

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

## EFEKTYWNE KATALIZATORY FUNKCJONALIZOWANE PALLADEM DO REAKCJI SPRZĘGANIA SUZUKIEGO

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Opracowano efektywne, heterogeniczne katalizatory funkcjonalizowane organicznymi kompleksami palladu do reakcji sprzęgania Suzukiego z wykorzystaniem monolitycznych krzemionkowych materiałów o hierarchicznej strukturze porów oraz mezostrukturalnego nośnika typu SBA-15. Właściwości materiałów zbadano za pomocą SEM, TEM, adsorpcji azotu, FTIR oraz TG. Wysoka aktywność katalizatorów została potwierdzona w reakcji jodobenzenu z kwasem fenyloboronowym. W procesie prowadzonym w przepływowym mikroreaktorze uzyskano konwersję 96% i stwierdzono stabilność właściwości katalitycznych.

*Słowa kluczowe:* reakcja sprzęgania Suzukiego, hierarchiczne materiały krzemionkowe, monolityczny mikroreaktor

Effective heterogeneous catalysts for the Suzuki coupling reaction have been prepared. Catalysts based on silica monoliths with hierarchical pore structure and SBA-15 modified with palladium organic complexes. Transmission electron microscopy (TEM), nitrogen physical adsorption, thermogravimetry (TG) and Fourier transform infrared (FTIR) studies have been used to characterize the materials. Catalysts exhibited high activity for Suzuki coupling reaction of iodobenzene with phenylboronic acid. The flow microreactor showed stability of catalytic properties with an average conversion of 96%.

*Keywords:* Suzuki coupling reaction, hierarchical materials, monolithic microreactor

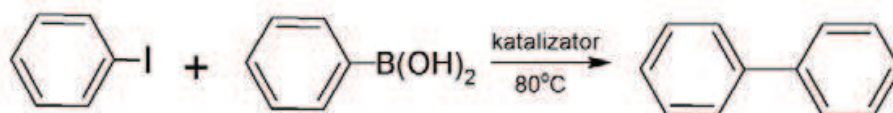
### 1. WPROWADZENIE

Reakcja Suzukiego to reakcja tworzenia wiązania węgiel-węgiel, zachodząca pomiędzy związkami boroorganicznymi a halogenkami aryłowymi lub winylowymi. Synteza Suzukiego odgrywa znaczącą rolę w chemii organicznej, szczególnie

w otrzymywaniu polialkenów, pochodnych styrenu oraz podstawionych bifenyli [1, 2].

Najczęściej homogeniczna reakcja jest katalizowana przez rozpuszczalne kompleksy palladu [3, 4]. Z uwagi na trudności związane z separacją katalizatora oraz zanieczyszczeniem produktów przez pozostałości metalu bądź ligandów, w ostatnich latach poszukuje się nowych rozwiązań, zmierzających do wyeliminowania tych niedogodności, m.in. poprzez immobilizację kompleksów palladu na nośnikach porowatych, takich jak węgle aktywne [5], zeolity [6], polimerowe mikrokapsułki [7] oraz mezoporowate krzemionki [8]. Alternatywnie katalizatory heterogeniczne można otrzymać przez funkcjonalizację nośnika nanocząstkami Pd<sup>0</sup>, bądź jonami Pd<sup>2+</sup>. Jednakże, bez zastosowania odpowiednich stabilizujących ligandów obserwuje się wymywanie i/lub aglomerację cząstek palladu lub zmianę stopnia utlenienia metalu [9].

W pracy zbadano wpływ struktury krzemionkowych nośników oraz sposobu ich funkcjonalizacji kompleksami palladu na właściwości katalityczne w reakcji sprzęgania Suzukiego. Katalizatory otrzymano na bazie krzemionkowych monolitów o hierarchicznej strukturze porów oraz mezostrukturalnych materiałów typu SBA-15. Zbadano właściwości fizykochemiczne materiałów oraz właściwości katalityczne w reakcji sprzęgania jodobenzenu z kwasem fenyloboronowym (Schemat 1). Porównano aktywności katalizatorów proszkowych o różnych strukturach oraz mikroreaktora otrzymanego z wykorzystaniem monolitycznego nośnika krzemionkowego.



