

УДК 544.72.02

О.А. Дударко

Сучасний поступ у синтезі каталізаторів із сульфурпохідними у поверхневому шарі

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуїка НАНУ,
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164, Україна*

Метою даного дослідження було систематизувати знання про мезопоруваті матеріали на основі силіцій (IV) оксиду (кремнеземи) як носії функціонального, каталітично-активного шару. На даному етапі є багато груп дослідників, які працюють над розробкою каталізаторів для тонкого органічного синтезу. Основні вимоги, які висуваються до такого класу матеріалів, це не тільки їх ефективність, механічна, гідролітична та термічна стійкість, а й здатність до повторного використання і екологічна безпека. Гібридні матеріали на основі кремнезему, які отримуються золь-гель чи темплатним методами, практично повністю задовольняють всі згадані потреби. Значна кількість досліджень за даною проблемою свідчать про актуальність тематики та про їх перспективність. Ґрунтовний аналіз наявних літературних джерел інформації за останні роки дає можливість для розвитку та вдосконалення методик синтезу ефективних та дешевих сорбентів.

Ключові слова: каталізатор, сульфенова кислота, СБА-15 (Санта-Барбара-15), темплатний метод.

О.А. Dudarko

Trends in the Synthesis of Catalysts with Sulfonic Acid Derivatives in the Surface Layer

*Chuiko Institute of Surface Chemistry NASU,
17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

The aim of this study is to systematize the information about mesoporous silica as a carrier of functional, catalytically active layer. At this stage, there are many research groups working on the development of catalysts for fine chemicals. The main requirements that apply to this class of materials is not only their performance, mechanical, hydrolytic and thermal stability, but also their ability to be reused and environmental safety. Hybrid materials based on silica, obtained by sol-gel or template methods almost completely satisfy all these needs. A large number of studies in this area indicate the relevance of these subjects and their prospects. Thorough analysis of the recent available literature allows predicting the development and improvement of methods of synthesis of the efficient and cheap sorbents.

Key words: catalyst, sulfonic acid, SBA-15, template method.

Стаття постуила до редакції 25.04.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Останнім часом особливе значення має промислове виробництво продуктів тонкого органічного синтезу за допомогою «зелених» та інших ресурсозберігаючих технологій. З цієї точки зору гетерогенний катализ є одним з найбільш перспективних процесів, які можуть замінити традиційні хімічні технології, що завдають значної шкоди навколишньому середовищу.

Періодичні мезопоруваті органокремнеземи, що синтезовані на основі $(R'O)_3Si-R-Si(R'O)_3$ у присутності темплату, привертають увагу багатьох вчених, тому що в жорсткий неорганічний каркас силіцій (IV) оксиду можуть бути вбудовані органічні функціональні групи, тобто можна варіювати

і темплат, задаючи певний розмір пор і структурні параметри та алкоксисилани, моделюючи природу функціонального шару, в залежності від поставлених завдань [1-7]. Крім того, можна або вводити різні додатки, які посилять дію функціональних груп, або одночасно вбудовувати кілька типів функціональних груп [6, 8].

Періодична поверхнева структура мезопоруватих кремнеземів (МПК) – це велика перевага, щоби реалізувати структуровану орієнтацію гостьових молекул, вбудованих у порах, і в результаті – до збільшення селективності і активності у процесах каталізу [5].

Найбільш широко використані методики зміни поверхні та отримання неорганічно-органічних гібридних матеріалів мезопоруватих кремнеземів – (i) це прямий синтез або співконденсація та (ii) двостадійне постсинтетичне модифікування. Перший метод оснований на співконденсації прекурсорів силосану і органосиланів в одну стадію [9-13]. Однак, головні недоліки цього методу – це втрата структурної впорядкованості у порівнянні з чистим СБА-15, необхідність вибирати відповідні алкоксисилани, щоб уникнути фазового поділу і розриву зв'язку Si-C.

Крім того, використання низькотемпературних процесів, наприклад, екстракції розчинника, щоби зберегти органічні функціональні групи на поверхні мезопористого кремнезему, індукує зменшення гідротермальної стабільності отриманих матеріалів. Співконденсація, в загальному, вимагає також використання значних кількостей органічних розчинників і, таким чином, процес може стати економічно та екологічно не вигідним.

З іншого боку, введення органічної складової методом постсинтезу складається з модифікації внутрішньої поверхні мезопористого кремнезему з подальшою взаємодією вільних силанольних груп з органосиланами [14].

