

Научный альманах

2020 · N 10-2(72)

Science Almanac

ISSN 2411-7609



9 772411 760903



<https://ukonf.com/na>



Бумагин Н.А., Новоселов А.М., Шишкина И.Н. Синтез Pd-содержащих полиметаллических магнитных композитов

Bumagin N.A., Novoselov A.M., Shishkina I.N. Synthesis of Pd-containing polymetallic magnetic composites

Разработан механохимический метод синтеза Pd-Fe-Co-Ni композитов для последующего их испытания в качестве многоразовых магнитных катализаторов

A mechanochemical method for the synthesis of Pd-Fe-Co-Ni composites has been developed for their subsequent testing as reusable magnetic catalysts

Ключевые слова: палладий, Fe-Co-Ni магнитные композиты

Key words: palladium, Fe-Co-Ni magnetic composites

Бумагин Николай Александрович
Профессор, доктор химических наук
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

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

Новоселов Антон Михайлович
Аспирант
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

Novoselov Anton Mikhailovich
Graduate
Moscow state university named M.V. Lomonosov
Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

Шишкина Ирина Николаевна
Доцент, кандидат химических наук
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 20-08-00413

Каталитические реакции кросс-сочетания органических галогенидов с элементоорганическими соединениями, олефинами и терминальными ацетиленами широко применяются в тонком органическом синтезе в качестве наиболее универсальных методов получения функционализированных биарилов, арилированных олефинов, ацетиленов, а также их гетероциклических аналогов [1-3]. Об огромной значимости исследований в этой области свидетельствует присуж-

дение Нобелевской премии по химии 2010 г. проф. Негиши, Сузуки и Хеку за фундаментальный вклад в изучение каталитических реакций кросс-сочетания. Большое число проводимых в настоящее время исследований в этой области направлены, прежде всего, на создание эффективных гетерогенных катализаторов [4]. Среди множества разработанных к настоящему времени гетерогенных катализаторов особый интерес вызывают биметаллические катализаторы Pd/M, поскольку благодаря синергическому эффекту, вызванному переносом электронной плотности с электроположительного металла (железо, кобальт, никель и др.) на менее электроположительный (Pd), можно получить активные катализаторы с невысоким содержанием дорогостоящего палладия. Подробный анализ проблем и достижений в области гетерогенного катализа бинарными наночастицами переходных металлов представлен в недавнем обзоре [5].

В данной работе в продолжение наших разработок по катализу [6-9] сообщается о создании новых высокоэффективных гетерогенных катализаторов для процессов кросс-сочетания, восстановления и окисления, а также в разработке новых методов проведения катализа в водной среде в присутствии доступных ионных жидкостей. Ключевая идея создания новых катализаторов состояла в формировании допированных палладием полиметаллических нанокompозитов, которые будут состоять из моно- или полиметаллического ядра на основе активных металлов (Al, Zn, Fe, Ni, Co) и защитной оболочки из инертных металлов (Cu, Ag, Ru, Au). Наличие оболочки из инертных металлов позволит увеличить устойчивость активирующих металлов при катализе в водно-основных средах при высокой температуре.

При дизайне полиметаллических композитов были выбраны металлы группы железа, как обладающие достаточно высокой активирующей способностью в паре Me-Pd и являющиеся ферромагнетиками. Для формирования активирующего ядра были использованы железо, кобальт и никель в таком же атомном соотношении (2.38:2.24:1), как в хорошо известных сплавах серии ЮНДК (Alnico), используемых для производства постоянных магнитов. В результате поисковых исследований по подбору состава полиметаллических композитов, лигандов-стабилизаторов, растворителя и восстановителя позволили установить, что при восстановлении боргидридом натрия смеси солей железа, кобальта, никеля и палладия в воде или метаноле получают Pd-Fe-Co-Ni композиты, не обладающие магнитными свойствами. Нами найдено, что, если синтез проводить *механохимически* в отсутствие растворителя, то получают магнитные композиты.