Schemat 1. Reakcja sprzęgania Suzukiego jodobenzenu z kwasem fenyloboronowym  
Scheme 1. Suzuki reaction of iodobenzene with phenylboronic acid

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

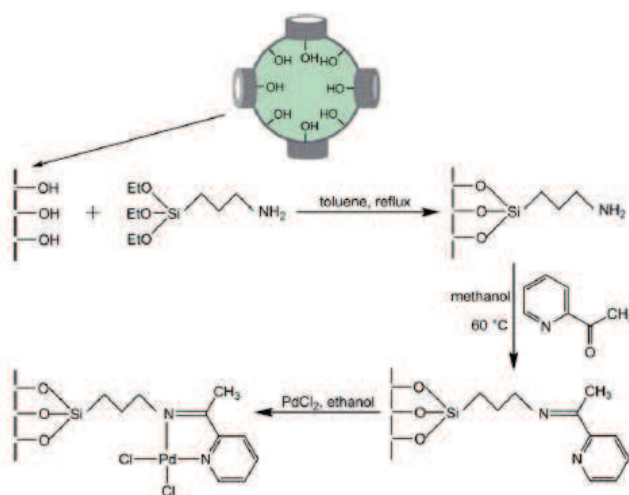
### 2.1 SYNTEZA MATERIAŁÓW KRZEMIONKOWYCH

W pracy, jako nośniki zastosowano dwa rodzaje materiałów krzemionkowych: mezostrukturalny materiał typu SBA-15 (S) oraz materiał o hierarchicznej strukturze porów (M). SBA-15 otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w publikacji [10]. W skrócie: homogeniczną mieszaninę zawierającą niejonowy związek powierzchniowo-czynny Pluronic P123, kwas solny (1,65 M) oraz prekursor krzemionki – tetraetoksylan (TEOS) mieszano przez 20 godzin w temperaturze 35°C; następnie otrzymaną zawiesinę poddawano starzeniu przez 24 godziny w temperaturze 80°C, po czym materiał wydzielano metodą filtracji, suszono w temperaturze pokojowej i kalcynowano

w powietrzu w 550°C. Hierarchiczny materiał M zsyntetyzowano według procedury przedstawionej w pracy [11]. Glikol polietylenowy (PEG35000) rozpuszczano w 1M kwasie azotowym, po czym wkraplano TEOS, utrzymując temperaturę roztworu ok. 0°C. Po 30 minutach mieszania dodawano kationowy związek powierzchniowo czynny (CTAB). Klarownym roztworem wypełniano rurki polipropylenowe, a następnie utrzymywano je w temperaturze 40°C przez 8 dni. Otrzymane monolityczne materiały poddawano obróbce w 1M roztworze amoniaku przez 9 godzin w temperaturze 90°C, po czym kolejno przemywano wodą destylowaną, suszono i kalcynowano w powietrzu w temperaturze 550°C.

## 2.2 FUNKCJONALIZACJA MATERIAŁÓW

Katalizatory otrzymywano w trzyetapowym procesie funkcjonalizacji [1], obejmującym kolejno: i) zakotwiczenie grup aminowych w nośniku krzemionkowym, ii) utworzenie na powierzchni krzemionki zasady Schiffta w wyniku kondensacji grup aminowych z 2-acetylopirydyną, ii) immobilizację palladu.



Schemat 2. Otrzymywanie katalizatora Pd w krzemionkowej matrycy [1]

Scheme 2. Preparation of the Pd catalyst in silica matrix [1]

Materiały przed funkcjonalizacją suszono w temperaturze 200°C, a następnie impregnowano roztworem prekursora amin-3-aminopropyltrietoksysilanu (APTES) - w bezwodnym toluenie, stosując 1,8 g prekursora na 1 g SiO<sub>2</sub> lub dodając do roztworu wodę w ilości 0,4 ml na 1 g nośnika (próbki oznaczone literą W). Funkcjonalizację prowadzono w temperaturze 60°C przez 24 godziny, po czym materiał odfiltrowano, przemywano bezwodnym etanolem i suszono w 50°C. Zmodyfikowane nośniki dodawano do roztworu 2-acetylopirydyny (1 g na 1 g próbki) w metanolu, mieszano przez 8 godzin w temperaturze 60°C pod chłodnicą zwrotną, sączono, przemywano i suszono. Następnie na sfunkcjonalizowanym nośniku immobilizowano pallad metodą impregnacji stosując roztwór chlorku palladu

(nominalna ilość Pd wynosiła 0,05 g na 1 g nośnika). W taki sam sposób sfunkcjonalizowano monolityczny materiał w kształcie cylindra o wymiarach 5,5x40 mm i wykorzystano go jako rdzeń mikroreaktora.