Моделювання має деякі переваги: (i) – обробка йде для вже упорядкованих структур; (ii) – велика різноманітність функціональних груп, які можуть бути вбудовані в залежності від використання, і в цьому сенсі, літературні джерела інформації демонструють широкий спектр органомодифікованих мезоструктурованих матеріалів з декількома функціональними групами [15-17]; (iii) – отримані матеріали показують високу гідротермальну стабільність. Ці два шляхи призводять до різного розподілу функціональних груп [18] і до різної їхньої доступності та реактивності [19].

Існує три способи функціоналізації кремнеземів з сульфуркислотними похідними, це постсинтетичне щеплення, прямий синтез або співконденсація, і метод окиснення *in situ* (рис. 1).

У першому методі, органосилани $RSi(OR')_3$, силазани $HN(SiR_3)_2$ і/або хлорсилани $ClSiR_3$ реагують з вільними силанольними групами кремнезему. У процесі ж спільної конденсації, тетраалкоксисилан (TEOC) реагує з триалкоксисиланами $RSi(OR')_3$ [20]. Такі варіанти модифікування сульфурвмісними групами матеріалів можливі не тільки для ксерогелів, але і для мезопоруватих упорядкованих матеріалів.

Метод прямого сульфування алкільних або арильних груп, закріплених на підкладці, не є надто поширеним [21-25]. Раніше [8] повідомлялося про безпосереднє сульфування феноленових груп на стінках пор бензол-МПК і можливості його використання як твердого кислотного каталізатора. Сульфуркислотні групи були розташовані на шарах гідрофобного бензолу в бензол-МПК. Інший спосіб синтезу сульфур-бензол-МПК полягає у приєднанні пропіл-сульфуркислотної групи ($-C_3H_6SO_3H$), до поверхні гідрофільного кремнезему.

Принципова відмінність в отриманні сульфурвмісних матеріалів з меркаптопохідних складається у порядку окиснення меркаптогруп: окиснювач вводиться у реакційну суміш на стадії формування структури, або на стадії введення – закріплення – модифікування, коли групи окиснюються безпосередньо на матриці.

У більшості випадків, кислотні сульфургрупи вводяться неселективним окисненням меркаптопропільних груп на кремнеземі [9, 21, 26-45]. Окиснення проводиться або гідроген пероксидом [9, 26, 31, 32, 37-40, 43, 44, 46, 47], або концентрованою нітратною кислотою [42, 48, 49], або іншими способами (Cr (VI) відновлення-сорбція) [50].

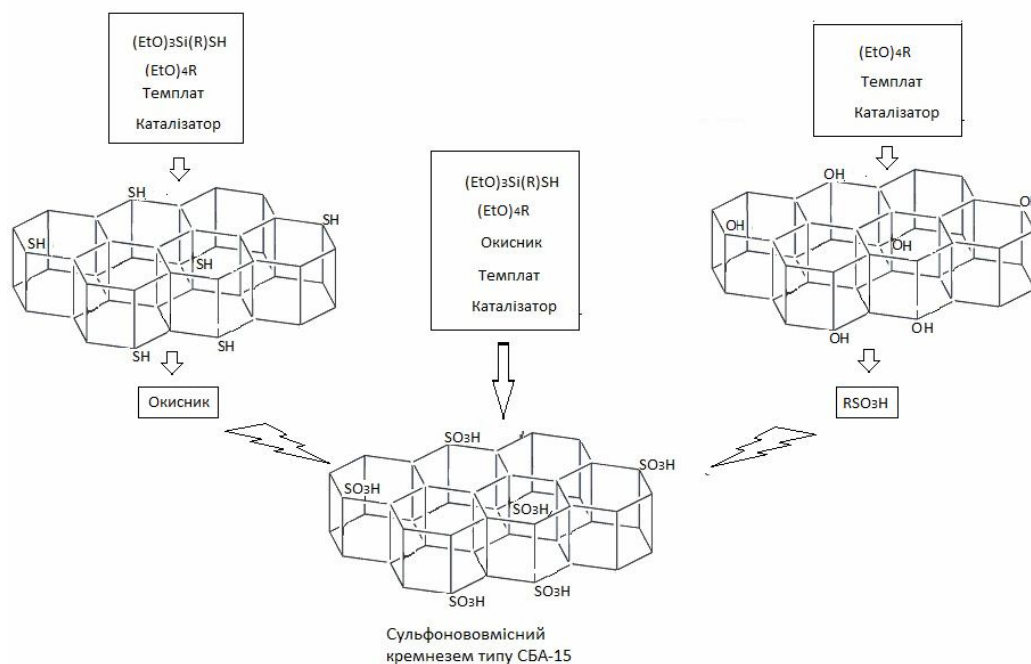


Рис. 1. Схема різних варіантів синтезу сульфурвмісного кремнезему.

