К 85-летнему юбилею академика РАН А.И. Коновалова

УДК 544.473-039.63 + 544.478.41 + 546.98 + 66.094.25

МЕДНО-ПАЛЛАДИЕВЫЕ ЧАСТИЦЫ НА АМИНОМОДИФИЦИРОВАННОМ СИЛИКАГЕЛЕ: ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НИТРОАРЕНОВ В ПРОТОЧНОМ МИКРОРЕАКТОРЕ

© 2019 г. А. Т. Нурмухаметова, Р. Н. Белов, Э. Д. Султанова, В. В. Воробьев, Ю. Н. Осин, В. А. Бурилов*, И. С. Антипин

ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская 18 *e-mail: ultrav@bk.ru

> Поступила в редакцию 31 октября 2018 г. После доработки 6 ноября 2018 г. Принята к публикации 10 ноября 2018 г.

Методом химического восстановления был получен медь-палладиевый катализатор на подложке амино-модифицированного силикагеля. Было установлено, что на поверхности силикагеля образуются частицы медно-палладиевого сплава субмикронных размеров. С использованием проточного микрореактора гидрирования было показано, что, в отличие от коммерчески доступных палладиевых катализаторов (Pd/ Al₂O₃, Pd/C, Pd/BaSO₄), полученный медно-палладиевый катализатор позволяет селективно восстанавливать нитрогруппу в бифункциональных нитроаренах, содержащих, помимо нитрогруппы, карбонильную группу или хлор.

Ключевые слова: проточная химия, биметаллические катализаторы, селективное гидрирование, меднопалладиевый сплав.

DOI: 10.1134/S0514749219010014

ВВЕДЕНИЕ

Разработка катализаторов для селективного каталитического гидрирования многофункциональных молекул является весьма амбициозной и практически важной задачей, поскольку может послужить основой для новых путей синтеза необходимых молекул [1]. Традиционно, одним из наиболее используемых металлов в каталитическом гидрировании является палладий, который с успехом используется и для восстановления функциональных групп, и для гидрогенолиза защитных групп [2, 3]. Однако, каталитическая активность наиболее распространенного катализатора – Pd/C настолько велика, что его использование зачастую приводит к исчерпывающему восстановлению всех возможных функциональных групп в молекуле. Для решения этой проблемы используют каталитические яды [4] либо используют специфические носители [5]. В последнее время для контроля активности и селективности палладиевых катализаторов некоторые исследовательские группы вводят в него металлы *d*-группы с получением биметаллических катализаторов, которые зачастую демонстрируют свойства, отличные от соответствующих монометаллических аналогов вследствие электронной модификации атомов палладия, возникающей в результате образования гетероядерных металлических связей [6]. Так, введение меди в палладий позволило существенно повысить селективность образования фурфурилового спирта в реакции восстановления фурфураля,



Рис. 1. СЭМ-изображения CuPd/SiO₂NH₂ с масштабом линейки 10 мкм (а) и 2 мкм (б) и многослойная карта ЭДС с отдельно выделенными картами распределения Cu и Pd (в).

[7] селективно получить этилен в реакции гидродехлорирования 1,2-дихлорэтана, [8] селективно получить хлоранилины из соответствующих нитропроизводных [9] и т.д. Кроме того, "разбавление" дорогостоящего палладия недорогими *d*-металлами может рассматриваться как путь удешевления катализатора без существенного снижения каталитической активности и селективности. Для корректной оценки влияния второго металла на каталитические свойства палладиевого катализатора необходимо проводить сравнительные реакции в полностью идентичных условиях, чего очень трудно добиться в традиционных реакторах. В этой связи неоспоримыми преимуществами обладают проточные микрореакторы: встроенный генератор водорода, возможность точного контроля температуры, давления и скорости потока делает их удобным инструментом для сравнительного скрининга каталитической активности, подборке условий реакций, а также для комбинаторной химии [10]. Кроме того, при использовании проточных микрореакторов благодаря эффективному перемешиванию компонентов, быстрому тепло- и массопереносу и технологии регулирования обратного

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 1 2019

давления, позволяющей повысить температуру кипения растворителя, наблюдается существенный рост скорости реакций [11–13].