### 2.3 WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE, FIZYKOCHEMICZNE I KATALITYCZNE

Mezostukturalne parametry materiałów określono na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu. Próbki przed analizą odgazowywano w próżni w temperaturze 200°C przed 24 godziny. Powierzchnia właściwa materiałów została wyznaczona za pomocą standardowej metody BET, a rozkład objętości porów metodą BJH. Do obliczenia średnic porów wykorzystano desorpcyjną gałąź izoterm. Za pomocą skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej wyznaczono wielkości kanałów przelotowych tworzonych przez połączone makropory w materiałach monolitycznych oraz potwierdzono heksagonalną strukturę materiału SBA-15.

Metodą spektroskopii w podczerwieni potwierdzono wprowadzenie grup funkcyjnych. Do badań zastosowano technikę DRIFT. Próbkę wysuszoną w temperaturze 110°C rozcieńczano w KBr (5% masowych), po czym 0.1g mieszaniny umieszczano w komorze aparatu (Nicolet 4700). Pomiar prowadzono w temperaturze pokojowej w zakresie długości fali 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

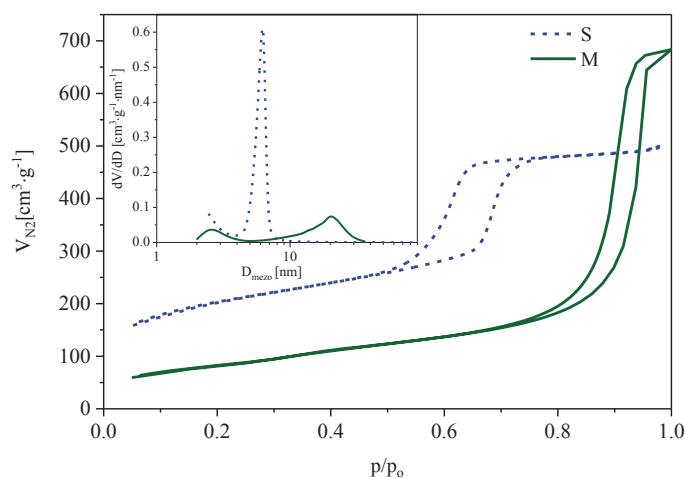
Rzeczywiste stężenie grup organicznych określono metodą termogravimetryczną. Badania przeprowadzono w przepływie powietrza (60  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ) w zakresie temperatur 25-800°C, stosując szybkość grzania 10  $\text{K min}^{-1}$ .

Aktywność katalityczną badano w reakcji sprzęgania Suzukiego. Stosunek molowy substratów: jodobenzen: kwas fenyloboronowy: węgiel potasu : etanol : woda wynosił 1:1,5:2:151:54. Reakcję prowadzono w mikroreaktorze przepływowym w temperaturze 80°C, stosując natężenie przepływu reagentów 0,03  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ . Badania w reaktorze okresowym, prowadzono w tej samej temperaturze. Ilość katalizatora wynosiła 1,6% masowych mieszaniny reakcyjnej.

## 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Izotermi niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu dla nośników krzemionkowych zamieszczono na rys. 1, a parametry strukturalne zestawiono w Tabeli 1.

Nośnik monolityczny (M) charakteryzował się powierzchnią właściwą wynoszącą ok. 300  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  oraz bimodalnym rozkładem mezoporów. Uzyskanie takiej struktury jest wynikiem zastosowania związku powierzchniowo czynnego jako szablonu mezoporów o średnicy 2,5 nm, oraz obróbki hydrotermalnej w środowisku zasadowym.



Rys. 1. Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu oraz rozkłady wielkości porów dla próbki materiału hierarchicznego (M) oraz SBA-15 (S)

Fig. 1. Low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distributions for hierarchical (M) and SBA-15 (S) materials

Podczas obróbki w roztworze amoniaku następuje przeorganizowanie struktury krzemionki wskutek rozpuszczania i ponownego strącania oraz zjawiska nazywanego dojrzewaniem Ostwalda, co prowadzi do utworzenia dużych teksturalnych mezoporów o średniej średnicy ok. 20 nm.