Методика синтеза Pd-Fe-Co-Ni композитов: смесь кристаллогидратов FeCl_2 (2 ммоль), CoCl_2 (1.84 ммоль), NiCl_2 (0.82 ммоль) и K_2PdCl_4 (0.126 ммоль) тщательно растирают в агатовой ступке в течение 5 мин. Затем к полученной смеси прибавляют 15 ммоль NaBH_4 и продолжают растирание еще 5 мин до образования однородного порошка черного цвета. Порошок переносят в заполненную аргоном колбу, избыток NaBH_4 разлагают водой (5 мл), промывают насыщенными аргоном водой (5x3 мл), ацетоном (3x5 мл), диэтиловым эфиром

(3x3 мл), используя декантацию с помощью внешнего магнита, и сушат при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 10 ч. Выход полиметаллического композита **Pd-Fe-Co-Ni (1)** 0.275 г (98%). По аналогичной методике с использованием добавок на стадии растирания солей [гидрохлорид хитозана **Ch** (0.099 г, ~0.5 ммоль) или Na-соль карбоксиметилцеллюлозы **Na-CMC** (0.120 г, ~0.5 ммоль)] были получены модифицированные образцы с количественными выходами – **Pd-Fe-Co-Ni-Ch (2)** и **Pd-Fe-Co-Ni-(Na-CMC) (3)**. Затем к 0.1 г каждого образца **1-3** добавили по 5 мл воды и по 0.2 ммоль водного раствора Na_2PdCl_4 (0.1 М). Полученные смеси поместили в ультразвуковую баню, и через 1 мин красно-коричневая окраска Na_2PdCl_4 полностью исчезла. Обработанные палладием образцы с помощью декантации внешним магнитом отделили от маточного раствора, последовательно промыли водой, ацетоном, диэтиловым эфиром и высушили. Выход покрытых палладием композитов: **Pd-Fe-Co-Ni@Pd (4)** 0.098 г (~90%), **Pd-Fe-Co-Ni-Ch@Pd (5)** 0.099 г (~91%) и **Pd-Fe-Co-Ni-(Na-CMC)@Pd (6)** 0.102 г (~94%). Общая схема синтеза палладированных магнитных полиметаллических композитов представлена на рис. 1 на примере получения **Pd-Fe-Co-Ni@Pd (4)**. Следует отметить, что разработанный подход может быть также использован для синтеза палладированных магнитных композитов на основе индивидуальных железа, кобальта и никеля.

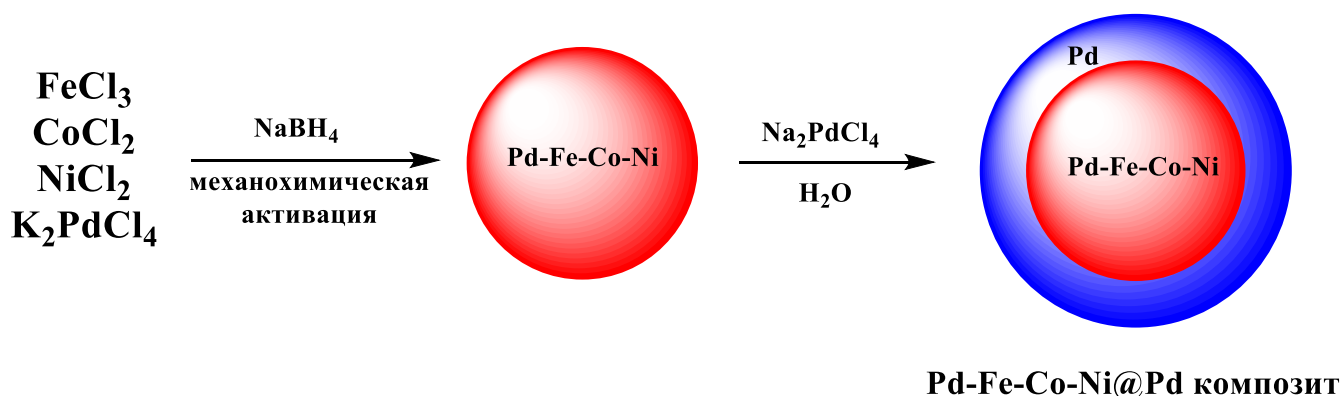


Рис. 1. Схема синтеза палладированных магнитных полиметаллических композитов

По данным СЭМ микроскопии и ЭДС анализа композиты **1-6** характеризуются равномерным распределением палладия, железа, кобальта, никеля и модификатора (при наличии). На рис. 2 представлены микрофотографии композитов **Pd-Fe-Co-Ni (4)** и **Pd-Fe-Co-Ni@Pd (4)** с картами распределения элементов. Из представленных данных видно, что в дополнительно палладированном образце (**4**) палладий равномерно распределен по поверхности полиметаллического композита.