Зі зростаючою увагою також розглядається пряме введення сульфурної функціональності з 2-(4-хлорсульфонілфеніл)етилтриметоксисиланом (CSPTMS) [9, 22, 28, 32, 35, 45, 51, 52]. Також цікавить дослідників і метод співконденсації [27, 28, 31, 41, 51-53] алкоксисиланів з МПТМС, який має переваги над методом модифікування завдяки кращому поширенню груп.

Готові матеріали були успішно перевірені на ряді реакцій кислотного каталізу, як, наприклад, етерифікація [22-24, 27, 31, 33, 38, 48, 52, 54], окиснення [55], дегідратація [37, 41], алкілювання [21], конденсація [26, 38, 40, 45, 56-58] та різні процеси перегрупування [9, 21, 28, 29].

Одноетапний синтез з використанням кислотного катализатора в присутності Pluronic 123 продукує СБА-15 модифіковані матеріали з більшою ефективністю окиснення (100% проти 25-77%), з більш рівномірними порами, з більш високими питомими площами поверхні, і з далеким порядком структурованості на відміну від постокиснювальних методів. Більш того, цей результат досягається за м'яких умов синтезу, використовує менше часу і матеріалу. Кінцевим результатом є сульфурвмісний мезопоруватий силіцій (IV) оксид з кислотною ємністю у кілька разів більшою, ніж та, яка досягається з постокисними методиками і термостабільністю до 793 К на повітрі. Аналогічні переваги і відмінності між синтезом СБА-15 і MS-41 [46].

Функціоналізований аренотіокарбонокислотний мезоструктурований органокремнезем (СБА-15- ArSO_3H) синтезували так само, як і пропілтіокарбоновий органокремнезем [9, 21, 28, 35, 45, 51, 52, 58]. Темплат вилучали за відомою методикою. В одних випадках у суміш реагентів вводили 30%-ний розчин гідроген пероксиду, а в інших – обмежувалися просто підкисленим водним розчином.

Варіювалося джерело кремнезему (ТЕОС або ТЕОС + БТЕСЕ), після підгідролізу якого був доданий 2-(4-хлорсульфурфеніл)-етилтриметоксисилан (CSPTMS) [51]. Так само для формування каркасу використовувалися 1,2-біс-(триетоксисиліл)етан (БТЕСЕ) [51] і 1,2-біс(триметоксисиліл)етан (БТМЕ) [31]. У процесі конденсації, тиольні(-SH) групи на місцях окиснюються до тіокислоти (- SO_3H) гідроген пероксидом (30%-ний H_2O_2). X-проміневими дослідженнями, разом із сорбцією азоту і води, виявлено утворення стабільної, високогідрофобної і добре впорядкованої гексагональної мезоструктури у широкому діапазоні концентрацій CH_2CH_2 - в мезопоруватому каркасі [31].

Табл. 1 демонструє фізико-хімічні властивості для різних типів сульфурвмісних матеріалів [22].

Можна зробити два основних висновки про властивості тіокислих катализаторів: 1) кислотні і каталітичні властивості матеріалів, отриманих різними способами, досить близькі; 2) існує залежність між специфічною активністю підтримуваних тіокислотних груп і концентрацією цих груп на

Таблиця 1
Сульфурвмісні кислотні катализатори

Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{M}^2/\text{г}$)	Діаметр пор (нм)	Кислотна ємність ¹
Метансульфонова кислота	–	–	10,4
Толуенсульфонова кислота	–	–	5,3
Пропіл- SO_3H -кремнезем	301	2-20	1,0
Арен- SO_3H -кремнезем	279	2-20	0,8
Амберлист-15	45	Макропори	4,8
Nafion TM – SiO_2	200	>10	0,12
Цеоліт	400	0,56x0,65 0,57x0,75	0,4 ($\text{Si}/\text{Al} = 41$) ²

¹ ммоль кислотних центрів на 1 г зразка;

² вміст алюмінію за даними ICP-AES аналізу [22].

