DOI: 10.17117/na.2016.11.02.426

Поступила (Received): 04.11.2016

http://ucom.ru/doc/na.2016.11.02.426.pdf

### Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С.

## Магнитный Pd-хитозановый композит Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch для катализа в водных средах

# Bumagin N.A., Livantsov M.V., Alekseev R.S., Belov D.S., Veselov I.S. Magnetic Pd-chitosan composite Pd/Fe₃O₄@Ch for catalysis in aqueous media

Разработан механохимический метод синтеза магнитного Pd-хито-зановый композита Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch для катализа в водных средах. Показано, что композит Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch проявляет высокую активность в реакциях кросс-сочетания в водных средах, легко извлекается внешним магнитом и может быть использован повторно без видимой потери активности

**Ключевые слова:** палладий, гетерогенные катализаторы, магнитный Pd-хитозановый композит, реакции кросс-сочетания

#### Бумагин Николай Александрович

Доктор химических наук, профессор Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

#### Ливанцов Михаил Васильевич

Кандидат химических наук, доцент Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

#### Алексеев Роман Сергеевич

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

We here reported the preparation and catalytic performance of magnetic Pd-chitosan composite  $Pd/Fe_3O_4$ @Ch for catalysis in aqueous media It has been demonstrated that the novel catalysts exhibit high activity in cross-coupling reactions in aqueous media, easily removed by an external magnet and can be reused without loss of activity

**Key words:** palladium, heterogeneous catalysts, magnetic Pd-chitosan composite, cross-coupling reaction

#### Bumagin Nikolay Alexandrovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor Moscow state university named M.V. Lomonosov Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

#### Livantsov Michail Vasilievich

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor Moscow state university named M.V. Lomonosov Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

#### Alekseev Roman Sergeevich

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher Moscow state university named M.V. Lomonosov Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

#### Белов Дмитрий Сергеевич

Кандидат химических наук, научный сотрудник Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

#### Веселов Иван Сергеевич

Кандидат химических наук, научный сотрудник Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

#### **Belov Dmitry Sergeevich**

Candidate of Chemical Sciences, Researcher Moscow state university named M.V. Lomonosov Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

#### Veselov Ivan Sergeevich

Candidate of Chemical Sciences, Researcher Moscow state university named M.V. Lomonosov Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 14-08-00620a.

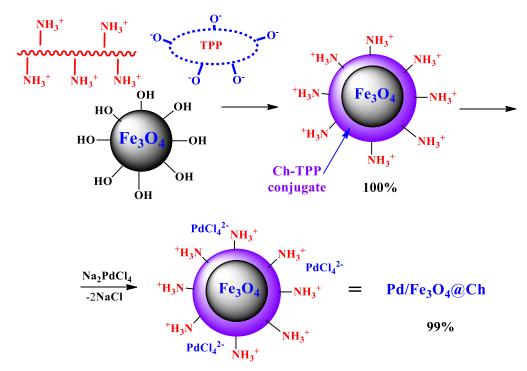
Каталитические процессы кросс-сочетания арилгалогенидов с арилборными кислотами, олефинами и терминальными ацетиленами широко используются в современном органическом синтезе в качестве надежных методов получения функциональных биарилов, арилированных олефинов, ацетиленов и их гетероциклических аналогов [1-3]. О важности и актуальности исследований в этой области свидетельствует присуждение Нобелевской премии по химии 2010 г. проф. Негиши, Сузуки и Хеку за пионерский вклад в изучение реакций кросс-сочетания. Современные разработки в этой области направлены, прежде всего, на создание эффективных гетерогенных катализаторов [4]. Несколько лет назад начаты исследования по созданию гетерогенных катализаторов нового поколения с изолированными каталитическими центрами на основе субнаноразмерных (менее 1 нм) кластеров или даже отдельных атомов переходного металла [5-11]. Среди множества используемых в гетерогенном катализе носителей особый интерес вызывают магнитные, поскольку они легко отделяются от реакционной среды с помощью внешнего магнита.