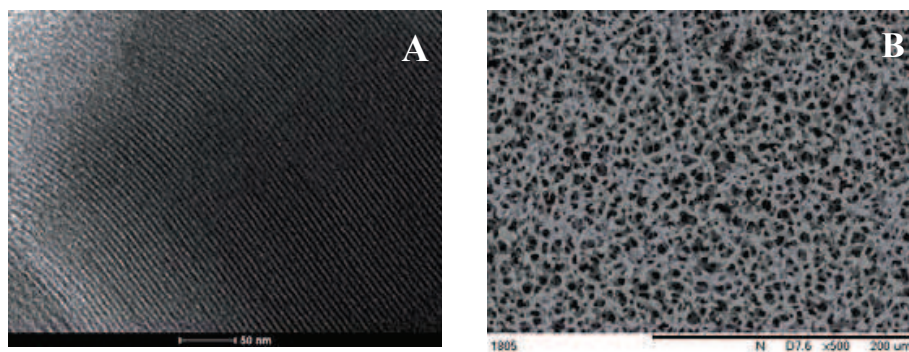
SBA-15 jest typowym mezostrukturalnym materiałem o uporządkowanej, heksagonalnej strukturze porów (rys. 2a). Charakteryzuje się znacząco większą powierzchnią właściwą niż nośnik M oraz wąskim zakresem wielkości porów o średnicach ok. 6 nm.

Tabela 1. Właściwości materiałów

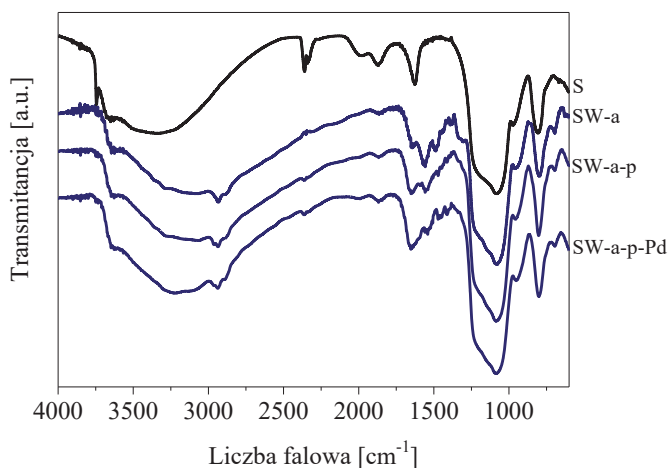
Table 1. Properties of the materials

| Próbka | $S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ] | $V_{\text{mezo}}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ] | $d_{\text{mezo}}$ [nm] | $D_{\text{macro}}$ [ $\mu\text{m}$ ] |
|--------|---|---|------------------------|--------------------------------------|
| M      | 292   | 1,10  | 2,5/20                 | 30-50                                |
| S      | 660   | 0,77  | 6                      | brak                                 |

Materiał monolityczny wyróżniała obecność połączonych makroporów o średnicy 30-50 nm (rys. 2b). Średnica makroporów jest kontrolowana przez rozmiar cząsteczki zastosowanego polimeru, jego stężenie i ilość kwasu. W krzemionkowym szkielecie dobrze widoczne są elementy struktury (mostki) o różnej grubości, w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów.



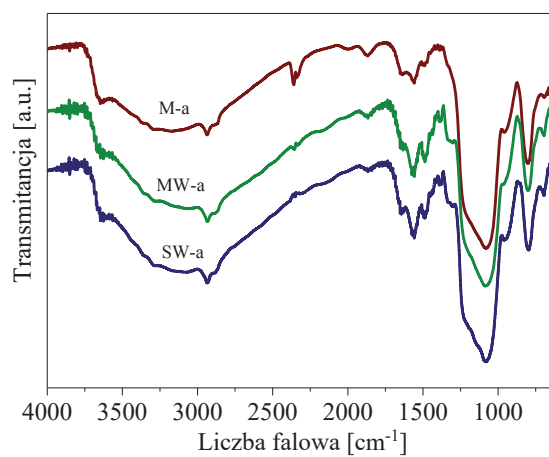
Rys. 2. Obrazy : (A) TEM materiału SBA-15, (B) SEM materiału hierarchicznego  
 Fig. 2. (A) TEM image of SBA-15, (B) SEM image of hierarchical material



Rys. 3. Widma w podczerwieni próbek: SBA-15 (S) oraz po jej modyfikacji aminami (SW-a),  
 2-acetylopirydyną (SW-a-p) i chlorkiem palladu (SW-a-p-Pd)  
 Fig. 3. Infrared spectra of the samples: SBA-15 (S), and after modification with amines (SW-a),  
 2-acetylpyridine (SW-a-p), and palladium chloride (SW-a-p-Pd)