підкладці, що генерує диспропорційне зростання загальної каталітичної активності.

Це може бути наслідком формування кластерів взаємодіючих кислотних груп, оскільки їх концентрація на підкладці зростає. З практичної точки зору це означає, що максимальна концентрація кислотних груп на підкладці збільшує термін каталітичної активності. Було доведено, що такий катализатор поновлюваний, екологічний та високоефективний [59, 60].

Локальні відмінності в гідрофільності / гідрофобності поверхні мезопористих матеріалів, органокремнеземних катализаторів, функціоналізованих пропіл- і арен-тіокислотою були співставлені і проаналізовані щодо їх каталітичних властивостей у ході водночутливих органічних реакцій. Синтез пропіл- і арен- SO_3H модифікованих мезопористих кремнеземів та органокремнеземів призводить до отримання матеріалів з різними гідрофільними властивостями, особливо коли етилсилоксанові фрагменти були включені в каркас кремнезему [51].

Було зроблене детальне порівняння протонної провідності трьох високовпорядкованих МПК з розвинутою питомою поверхнею (Si-MCM-41, Si-SBA-15, Si-SBA-16) з введеними функціональними тіокислотними групами, які були синтезовані за допомогою окиснення анкерних тіогруп. Всі матеріали показують сильну залежність протонної провідності від відносної вологості, ступеня функціоналізації і параметрів геометрії пор.

Si-SBA-16 композитні матеріали є слабкими провідниками протонів через неорієнтоване кубічне 3D розташування пор, а функціоналізовані Si-

СБА-15 і Si-MCM-41 із гексагональною 1D ґраткою демонструють перспективні протонні провідності за температур вище 373 К. Для Si-MCM-41, крім того, спостерігається вища гігроскопічність, що надає цьому матеріалові додаткової переваги [61].

Для посилення ефективності тіо-каталізаторів були синтезовані фторгіононі матеріали [62]. Однак, принципового поліпшення каталітичних властивостей при використанні цих каталізаторів у порівнянні з сульфурвмісними мезопоруватими матеріалами не встановлено [62].

Часткова карбонізація та сульфування D-глюкози, якою був просякнтий СБА-15, привела до утворення С/СБА-15 композиту, де вуглець несе групу SO_3H включену в мезопори СБА-15. Об'ємний SO_3H -місний вуглецевий матеріал, отриманий просто частковою карбонізацією і сульфуванням D-глюкози, робить не каталізованою димеризацію R-метилстиролу через малу площу поверхні, в той час як С/СБА-15 композитні зразки демонструють конкурентні каталітичні властивості (конверсія і селективність) для виробництва димеру пентена похідного R-метилстиролу [63].

Вивчалось застосування $\text{SiO}_2\text{-Pr-SO}_3\text{H}$ для захисту органічних функціональних груп спиртів, аміногруп, карбонільних функціональних груп; в двокомпонентних реакціях α -монобромовання карбонільних сполук, реакціях ацетилювання, Ріттера, синтезі Фридлендера, синтезу 2-заміщених сполук бензimidазолу, в мультикомпонентних реакціях синтезу 1,2-дизаміщених сполук бензimidазолу, 1,2,4,5-тризаміщених сполук іmidазолу, кетонів сполук тощо [59].

Присутність більш електроноакцепторних фрагментів поруч з тіокислотною групою, таких як фенільна група (Ag-СБА-15) або фтор-модифікована група (F-СБА-15), значно збільшує кислотну силу в порівнянні з тіопроділом матеріалом (зразок Pr-СБА-15). Повідомлялося, що таке збіль-

шення кислотної сили призводить до поліпшення каталітичної активності в декількох реакціях кислотного каталізу [22, 45, 64, 65]. Активність, що проявляється Ag- SO_3H -МПК була порівнянна з активністю комерційних каталізаторів, таких як смола Amberlyst-70 або композит Nafion. Кислотна сила каталітичних центрів, і, меншою мірою, їх поверхнева щільність, виявилися найбільш впливовими параметрами у реакціях конверсії тріолів [66].