В данной работе произведен синтез медно-палладиевых катализаторов на основе аминомодифицированного аморфного диоксида кремния, проведено изучение их морфологии и исследована сравнительная активность/селективность их использования в реакции каталитического гидрирования некоторых бифункциональных соединений в проточном микрореакторе по сравнению с коммерчески доступными палладиевыми катализаторами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что одной из ключевых проблем в проточной химии является вымывание активного металла [12] непрерывным потоком растворителя с реагентами, что приводит к загрязнению продуктов реакции и сказывается на долгосрочной активности катализатора. Ранее в нашей исследовательской группе для решения данной проблемы было предложено в качестве подложки использовать амино-модифицированный диоксид кремния, [14] поскольку известно, что модификация поверхности диоксида кремния донорными аминогруппами приводит к более эффективному удержанию металла на носителе [15]. Тот же подход был исТ пользован и в данной работе. Для получения смешанного биметаллического катализатора был использован метод химического восстановления с использованием в качестве восстановителя боргидрида натрия. В синтез, проводимый в водно-этанольной среде, вводили аминомодифицированный силикагель, $CuSO_4$ 5H₂O и Pd(CH₃COO)₂ которые затем восстанавливались 20-кратным избытком NaBH₄. Для структурной характеризации полученного материала (обозначение CuPd/SiO₂NH₂) была использована сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), а для качественного определения состава использовался метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Согласно микрофотографиям СЭМ (рис. 1a, 1б) на поверхности диоксида кремния наблюдаются частицы размерами 100–200 нм, собирающиеся в агрегаты различных размеров. На многослойной карте ЭДС (рис. 1в) медь и палладий распределяются однородно и проявляются в одной и той же



Рис. 2. ЭДС-спектр CuPd/SiO₂NH₂.



Рис. 3. ПРД-спектр CuPd/SiO₂NH₂.

области, что указывает на образование легированных биметаллических наночастиц. С помощью ЭДС также был определен элементный состав CuPd/SiO₂NH₂, согласно которому материал содержит, помимо Si, O, N, C, входящих в состав амино-модифицированного диоксида кремния, атомы Cu и Pd (рис. 2).

Структура полученных материалов была охарактеризована с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции (ПРД) (рис. 3).

На спектре ПРД CuPd/SiO₂NH₂ наблюдается интенсивная дифракционная линия при $2\theta =$ 41.76°, которая расположена между соответствующими дифракционными пиками Pd (111) ($2\theta =$ 40.5°) и Cu (111) ($2\theta =$ 43.2°). Данная дифракционная линия может быть отнесена к дифракции фазы сплава PdCu, соответствующей отражению



Рис. 4. РФЭС спектры ядра Си (а) и Pd (б) CuPd/SiO₂NH₂.

от плоскости (111) кристалла. Согласно карте Объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS № 48-1551) указанные данные полностью соответствуют присутствию гранецентрированных кубических кристаллов сплава PdCu с кристаллографической группой *Fm3m*. Помимо пиков PdCu (111) ($2\theta = 41.76^\circ$), появляются дополнительные дифракционные пики при $2\theta = 48.35^\circ$, 71.16°, 86.25, 91.22, что соответствует плоскостям кристалла PdCu (200), (220), (311), (222) [16]. Степень окисления частиц металя лов оценивали с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В РФЭС спектре образца (рис. 4а) в области Си наблюдаются основные пики (2p^{3/2} 932.6 эВ и 2p^{1/2} 952.7 эВ), а также сателлитный пик при энергии связи 942.9 эВ. Согласно литературным данным в РФЭС-спектре Cu⁰ пики $2p^{3/2}$ эВ и $2p^{1/2}$ проявляются при 933 эВ и 953 эВ, соответственно: пики $2p^{3/2}$ для Cu^I и Cu^{II} проявляются при 932.5 эВ, а значение полуширины пика $2p^{3/2}$ составляет 1.9 эВ в случае Cu^I и 3.4 эВ в случае Cu^{II} [17]. В нашем случае значение полуширины 2р^{3/2} составило 3.0 ± 0.1 эВ, что в большей степени соответствуе ет Си^{II}. Наличие сателлитного пика в образце при 942.9 эВ также характерно для Cu(II) [18]. Однако, интенсивность сателлитного пика в образце CuPd/ SiO₂NH₂ невысокая, в то время как в образцах, содержащих Cu(II), интенсивность сателлитных пиков составляет не менее 40% от интенсивности пика 2*p*^{3/2} [18]. Таким образом, образец CuPd/