Metodą spektroskopii w podczerwieni potwierdzono wprowadzenie grup funkcyjnych. Widma próbki SBA-15 przed i po modyfikacji zaprezentowano na rys. 3. Na widmie otrzymanym dla próbki niesfunkcjonalizowanej obserwowano piki charakterystyczne dla materiałów krzemionkowych przy liczbach falowych: 960, 1000-1250 oraz 3745  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadające kolejno drganiom wiązań Si-OH, Si-O-Si oraz izolowanych Si-OH. Wprowadzenie amin skutkowało zmniejszeniem piku charakterystycznego dla izolowanych hydroksyli (3745  $\text{cm}^{-1}$ ). Na widmie próbki po modyfikacji APTES (SW-a) można zaobserwować piki odpowiadające drganiom wiązań C-H i N-H w regionie 3100–2800  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1650–1500  $\text{cm}^{-1}$ .

O wprowadzeniu 2-acetylopirydyny świadczy szerokie pasmo w zakresie  $1753\text{--}1593\text{ cm}^{-1}$  powstałe w wyniku nakładania się pasm drgań wiązań O-H z nowopowstałym pasmem ulokowanym przy  $1654\text{ cm}^{-1}$ . Pik ten jest przypisany drganiom rozciągającym grupy C=N, pochodzącym od zasady Schiffa, otrzymanej w reakcji kondensacji pomiędzy grupą aminopropylową przyłączoną do nośnika krzemionkowego i grupą karbonylową 2-acetylopirydyny. Na widmie SW-a-p-Pd pik pochodzący od drgań C=N jest przesunięty w kierunku mniejszych liczb falowych ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ), co świadczy o utworzeniu kompleksu palladu. Analogiczne zmiany zaobserwowano dla wszystkich próbek.



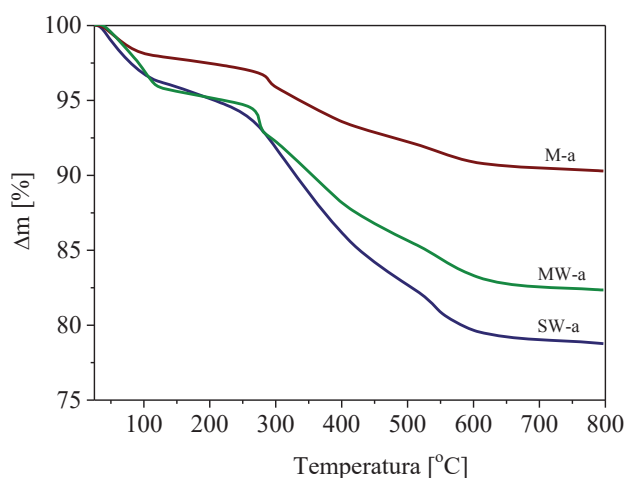
Rys. 4. Widmo w podczerwieni próbek M i S po funkcjonalizacji aminami

Fig. 4. Infrared spectra of M and S samples after amine functionalization

Widma wszystkich próbek sfunkcjonalizowanych grupami aminopropylowymi przedstawiono na rys. 4. Wielkość pików charakterystycznych dla wiązań N-H w obszarze  $1650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  jest związana ze stężeniem amin w materiale. W próbce, w której nie zastosowano dodatku wody obserwuje się pasma o mniejszej intensywności, co sugeruje przyłączenie mniejszej ilości grup funkcyjnych.

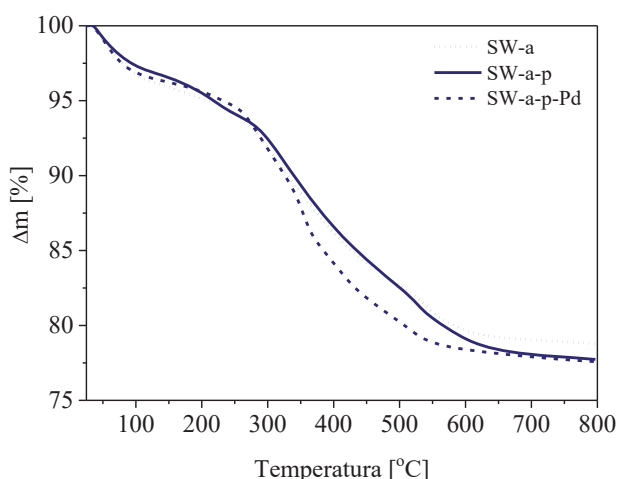
Rzeczywiste stężenie amin w próbkach zostało wyznaczone metodą termogravimetryczną. Krzywe TG zaprezentowano na rys. 5. Ubytek masy obserwowany w temperaturze poniżej  $120^{\circ}\text{C}$  był związany z odparowaniem pozostałości rozpuszczalnika i zaadsorbowanej wody. W próbce M-a, otrzymanej bez dodawania wody podczas wprowadzania grup aminowych, ubytek ten jest wyraźnie mniejszy niż w pozostałych. Rozkład grup organicznych następował dwuetapowo, w zakresie temperatur  $250\text{--}600^{\circ}\text{C}$ . Ich stężenia, wyznaczone na podstawie krzywych TG, w próbach M-a, MW-a SW-a, wynosiły odpowiednio: 1,2; 2,4 oraz  $3,2\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Woda dodana podczas funkcjonalizacji grupami aminopropylowymi powoduje hydrolizę grup etoksyłowych prekursora amin, co ułatwia kondensację z grupami hydroksyłowymi nośnika krzemionkowego i umożliwia związanie większej ilości prekursora. Ponadto, większa powierzchnia właściwa materiału SBA-15, a tym