Висновки

Мезопоруваті матеріали, що були функціоналізовані сульфурвмісними кислотами з різною концентрацією метильних груп, були успішно синтезовані 1-стадійним методом конденсації різних силіцій (IV) оксидних прекурсорів у кислому середовищі. Кислотно-каталізований синтез дозволяє здійснити повільну і рівномірну конденсацію силіцій (IV) оксидних одиниць і полегшує впорядкованість мезопоруватих матеріалів. Наявність гідрофобних груп у каркасі дуже важлива і позитивно впливає на гідротермальну стабільність та каталітичну активність матеріалів. Результати досліджень показують, що навіть малі концентрації метильних груп у каркасі можуть привести до синтезу матеріалів зі значною гідротермальною стабільністю. Каталітична активність матеріалів, багато у чому залежить від гідрофобно-/гідрофільних властивостей поверхні мезопоруватих матеріалів, функціоналізованих сульфокислотами [31].

В отриманих матеріалів є один істотний недолік – висока вартість вихідних реагентів, що не дозволяє рекомендувати їх для промислового виробництва. Тому, залишається актуальним пошук удосконалених методик синтезу сульфурвмісних каталізаторів з метою здешевлення процесу і отриманого продукту.

Література

1. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9611 (1999).
2. B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, 11, 3302 (1999).
3. G.S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5660 (2000).
4. G. Temtsin, T. Asefa, S. Bittner, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, 11, 3202 (2001).
5. A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Adv. Mater.*, 12, 1403 (2000).
6. T. Asefa, M. Kruk, M.J. MacLachlan et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8520 (2001).
7. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, 416, 304 (2002).
8. J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, M. Paniagua, *Energy & Fuels*, 21, 1782 (2007).
9. A. Melero, G.D. Stucky, R. van Grieken, G. Morales, *J. Mater. Chem.*, 12, 1664 (2002).
10. Y. Wang, B. Zibrowius, C.-M. Yang et al, *Chem. Commun.*, 1, 46 (2004).
11. A.S.M. Chong, X.S. Zhao, A.T. Kustedjo, S.Z. Qiao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 72, 33 (2004).
12. R.A. Garcia, R. van Grieken, J. Iglesias et al, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 158, 485 (2005).
13. S.-E. Sujandi, D.-S. Park, S.-C. Han, et al, *Chem. Commun.*, 39, 4131 (2006).
14. Z. Hua, W. Bu, Y. Lian, et al, *J. Mater. Chem.*, 15, 661 (2005).
15. D.P. Serrano, J. Aguado, R.A. García, C. Vargas, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 158, 1493 (2005).
16. J.M. Rosenholm, A. Penninkangas, M. Lindén, *Chem. Commun.*, 37, 3909 (2006).
17. R. Palkovits, C.-H. Yang, S. Olejnik, F. Schüth, *J. Catal.*, 243, 93 (2006).