В данной статье в продолжении наших работ по катализу [12-15] сообщается о результатах исследований по разработке высокоэффективных гетерогенных Pd-катализаторов на основе наночастиц магнитного оксида железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, покрытых слоем сшитого с помощью триполифосфата натрия хитозана (Рис. 1). Ранее мы показали, что полученный методом соосаждения наноразмерный магнитный композит PdO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является эффективным и многоразовым катализатором реакций кросс-сочетания [12]. Однако при длительном хранении магнетит  $Fe_3O_4$  постепенно окисляется кислородом воздуха в маггемит у- $Fe_2O_3$ . Для увеличения устойчивости наночастиц магнетита к окислению и агрегации их обычно покрывают слоем функционального неорганического или органического полимера [16]. Из множества полимерных модификаторов нами был выбран хитозан (хитозан низкомолекулярный пищевой водорастворимый, 1-30 кДа, степень деацетилирования 75-95 %, производитель 000 «Биопрогресс», Щелково МО). Выбор хитозана обусловлен наличием в его составе аминогрупп, способных к комплексообразованию с солями палладия, а также его доступностью, низкой стоимостью и безопасностью для окружающей среды.

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{HO} \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\ \text{NH}_3$$

Рис. 1. Строение хитозана и триполифосфата натрия

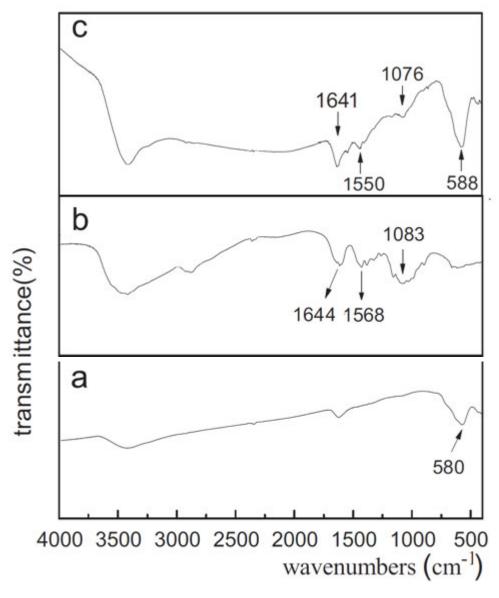
Магнитный оксид железа  $Fe_3O_4$  был синтезирован методом соосаждения из растворов  $FeCl_3$ : $6H_2O$  и  $FeSO_4$ : $7H_2O$  при мольном соотношении 2:1 при действии водного аммиака в атмосфере аргона. По данным ПЭМ синтезированные частицы магнетита имеют сферическую форму и диаметр  $\sim 20$  нм (см. ниже). Далее полученные частицы  $Fe_3O_4$  были покрыты слоем хитозана. Обычно нанесение хитозана осуществляется из его разбавленных растворов (1-2 вес%) в уксусной кислоте, что мало технологично и продолжительно по времени [16]. Нами разработан "сухой" механохимический метод покрытия наночастиц магнетита хитозаном, который заключается в энергичном растирании сухой смеси компонентов в ступке в присутствии небольшого количества 95 % спирта (1 г  $Fe_3O_4$ , 0.1 г хитозана, 0.01 г  $Na_5P_3O_{10}$ , 0.5 мл 95 % этанола, 15 мин). Схема синтеза представлена на рис. 2. Триполифосфат натрия выполняет функцию сшивающего реагента, что увеличивает прочность хитозанового покрытия.



Puc. 2. Схема синтеза магнитного композита Pd/Fe₃O₄@Ch

Полученный композит промыли водой, несколько раз спиртом (4х5 мл) и высушили при  $80^{\circ\circ}$ С в течение 1 ч до постоянного веса. Выход  $Fe_3O_4$ @Ch количественный. Важно отметить, что образец по данным элементного анализа содержит расчетное количество хитозана ( $\sim$ 10 вес%).

Нанесение палладия на полученный магнитный носитель  $\mathbf{Fe_3O_4@Ch}$  проводили по следующей модифицированной методике:  $1.000 \, \mathrm{r} \, \mathrm{Fe_3O_4@Ch}^-$  (порошок темно-серого цвета) диспергировали в  $10 \, \mathrm{m}$ л воды в течение  $5 \, \mathrm{m}$ ин на ультразвуковой бане ( $50 \, \mathrm{в}$ т). К полученной суспензии при действии ультразвука прибавили  $1 \, \mathrm{m}$ л  $0.1 \, \mathrm{M}$  водного раствора  $\mathrm{Na_2PdCl_4}$  ( $0.1 \, \mathrm{m}$ моль,  $\sim 0.01 \, \mathrm{r} \, \mathrm{Pd}$ ), при этом характерная темно-коричневая окраска тетрахлорпалладата натрия в растворе практически мгновенно исчезла ( $\sim 1 \, \mathrm{m}$ ин, проба на фильтровальной бумаге). Полученный образец отделили от маточного раствора с помощью внешнего магнита, промыли водой ( $3 \, \mathrm{x} \, \mathrm{5} \, \mathrm{m}$ ) и высушили на воздухе при  $80 \, \mathrm{o}$ С в течение  $1 \, \mathrm{v}$ .