SiO₂NH₂ содержат в себе как CuO, так и Cu₂O, однако наличие Cu(0) на основании полученных данных исключать нельзя, поскольку сигналы Cu(0) полностью перекрываются сигналами оксидов. Учитывая легкость окисления Cu⁰ и проникаюшую способность метода РФЭС, которая составляет порядка 5-10 нм. можно предполагать. что входящие в сплав частицы меди претерпевают окисление на поверхности. В РФЭС спектре образца (рис. 4б) в области Pd зарегистрированы основные пики при 335.4 и 340.8 эВ, что соответствует значениям энергии связи Pd^0 для $Pd^{3}d^{5/2}$ и $3d^{3/2}$. соответственно [19]. Таким образом, полученный материал CuPd/SiO₂NH₂ состоит из сплава Cu и Pd, поверхность которого покрыта оксидами меди (I) и (II).

Для изучения влияния меди на селективность и каталитическую активность частиц палладия было решено провести реакцию гидрирования молекулярным водородом в проточном режиме с использованием полученных биметаллических частиц с различными субстратами. Катализаторы были упакованы в 30-мм стальные гильзы и установлены в проточном реакторе H-Cube ProTM (Thales Nano), оснащенным встроенным генератором водорода, устройством автоматического ввода проб и 6-позиционным переключателем, позволяющим установить до 6 разных катализаторов для последовательной сравнительной проверки каталитической активности. Для сравнительной оценки эффективности полученных катализаторов в систему

МЕДНО-ПАЛЛАДИЕВЫЕ ЧАСТИЦЫ

некоторых нитроаренов (%) с использованием серии катализаторов по данным ГХМС при 100% конверсииа

Относительное распределение продуктов реакции каталитического гидрирования (молекулярным водородом)



а Условия реакции: ТГ Φ ; $t = 100^{\circ}$ С, скорость потока = 0.5 мл мин⁻¹, P = 10 бар, C(субстрата) = 0.05 моль л⁻¹.

были также установлены коммерчески-доступные катализаторы фирмы Thales Nano Pd/Al₂O₃ 5% (THS 01118), Pd/BaSO₄ 5% (THS 03112), Pd/C 5% (THS 02131). Условия реакции оптимизировали с использованием *n*-нитроанилина, подобрав условия, обеспечивающие 100% конверсию на всех катализаторах (см. табл.).

В качестве растворителя был выбран ТГФ, одинаково хорошо растворяющий использованные субстраты и продукты реакции гидрирования. Контроль модельной реакции вели с помощью газовой хромато-масс спектрометрии (ГХМС). Подобрав условия гидрирования *n*-нитроанилина, был проведен сравнительный скрининг активности катализаторов в гидрировании бифункционального *м*-нитробензальдегида, у которого и карбонильная, и нитрогруппы способны подвергаться каталитическому гидрированию. Было обнаружено, что природа катализатора и природа носителя напрямую влияют на каталитическую активность: самым активным оказался Pd/Al₂O₃, приводящий к исчерпывающему восстановлению нитро- и карбонильной групп и даже затрагивающий ароматический каркас молекулы (см. табл.). Следующим по активности катализатором стал Pd/C, восстанавливающий карбонильную группу до гидроксиметильной с небольшой долей продукта исчерпывающего гидрирования. Использование Pd/BaSO₄ позволило селективно получить м-гидроксиметиланилин, а использование CuPd/SiO₂NH₂ позволило селективно восстановить нитрогруппу, не затрагивая при этом карбонильную. При использовании *п*-нитрохлорбензола, способного к каталитическому дегалогенированию, сравнительная активность катализаторов осталась неизменной. Так, Pd/Al₂O₃ приводит к полному дегалогенированию наряду с восстановлением нитрогруппы, использование Pd/C приводит к образованию смеси продуктов, в случае Pd/BaSO₄ образуется также смесь с преобладанием продукта восстановления нитрогруппы, а в случае CuPd/SiO₂NH₂ удается селективно восстановить нитрогруппу, не затрагивая галоген. Меньшая активность CuPd/SiO₂NH₂ и, как следствие, возросшая селективность связаны с наличием каталитически неактивных атомов меди в составе сплава, что согласуется с имеющимися в литературе данными о увеличении селективности смешанных сплавов Pd с *d*-металлами [8] в реакциях гидрирования бифункциональных ариламинов.