samym większe stężenie izolowanych hydroksyli na jednostkę masy sprzyjało związaniu większej liczby molekuł prekursora grup aminowych.



Rys. 5. Krzywe TG materiałów sfunkcjonalizowanych aminami

Fig. 5. TG curves of amine functionalized materials



Rys. 6. Krzywe TG materiału SBA-15 modyfikowanego aminami (SW-a),

2-acetylpirydyną (SW-a-p) oraz chlorkiem palladu (SW-a-p-Pd)

Fig. 6. TG curves of the SBA-15 material after functionalization with amine (SW-a),

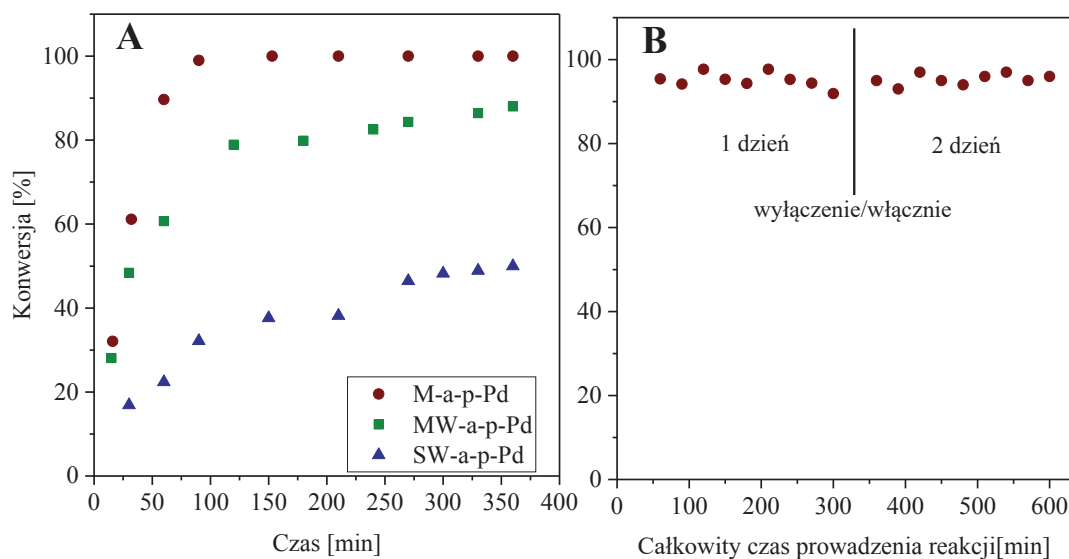
2-acetylpyridine (SW-a-p), and palladium chloride (SW-a-p-Pd)

Kompleks z palladem rozkładał się w temperaturze o około 50°C niższej niż nośnik funkcjonalizowany zasadą Schiffa (rys. 6).

Aktywność katalityczną zbadano w reakcji sprzęgania jodobenzenu z kwasem boronowym. Na rys.7 zaprezentowano wyniki eksperymentów przeprowadzonych w obecności otrzymanych katalizatorów proszkowych (A) oraz w mikroreaktorze przepływowym (B). W procesie prowadzonym w reaktorze okresowym największą szybkość reakcji obserwowano w obecności katalizatora M-a-p-Pd; konwersję 100%



uzyskano po czasie ok. 100 minut. Katalizator otrzymany na nośniku o tej samej strukturze, ale sfunkcjonalizowany grupami aminowymi w obecności wody (MW-a-p-Pd) wykazywał mniejszą aktywność, wynikającą z mniejszej dostępności powierzchni katalizatora, spowodowanej większym zagęszczeniem organicznych grup w porach materiału. Zależność ta jest wyraźnie widoczna w reakcji, w której wykorzystano katalizator na nośniku SBA-15, charakteryzujący się mniejszymi porami. Konwersja uzyskana po 360 min wynosiła zaledwie 50%.



