

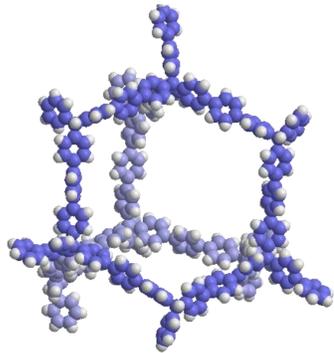


Мезопористые ароматические каркасы: стабилизация наночастиц палладия для реакции кросс-сочетания Хека

Макеева Д. А., Куликов Л. А., Максимов А. Л., Караханов Э. А.

E-mail: d-makeeva95@yandex.ru

Теоретические основы

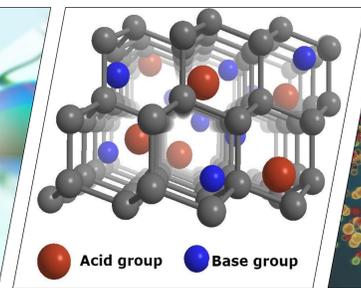


- + Большая площадь поверхности
- + Химическая и физическая стабильность
- + Регулируемый размер пор
- + Простые способы функционализации
- Дорогостоящий синтез
- Разрушение структуры при температурах выше 450°C

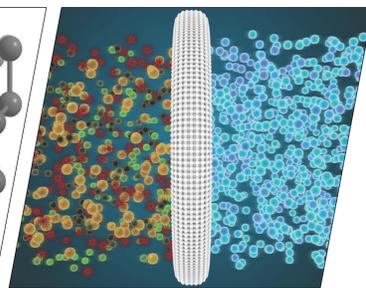
Применение ПАК



Разделение газов и захват CO₂



Бифункциональные катализаторы

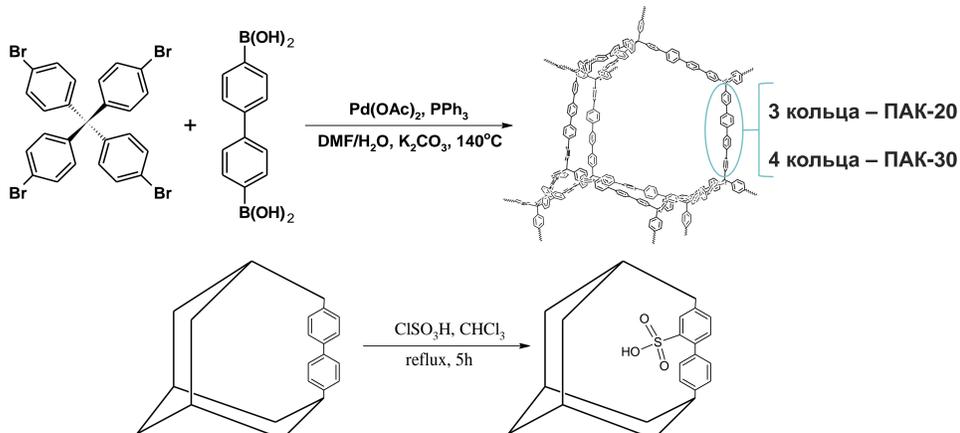


Материалы для мембранных технологий

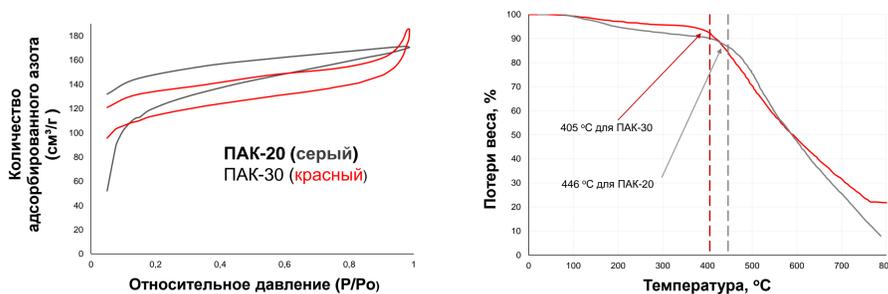
Пористые ароматические каркасы – это органические аналоги молекулярных сит. Применение ПАК как материалов-носителей является относительно новым полем исследований. Гидрофобная природа ПАК способствует упрощенному переносу органических субстратов в поры, а их прочная упорядоченная структура может влиять на размеры и форму наночастиц, образующихся в порах, на селективность процесса и на каталитическое поведение активных центров

Кроме того, пористые ароматические каркасы могут использоваться в качестве энантиоселективных и селективных по форме катализаторов, фотопроводников и для хранения энергии