18. H.M. Lim, A. Stein, Chem. Mater., 11, 3285 (1999).
19. H.H.P. Yiu, P.A. Wright, N.P. Botting, J. Mol. Catal. B: Enzym., 15, 81 (2001).
20. P. Gholamzadeh, G.M. Ziarania, et al, J. of Mol. Cat. A: Chemical, 391, 208 (2014).
21. B. Ra'c, A'. Molna'r, P. Forgo, et al, J. Mol. Catal. A: Chem., 244, 46 (2006).
22. R. Van Grieken, J.A. Melero, G. Morales, Appl. Catal. A: Chem., 289, 143 (2005).
23. J. P'erez-Pariente, I. Diaz, F. Mohino, E. Sastre, Appl. Catal. A: Gen., 254, 173 (2003).
24. I. D'iaz, F. Mohino, T. Blasco et al, Microp. & Mesop. Mat., 80, 33 (2005).
25. I.S. Amiin, X. Liang, Z. Tu, et al, ACS Appl. Mater. Interf., 5 (22), 11535 (2013).
26. D. Das, J. Lee, S. Cheng, J. of Cat., 223, 152 (2004).
27. I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, J. Catal., 244, 78 (2006).
28. X. Wang, C.-C. Chen, S.-Y. Chen et al, Appl. Catal. A: Gen., 281, 47 (2005).
29. H. Veisi, A. Sedrpoushan, A.R. Faraji, et al, RSC Adv., 5, 68523 (2015).
30. L.M. Yang, Y.J. Wang, G.S. Luo, Y.Y. Dai, Microp. & Mesop. Mat., 81, 107 (2005).
31. J. Liu, Q. Yang, M.P. Kapoor et al, J. Phys. Chem. B, 109, 12250 (2005).
32. S. Hamoudi, S. Royer, S. Kaliaguine, Microp. & Mesop. Mat., 71, 17 (2004).
33. I.K. Mbaraka, D.R. Radu, V.S.-Y. Lin, B.H. Shanks, J. Catal., 219, 329 (2003).
34. G.M. Ziarani, A. Badieli, M. Azizi, P. Zarabadi, Iran. J. Chem. Chem. Eng., 30, 59 (2011).
35. F. Guenneau, M. Nader, P. Salame et al, Catal. Today, 113, 126 (2006).
36. V. Semmer-Herl'edan, S. Dakhlaoui, et al, Stud. Surf. Sci. Catal., 154, 1519 (2004).
37. B.O. Dalla Costa, M.S. Legnoverde, C. Lago, et al, Microp. & Mesop. Mat., 230, 66 (2016).
38. K. Wilson, A.F. Lee, D.J. Macquarrie, J.H. Clark, Appl. Catal. A: Gen., 228, 127 (2002).
39. M.Z. Ghodsi, A. Faezeh, L. Negar, B. Alireza, Iran. J. Chem., 35 (1), 17 (2016).
40. I. Diaz, C. Marquez-Alvarez, F. Mohino et al, J. Catal., 193, 283 (2000).
41. J.G.C. Shen, R.G. Herman, K. Klier, J. Phys. Chem. B, 106, 9975 (2002).
42. M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein, Chem. Mater., 10, 467 (1998).
43. C. D'iaz, F. Marquez-Alvarez, J. Mohino, et al, J. Catal., 193, 283 (2000).
44. M. Boveri, J. Ag'undez, I. D'iaz et al, Coll. Czech. Chem. Comm., 68, 1914 (2003).
45. V. Dufaud, M.E. Davis, J. Am. Chem. Soc., 125, 9403 (2003).
46. D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen et al., Chem. Mater., 12, 2448 (2000).
47. L. Saikia, D. Srinivas, P. Ratnasamy, Appl. Catal. A General, 309, 144 (2006).
48. Q. Yang, M.P. Kapoor, N. Shirokura et al, J. Mater. Chem., 15, 666 (2005).
49. Q. Yang, M.P. Kapoor, S. Inagaki, J. Am. Chem. Soc., 124, 9694 (2002).
50. N. Zaitseva, V. Zaitsev, A. Walcarius, J. of Hazar. Mat., 250-251, 454 (2013).
51. G. Morales, G. Athens, B.F. Chmelka et al, J. of Catal., 254, 205 (2008).
52. I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, J. of Catal., 244, 78 (2006).
53. J. Wu, Z. Cui, Ch. Zhao et al, Intern. J. of Hydrogen Energy, 34, 6740 (2009).
54. J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales et al, Renewable Energy, 75, 425 (2015).
55. L. Saikia, D. Srinivas, P. Ratnasamy, Appl. Catal. A General, 309 (2006) 144.
56. D. Das, J.F. Lee, S. Cheng, Chem. Commun., 2178 (2001).
57. D. Das, J.-F. Lee, S. Cheng, J. Catal., 223, 152 (2004).
58. S. Habib, P. Salam'e, F. Launay, et al, J. of Mol. Cat. A: Chem., 271, 117 (2007).
59. W. Xie, C. Zhang, Food Chem., 211, 74 (2016).
60. P.F. Siril, N.R. Shiju, D.R. Brown, K. Wilson, Appl. Catal. A: General, 364, 95 (2009).
61. R. Marschall, I. Bannat, J. Caro, M. Wark, Microp & Mesop. Mat., 99, 190 (2007).
62. D.J. Macquarrie, S.J. Tavener, M.A. Harmer, Chem. Commun., 2363 (2005).
63. K. Nakajima, M. Okamura, J.N. Kondo et al, Chem. Mater., 21, 186 (2009).
64. I.K. Mbaraka, D.R. Radu, V.S.-Y. Lin, B.H. Shanks, J. Catal., 219, 329 (2003).
65. M. Alvaro, A. Corma, D. Das et al, Chem. Commun., 95 (2004).
66. P. De Filippis, M. Scarsella, Ind. Eng. Chem. Res., 47, 973 (2008).

Дударко Оксана Анатоліївна – кандидат хімічних наук, науковий співробітник відділу хімії поверхні гібридних матеріалів.