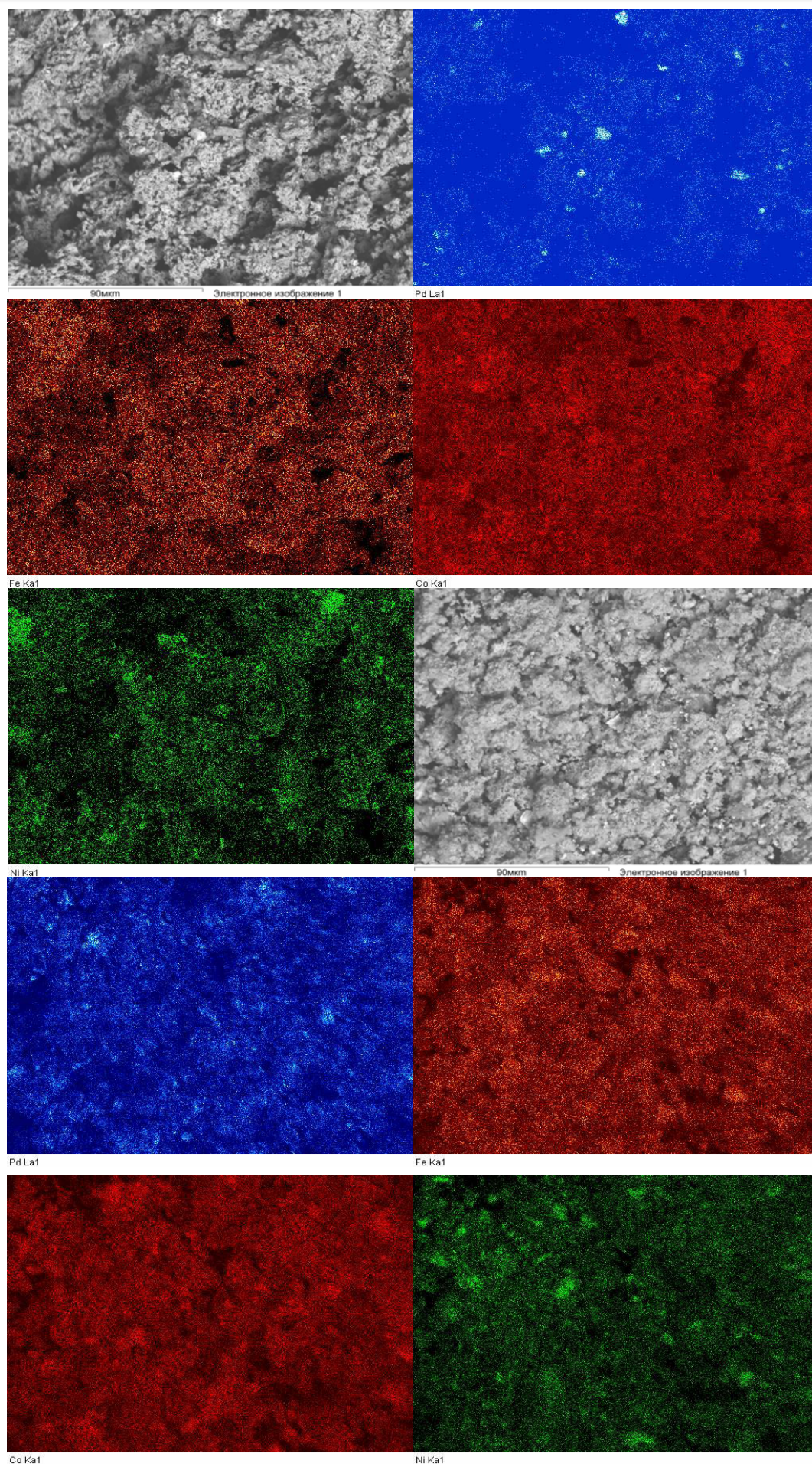


Рис. 3. СЭМ микрофотографии Pd-Fe-Co-Ni (1) и Pd-Fe-Co-Ni@Pd (4) с картами распределения элементов: палладия, железа, кобальта и никеля

Таким образом, разработан удобный и технологичный метод получения палладированных полиметаллических магнитных композитов, которые планируется использовать в качестве многофазовых катализаторов в водных средах [10].

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. R.K. Rai, D. Tyagi, K. Gupta, S.K. Singh, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 3341.
6. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С., *Научный Альманах*, 2015, № 12-2 (14), 362.
7. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С., *Научный Альманах*, 2015, № 9 (11), 984.
8. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. *Научный Альманах*, 2016, № 9-2 (23), 120.
9. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. *Научный Альманах*, 2016, № 9-2 (23), 128.
10. Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu M., Bouhrara M., Basset J.M., *Chem. Rev.*, 2011, 111, 3036.

© 2020, Бумагин Н.А., Новоселов А.М., Шишкина И.Н.
Синтез Pd-содержащих полиметаллических
магнитных композитов

© 2020, Bumagin N.A., Novoselov A.M., Shishkina I.N.
*Synthesis of Pd-containing polymetallic magnetic
composites*