Rys. 7. Zależność konwersji od czasu w reaktorach okresowych (A) oraz w mikroreaktorze M-a-p-Pd (B)

Fig. 7. Conversion vs. time in the batch reactors (A) and monolithic microreactor M-a-p-Pd (B)

Badania katalityczne przeprowadzono w mikroreaktorze, w którym rdzeń aktywny stanowił monolit o wymiarach 5,5x40 mm, sfunkcjonalizowany identycznie jak próbka M-a-p-Pd. Badania prowadzono przez dwa dni, po 5 godzin. Średnia konwersja uzyskana w mikroreaktorze wyniosła 96% i była porównywalna z tą osiągniętą w reaktorze zbiornikowym. Mikroreaktor pracował stabilnie przez 600 min prowadzenia procesu.

#### 4. PODSUMOWANIE

- Otrzymano wysoko aktywne heterogeniczne katalizatory metodą przyłączenia kompleksów palladu do krzemionkowych nośników o różnych strukturach.
- Stężenie grup organicznych w próbkach zależało od powierzchni właściwej nośnika oraz sposobu funkcjonalizacji prekursorem amin.

- Katalizator funkcjonalizowany aminami bez dodatku wody wykazał większą aktywność w reakcji sprzęgania Suzukiego, niż jego odpowiednik otrzymany z użyciem wody.
- Reakcję z powodzeniem przeprowadzono w mikroreaktorze przepływowym.
- Konwersja uzyskana w mikroreaktorze była zbliżona do tej uzyskanej w reaktorze okresowym.
- Aktywność katalizatora podczas eksperymentu w mikroreaktorze nie zmieniła się.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Wei S.Y., Ma Z.Y., Wang P., Dong Z.P., Ma J.T., Anchoring of palladium (II) in functionalized SBA-16: An efficient heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reaction, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 2013, 370, 175-181, 10.1016/j.molcata.2013.01.012.
- [2] Phan N.T.S., Khan J., Styring P., Polymer-supported palladium catalysed Suzuki-Miyaura reactions in batch and a mini-continuous flow reactor system, *Tetrahedron*, 2005, 61, 12065-12073, 10.1016/j.tet.2005.07.109.
- [3] Korolev D.N., Bumagin N.A., An improved protocol for ligandless Suzuki-Miyaura coupling in water, *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 4225-4229, 10.1016/j.tetlet.2006.04.039.
- [4] Phan N.T.S., van Der Sluys M., Jones C.W., On the nature of the active species in palladium catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura couplings - Homogeneous or heterogeneous catalysis, a critical review, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, 348, 609-679, 10.1002/adsc.200505473.
- [5] Seki M., Recent advances in Pd/C-catalyzed coupling reactions, *Synthesis-Stuttgart*, 2006, 2975-2992, 10.1055/s-2006-950197.
- [6] Choi M., Lee D.H., Na K., Yu B.W., Ryoo R., High catalytic activity of palladium(II)-exchanged mesoporous sodalite and NaA zeolite for bulky aryl coupling reactions: reusability under aerobic conditions, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2009, 48, 3673-3676, 10.1002/anie.200806334.
- [7] Islam R.U., Witcomb M.J., Scurrrell M.S., van der Lingen, E. van Otterlo W, Mallick K., Conjugated polymer stabilized palladium nanoparticles as a versatile catalyst for Suzuki cross-coupling reactions for both aryl and heteroaryl bromide systems, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, 308-315, 10.1039/c0cy00071j.
- [8] Polshettiwar V., Molnar A., Silica-supported Pd catalysts for Heck coupling reactions, *Tetrahedron*, 2007, 63, 6949-6976, 10.1016/j.tet.2007.04.023.
- [9] Yin L.X., Liebscher J., Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 133-173, 10.1021/cr0505674.
- [10] Odrozek K., Maresz K., Koreniuk A., Prusik K., Mrowiec-Białoń J., Amine-stabilized small gold nanoparticles supported on A1SBA-15 as effective catalysts for aerobic glucose oxidation, *Appl. Catal. A:Gen.*, 2017, 475, 203-210, 10.1016/j.apcata.2014.01.024.
- [11] Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Jarzębski A.B., Mrowiec-Białoń J., Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactors for acid catalyzed processes, *Appl. Catal. A:Gen.*, 2015, 489, 203-208, 10.1016/j.apcata.2014.10.047.