Puc. 3. ИК-спектры Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a), хитозана (b) и Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch (c)

Выход композита Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch, содержащего по данным атомно-абсорбционного анализа 1 вес% палладия (0.1 ммоль/г), составил 1.011 г (99%) (рис. 2). В отсутствие ультразвуковой активации процесс нанесения палладия протекает значительно медленнее и занимает  $\sim$ 3 ч. ИК-спектры и микрофотография каталитического материала **Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch**, магнитного носителя **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch** и хитозана представлены на рис. 3 и 4.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопия (РФЭС) каталитический композит  $Pd/Fe_3O_4@Ch$  содержит атомы железа, кислорода, углерода, азота, фосфора, хлора и палладия. Сигналы в области энергии связи Pd 3d электронов представлены дублетом линий Pd  $3d_{3/2}$  и Pd  $3d_{5/2}$  при 342.0 and 337.2 эB, что соответствует комплексам Pd(II).

Тестирование каталитической активности и проверка возможности регенерации магнитного композита  $Pd/Fe_3O_4@Ch$  были выполнены на модельных реакций 4-метоксифенилборной кислоты с 3-бромбензойной кислотой в водном метаноле (1:1) и воде.

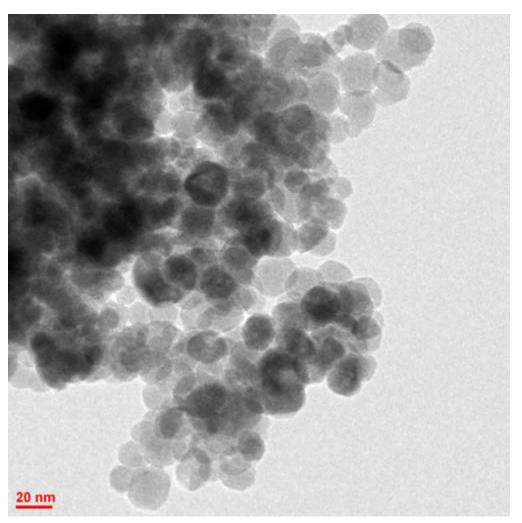


Рис. 4. ПЭМ микрофотография Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch

Реакции осуществляли при Результаты представлены в табл. 1. Регенерацию катализатора из реакционных смесей проводили с помощью внешнего магнита с последующей промывкой водой и спиртом. Как видно из полученных данных (табл. 1), активность катализатора, как в воде, так и в водном метаноле

после 10-ти рециклов остается на одном уровне. На микрофотографии ПЭМ катализатора после 10 рециклов не удалось обнаружить нанокластеры или наночастицы палладия, хотя метод энергодисперсионного анализа показывает, что количество нанесенного палладия практически не изменилось. Кроме того, анализ реакционных смесей методом атомно-абсорбционной спектроскопии после завершения реакций не выявил наличия в растворе палладия на уровне чувствительности метода (~1 м.д.). Эти данные могут быть связаны с тем, что только незначительная часть нанесенного палладия принимает участие в катализе за счет обратимого перехода в раствор, и благодаря этому катализатор сохраняет свою устойчивость.

Pd: Pd/Fe3O4@Ch

Таблица 1. Данные по рециклу катализатора  $Pd/Fe_3O_4@Ch$  в реакции 3бромбензойной кислоты с 4-метоксифенилборной кислотой  $^a$ 

Рецикл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MeOH-H <sub>2</sub> O	93б	92	94	96	98	93	97	95	92	94
H <sub>2</sub> O	97	95	94	94	98	99	95	96	97	95

\*а) 1 ммоль Ar-Br, 1.2 ммоля PhB(OH)<sub>2</sub>, 2.5 ммоля  $K_2CO_3$ , 0.1 мол% Pd, 5 мл растворителя, кипячение, 20 мин.; б) выходы по данным <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии

Далее разработанный магнитный катализатор Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch был испытан для селективного восстановления  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений, что представляет собой актуальную и практически важную задачу органического синтеза, поскольку получаемые насыщенные карбонильные соединения находят применение в качестве подсластителей пищи, в аромо-парфюмерной и фармацевтической промышленности [Bioorg. Med. Chem. Lett. 2004, 14, 3913]. Из применяемых в настоящее время протоколов восстановления одним из наиболее простых и не требующим специального оборудования является метод каталитического гидрирования путем переноса водорода от подходящего донора [Tetrahedron 2004, 60, 6901].

