического амина — морфолина [24]. Полученные в данной работе Аu-содержащие каталитические системы характеризуются высокой стабильностью. В процессе их использования в реакции гидроаминирования фенилацетилена не наблюдается "смывания" наночастиц золота в реакционный раствор, при этом катализатор не теряет активности в течение 3 каталитических циклов.



Рис. 1. Параметры термически активированного, 20 ч (I) и СВЧ-активированного 4 ч (II) гидроаминирования фенилацетилена анилином в присутствии Au-содержащего катализатора 1 мас. % Au/BMIM. BF₄/MCM-41. Катализатор 0.1 г, фенилацетилен (1 ммоль), анилин (1 ммоль), $T_{\text{реакц}} = 110^{\circ}$ С; 1 – числа оборота (TOF); 2 – конверсия фенилацетилена, %; 3 – выход имина, %; 4 – выход ацетофенона, %.

Гидроаминирования фенилацетилена в условиях СВЧ-активации

Известно, что применение СВЧ-активации в катализе открывает новые перспективы в гетерогенном катализе. При проведении реакции гидроаминирования в условиях СВЧ-облучения наблюдаются значительное сокращение времени реакции и увеличение выходов продуктов гидроаминирования. Действительно, при проведении гидроаминирования на системе 1%Au/BMIM-BF₄/MCM-41 для достижения почти полного превращения (97%) требуется всего лишь 4 ч. При этом выход ацетофенона снижается в 2 раза по сравнению с проведением реакции в условиях термической активации, т.е. гидролиз в значительной степени не успевает протекать за 4 ч, в отличие от термического процесса, когда время превращения достигает 20-24 ч (рис. 1).

Таким образом, синтезированы новые трехкомпонентные системы на основе наночастиц золота в ионных жидкостях, нанесенных на носители мезопористой природы (Au@IL/MCM-41). Из полученных данных следует, что для достижения высокой конверсии фенилацетилена в реакции гидроаминирования при использовании в качестве подложки систем "слой ионной жидкости твердый носитель", оптимален относительно крупный размер наночастиц золота (12–15 нм). Такие относительно крупные частицы формируются при содержании металла в образце, превышающем 1 мас. %. При проведении реакции в условиях СВЧ-активации удалось достичь существенного сокращения времени реакции и повышения выхода продуктов гидроаминирования при снижении выхода побочных продуктов гидролиза имина.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект 20-63-46013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Parvulescu V.I., Hardacre C. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2615.
- Scheeren C.W., Machado G., Teixeira S.R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 13011.
- Dash P., Dehm N.A., and Scott R.W.J. // J. Molec. Catal. A: Chemical 2008. V. 286. P. 114.
- Ruta M., Laurenczy G., Dyson P.J., and Kiwi-Minsker L. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17814.
- 5. *de Caro D., Jacob K., Faulmann C. et al.* // Synthetic Metals 2010. V. 160. P. 1223.
- Hua Y., Yang H., Zhang Y. et al. // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 1903.
- Müller T.G., Beller M. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 675.
- Beller M., Tillack A., Seayad J. // Transition Metals for Organic Synthesis. V. 2, 2nd ed. Wiley–VCH. Weinheim, 2004. P. 403.
- 9. Steinborn D., Taube R. // Z. Chem. 1986. V. 26. P.349.
- 10. *Beller M., Seayad J., Tillack A., and Jiao H. //* Angew. Chem. 2004. V. 43. P. 3368.
- Zhang J., Yang C.-G., and He C. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 1798.
- 12. *Kitahara H., Kamiya I., and Sakurai H. //* Chem. Lett. 2009. V. 38. P. 908.
- 13. Marcsekova K., Doye S. // Synthesis. 2007. V. 1. P. 145.
- 14. Lingaiah N., Seshu Babu N., Mohan Reddy K. et al. // Chem. Commun. 2007. V. 3. P. 278.
- Penzien J., Haeßner C., Jentys A. et al. // J. Catal. 2004. V. 221. P. 302.
- 16. Penzien J., Müller T.E., and Lercher J.A. // Chem. Commun. 2000. P. 1753.
- 17. Ganapati V., Shanbhag G.V., Kumbar S.M. et al. // Tetrahedron Lett. 2006. V. 46. P. 141.
- Richmond M.K., Scout S.L., and Alper H.J. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 10521.
- Corma A., Concepción P., Domínguez I. et al. // J. Catal. 2007. V. 251. P. 39.
- 20. *Yin M.-Y., Yuan G.-L., Wu Y.-Q. et al.* // J. Molec. Catal. A: Chem. 1999. V. 147. P. 93.
- 21. *Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M. et al. //* Green Chem. 2001. V. 3. P. 156.
- 22. *Ruta M., Yuranov I., Dyson P.J. et al.* // J. Catal. 2007. V. 247. P. 269.
- 23. *Sievers C., Jimenez O., Knapp R. et al.* // J. Molec. Catal. A: Chemical 2008. V. 279. P. 187.
- 24. Исаева В.И., Прокудина Н.И., Козлова Л.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим, 2015. № 12. С. 2811.