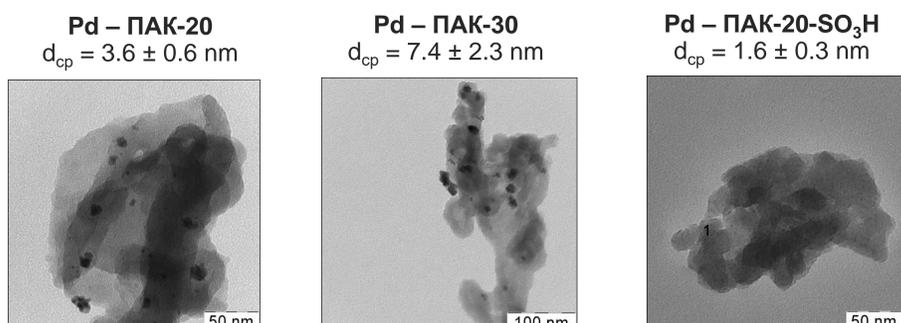
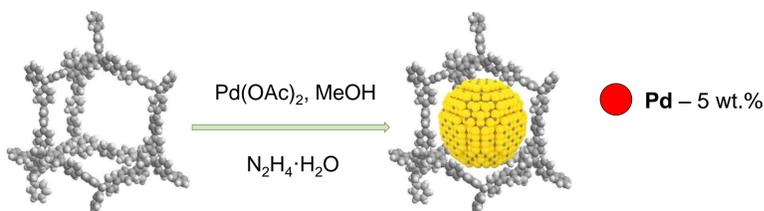
Синтез ПАК с помощью реакции кросс-сочетания Судзуки



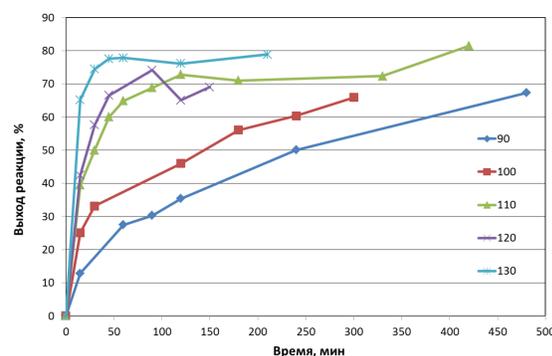
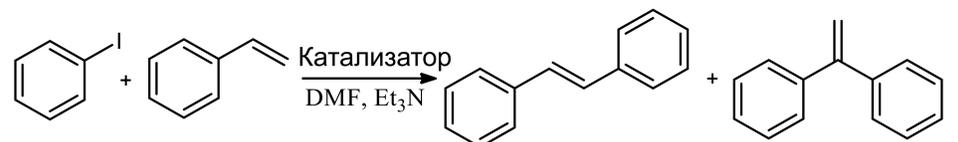
- ПАК-20: $S_{\text{ВЕТ}} = 470 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{\text{пор}} = 0.30 \text{ см}^3/\text{г}$; $d_{\text{ср.}} = 31 \text{ \AA}$
- ПАК-30: $S_{\text{ВЕТ}} = 380 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{\text{пор}} = 0.18 \text{ см}^3/\text{г}$; $d_{\text{ср.}} = 55 \text{ \AA}$
- ПАК-20-SO₃H: $S_{\text{ВЕТ}} = 48 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{\text{пор}} = 0.04 \text{ см}^3/\text{г}$; $d_{\text{ср.}} = 16 \text{ \AA}$



Приготовление и характеристика катализаторов



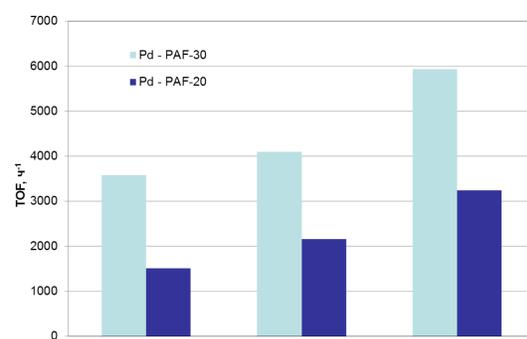
Реакция Хека



Реакция Хека на Pd-ПАК-20

Основной продукт реакции – транс-стильбен, цис-стильбен образуется в малых количествах.

Условия реакции: стирол (0.7 мл, 6 ммоль), иодбензол (0.5 мл, 4.5 ммоль), катализатор (10 мг, 5 ммоль Pd), Et₃N (1 мл), ДМФА (5 мл)

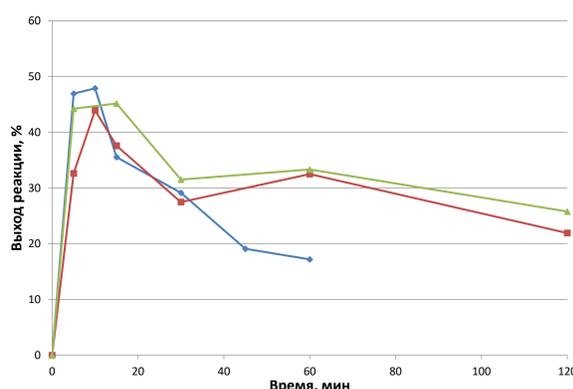


Сравнение катализаторов Pd-ПАК-20 и Pd-ПАК-30

Для катализаторов на основе ПАК был выявлен эффект селективности по размеру пор: с увеличением среднего диаметра пор увеличивалась активность катализатора и соответственно, рос выход основного продукта.

Также в качестве субстратов для реакции были использованы п-метилстирол и п-метоксистирол, который показал наилучшие результаты для обоих катализаторов.

Реакция Хека на Pd-ПАК-20-SO₃H



Для модифицированного катализатора, модифицированного сульфогруппами, наблюдается уменьшение выхода основного продукта, что может быть объяснено протеканием побочных реакций по транс-стильбену.