Таким образом, с помощью метода химического восстановления боргидридом натрия был получен медь-палладиевый катализатор на подложке амино-модифицированного силикагеля. С помощью комбинации методов СЭМ, ЭДС, ПРД и РФЭС было показано, что на поверхности аминомодифицированного силикагеля образуются частицы субмикронных размеров, представляющие собой медно-палладиевый сплав. Было показано, что введение атомов меди, каталитически неактивных в реакции гидрирования, в кристаллическую решетку палладия привело к существенному изменению активности и селективности катализатора. С использованием проточного реактора гидрирования с контролем распределения продуктов методом ГХМС было показано, что, в отличие от коммерчески доступных палладиевых катализаторов, медно-палладиевый катализатор позволяет селективно восстанавливать нитрогруппу в бифункциональных нитроаренах, содержащих, помимо нитрогруппы, карбонильную группу или хлор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители марок х.ч. и ч.д.а. перед применением очищали по известным методикам [20]. В работе использовались коммерчески доступные реагенты из каталогов фирм Sigma-Aldrich и Alfa-Aesar. Амино-модифицированный силикагель получали по ранее разработанной методике [14].

Синтез CuPd/SiO₂NH₂. К раствору 0.1 г (0.39 ммоль) CuSO₄·5H₂O в 30 мл деионизованной воды добавили 0.5 г аминомодифицированно-

го диоксида кремния. После к раствору добавили 15 мл этанола, содержащего 0.05 г (0.24 ммоль) Pd(CH₃COO)₂. К полученной суспензии при перемешивании и охлаждении по каплям добавили 15 мл деионизованной воды, содержащей 0.3 г NaBH₄ (7.89 ммоль). Полученную смесь переє мешивали при 40°С 3 часа. Полученный осач док выделили при помощи центрифугирования и промыли последовательно водой (3 × 40 мл) и этанолом (3 × 40 мл) с помощью центрифугирою вания. Полученный осадок сушили под вакуумом (0.02 мм. рт. ст.) в течение 24 часов при 120°С. Полученный осадок поместили в стальные 30-мм. гильзы с комбинированными сетчатыми стальными и тефлоновыми мембранами на входе при вакуумировании (5 мм. рт. ст), затем на выходное отверстие гильзы установили сетчатые стальные и тефлоновые мембраны с помощью установки CatCart Packer[™].

Методика проведения реакции гидрирования в проточном реакторе. Растворы с содержанием соответствующих нитропроизводных 0.05 моль π^{-1} в количестве 10 мл в виалах с полупроницаемой мембраной помещались в держатель автоматического пробоподатчика реактора "H-CubeTM" ("Thales Nano"). В 6-канальное устройство скрининга катализаторов (CatCart ChangerTM) были установлены тестируемые катализаторы. Реакционную смесь пропускали через реактор с автоматическим сбором проб при следующих параметрах: T = 100°C, P = 10 бар, скорость потока = 0.5 мл мин⁻¹. После проведения цикла каталитического скрининга полученные пробы анализировались методом ГХМС.

Методы. Морфология образцов исследовалась с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия). Чтобы свести к минимуму воздействие на объект, морфология наблюдалась в режиме вторичных электронов (SE) при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и токе зонда 300 pA.

Элементный анализ проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра AZtec X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кэВ и фокусном расн стоянии 9.6 мм. Исследование образцов методом порошковой рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония), оснащённого детектором D/teX Ultra. В эксперименте использовалась радиация меди K_{α} ($\lambda = 1.54056$ Å, 40 kB и 15 mA). Образцы были сняты при комнатной температуре в диапазоне 20 10°–80° с шагом 0.02° без вращения образца.

РФЭС-измерения проводились в сверхвысоковакуумной аналитической камере SPECS, оборудованной рентгеновским источником излучения с магниевым (и алюминиевым) анодом и полусферическим анализатором энергий электронов Specs Phoibos 150. Давление остаточных газов в камере не превышало 5×10^{-10} мбар. Все спектры были обработаны с использованием компьютерного пакета CasaXPS [21]. Фон был вычтен методом Shirley после калибровки спектров по положению линии углерода C1s с энергией связи 284.8 эВ.