Высокая эффективность и регенерируемость разработанного композита Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch в реакции Сузукии побудила нас провести его испытание в качестве потенциальных катализаторов реакций гидрирования ненасыщенных соединений путем переноса водорода.

Puc. 5. Испытание Pd/Fe₃O₄@Ch реакции восстановления ненасыщенных соединений

В качестве модельной была выбрана реакция восстановления двойной связи в замещенных коричных кислотах (рис. 5). Реакции проводили в воде в присутствии 0.1 мол% Pd и 1.1 экв.  $K_2CO_3$  (в расчете на коричную кислоту) в течение 10-15 мин при температуре ~100 °C в закрытом реакционнов сосуде с клапаном (до 15 атм). В качестве источника водорода для восстановления двойной связи использовали формиат натрия (6 моль на 1 моль субстрата). За указанный промежуток времени все реакции полностью завершались. Катализатор извлекли внешним магнитом, промыли водой, спиртом и использовали повторно. После охлаждения реакционную смесь разбавили водой, нагрели до кипения, добавили 10 об% спирта и медленно при интенсивном перемешивании добавили раствор 5% HCl. Выпавший осадок кислоты отфильтровали и высушили. Следует отметить, что в найденных условиях не наблюдается восстановления имеющихся в субстратах других функциональных групп, например, нитро группы.

Таким образом, на основе наночастиц магнетита с хитозановой оболочкой разработан перспективный гетерогенный палладиевый катализатор, который проявляют очень высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания и восстановления непредельных соединений. Новый катализатор может быть использован повторно до 10 раз без видимой потери активности, он позволяют проводить каталитические реакции в водных средах в отсутствие органических растворителей и инертной атмосферы. Полученные фундаментальные данные могут быть использованы в качестве основы при проектировании "зеленых" технологий тонкого органического синтеза.

#### Список используемых источников:

- 1. A. Suzuki, J. Organomet. Chem., 1999, 576, 147.
- 2. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: monography. Ed. F. Diederich, P. J. Stang. New York: Wiley-VCH, 1998. P. 203.
- 3. I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, Chem. Rev., 2000, 100, 3009.
- 4. L. Yin, J. Liebscher, Chem. Rev. 2007, 107, 133.
- 5. J.M. Thomas, Z. Saghi, P.L. Gai, Topics in Catalysis, 2011, 54, 588.
- 6. B. Qiao, A. Wang, X., Yang, et al, Nature Chemistry, 2011, 3, 634.
- 7. J.M. Thomas, Proc. R. Soc. A, 2012, 468, 1884.

- 8. M. Ranocchiari, C. Lothschütz, D. Grolimund, J.A. van Bokhoven, Proc. R. Soc. A, 2012, 468, 1985.
- 9. X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang, 2013, 46, 1740.
- 10. K. Wenelska, B. Michalkiewicz, X. Chen, E. Mijowska, Energy, 2014, 75, 549.
- 11. L. Zhang, G. Wen, H. Liu, N. Wang, D.S. Su, CHEMCATCHEM, 2014, 6, 2600.
- 12. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С., Научный Альманах, 2015, № 12-2 (14), 362.
- 13. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С., Научный Альманах, 2015, № 9 (11), 984.
- 14. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. Научный Альманах, 2016, № 9 (2), 120.
- 15. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. Научный Альманах, 2016, № 9 (2), 984.
- 16. Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu M., Bouhrara M., Basset J.M., Chem. Rev., 2011,111, 3036.

© 2016, Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С.

Магнитный Pd-хитозановый композит Pd/Fe3O4@Ch для катализа в водных средах © 2016, Bumagin N.A., Livantsov M.V., Alekseev R.S., Belov D.S., Veselov I.S.

Magnetic Pd-chitosan composite Pd/Fe3O4@Ch for catalysis in aqueous media