Газовая хромато-масс спектрометрия проводилась на хромато-масс спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы «Shimadzu» на колонке HP-5MS (0.25 мкм, 30 м) с параметрами: газ-носиа тель – гелий "А", температура инжектора 250°С, скорость потока через колонку 2 мл мин⁻¹, режим с делением потока (40), температурная программа термостата – градиентное повышение температуры с 70 до 140°С с шагом 10°С мин⁻¹, затем выдерживание в течение 2 мин, затем повышение температуры от 140 до 250°С с шагом 10°С мин⁻¹, диапазон сканируемых масс: 35–400 *m/z*.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ № 18-73-10033). Микроскопия образцов была выполнена в Междисциплинарном центре "Аналитическая микроскопия" Казанского (Приволжского) фею дерального университета. Авторы благодарят сотрудников лаборатории "Синтез и анализ тонкопленочных систем" за измерения методом РФЭС на оборудовании ФЦКП ФХИ Казанского (Приволжского) федерального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 1 2019

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sajiki H., Monguchi Y., *Pharmaceutical Process Chemistry*. Weinheim, **2010**, 77.
- 2. Nishimura S., Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. New York, 2001.
- 3. Hudlickey M., *Reductions in Organic Chemistry*. Second Edition. Washington, **1996**.
- 4. Lindlar H., Dubuis R. Org. Synth. Coll. 1973, 5, 880.
- 5. Monguchi Y., Ichikawa T., Sajiki H. *Chem. Pharm. Bull.* **2017**, *65*, 2.
- 6. Saikia H., Borah B.J., Yamada Y., Bharali P. J. Colloid Interface Sci. 2017, 486, 46.
- Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berlowska J., Dziugan P., Witonska I. J. Mol. Catal. A: Chem. 2014, 395, 337.
- 8. Lambert S., Ferauche F., Brasseur A., Pirard J.–P., Heinrichs B. *Catal. Today.* **2005**, *100*, 283.
- Li X., Wang X., Liu M., Liu H., Chen Q., Yin Y., Jin M. Nano Res. 2018, 11, 780.
- Mohamed D.Kh.B., Yu X., Li J., Wu J. Tetrahedron Lett. 2016, 57, 3965.
- 11. Newman S.G., Jensen K.F. Green Chem. 2013, 15, 1456.
- 12. Plutschack M.B., Pieber B., Gilmore K., Seeberger P.H. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11796.
- 13. Riley D.L., Neyt N.C. Synth. 2018, 50, 2707.
- Бурилов В.А., Нурмухаметова А.Т., Белов Р.Н., Миронова Д.А., Воробьев В. В., Осин Ю.Н., Антипин И.С. Изв. АН. Сер. хим. 2018, 3, 461.
- Aguado J., Arsuaga J.M., Arencibia A., Lindo M., Gascón V. J. Hazard. Mater. 2009, 163, 213.
- Jiang X., Koizumi N., Guo X., Song Ch., *Appl. Catal.* B, 2015, 170–171, 173.
- 17. Chusuei C.C., Brookshier M.A., Goodman D.W. *Langmuir.* **1999**, *15*, 2806.
- Ghijsen J., Tjeng L., Elp J., Eskes H., Westerink J., Sawatzky G., Czyzyk M. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. **1988**, *38*, 11322.
- 19. Liu S., Li Y., Ta N., Zhou Y., Wua Y., Li M., Miao S., Shen W. J. Colloid Interface Sci. 2018, 526, 201.
- 20. Armarego W.L.F., Chai C.L. *Purification of Laboratory Chemicals*. New York: Elsevier, **2009**, 743.
- 21. CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More, Version 2.3.18, 2016.

Copper-Palladium Alloy on Amino-Mmodified Silica Support: Synthesis and Use in a Selective Hydrogenation of Bifunctional Nitroarenes in a Flow Microreactor

A. T. Nurmukhametova, R. N. Belov, E. D. Sultanova, V. V. Vorob'ev, Y. N. Osin, V. A. Burilov*, and I. S. Antipin

Kazan Federal University, 420088, Russia, Respublika Tatarstan, Kazan, ul. Kremlyovskaya 18 *e-mail: ultrav@bk.ru

> Received October 31, 2018 Revised November 6, 2018 Accepted November 10, 2018

The synthesis of copper-palladium catalyst on amino-modified silica support was performed using chemical reduction method. It was found that resulting catalyst have submicron particles of copper-palladium alloy formed on the silica surface. Using a flow hydrogenation microreactor, it was shown that, unlike commercially available palladium catalysts (Pd/Al₂O₃, Pd/C, Pd/BaSO₄), the resulting copper-palladium catalyst allows selective reduction of the nitro group in bifunctional nitroarenes containing carbonyl group or chlorine besides nitro group.

Keywords: flow chemistry, bimetallic catalysts, selective hydrogenation, copper-palladium alloy