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

## EFFECTIVE PALLADIUM-FUNCTIONALIZED CATALYSTS FOR SUZUKI COUPLING REACTION

The Suzuki coupling reaction is the formation of carbon-carbon bond between the organoboron compounds and aryl or vinyl halides. Suzuki synthesis plays a significant role in organic chemistry, especially in the production of polyalkenes, styrene derivatives and substituted biphenyls. Typically, the reaction is catalyzed by soluble palladium complexes. The main drawbacks of homogenous catalysts include costly catalyst separation from the reaction media and contamination of products by metal or ligand residues. In recent years, efforts have been made to eliminate these drawbacks by immobilizing palladium complexes on porous supports such as activated carbons, polymer microcapsules or molecular sieves.

In the present paper, we report the preparation of heterogeneous catalysts based on silica monoliths with hierarchical pore structure and mesoporous material of SBA-15 structure modified with organic groups and palladium chloride. Physicochemical properties of synthesized materials were investigated. The catalysts were tested for their activity in Suzuki reaction of iodobenzene with phenylboronic acid. The activity of powder catalysts with different structures was compared in batch reactor. SBA-15 (S) mesostructured silica material was prepared according to [10]. Monoliths (M) with hierarchical pore structure were synthesized following the procedure described in [11]. Both carriers were functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) followed by the grafting with 2-acetylpyridine. The functionalization with APTES was carried out with or without water in an amount of 0.4 ml per 1 g of the carrier. The catalysts were prepared by impregnating carriers with palladium chloride (0.05 g/1 g carrier). The low temperature nitrogen adsorption was applied to determine textural properties of synthesized materials. Incorporation of functional groups was confirmed by FT-IR analysis. DRIFT technique has been used for spectral analysis. The amount of organic groups was determined by thermogravimetric (TG) method. The macroporous network of silica monoliths skeleton was investigated by scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy techniques confirm the hexagonal structure of SBA-15 material.

Monolithic carrier featured bimodal mesopore structure (small mesopores with diameters of 2.5 nm and larger ones with diameters of 20 nm) and interconnected macropores with diameters in the range of 30-50  $\mu\text{m}$ . Monoliths exhibited high surface area of about 300  $\text{m}^2/\text{g}$  and mesopore volume of 1.10  $\text{cm}^3/\text{g}$ . SBA-15 material was characterized by specific surface area of 660  $\text{m}^2/\text{g}$ , a hexagonal array of pores with diameter of 6 nm and pore volume of 0.77  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Analysis of TG curves showed that the addition of water during functionalization, increasing the hydrolysis rate of the APTES precursor resulted in more functional groups attached to the carriers.

Catalytic experiments were performed for the molar ratio of substrates: iodobenzene: phenylboronic acid: potassium carbonate: ethanol: water 1:1.5:2:151:54, respectively. The reaction was carried out in a flow microreactor at 80°C, using a flow rate of 0.03  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ . The tests in the batch reactor were carried out at the same temperature. The highest conversion (100%), both in a flow microreactor and the batch reactor, was obtained for a material (M-a-p-Pd) with a hierarchical structure in which water was not added during functionalization with amines. The lower activity of the catalyst of the same structure with added water (MW-a-p-Pd) can be attributed to the fact that the catalyst surface is less available due to the greater density of organic groups in the pores of the material. This relationship is clearly evident in the reaction with a SBA catalyst (SW-a-p-Pd) characterized by smaller pores. The conversion after 360 min was only 50%. The performance of palladium functionalized silica monolith was tested in a flow microreactor in which the active core was a monolith synthesized identically to M-a-p-Pd sample. Experiment was performed for two days, 5 hours a day. The flow microreactor showed catalytic stability with an average conversion of 96%, comparable to that achieved in the batch reactor.

In conclusion, an effective heterogeneous palladium catalyst for Suzuki coupling reaction was prepared. The amine modified catalyst without water added during functionalization showed higher activity in Suzuki coupling reaction than that obtained without water addition. The effectiveness of silica monolithic flow microreactor in Suzuki reaction has been demonstrated.

*Received: 08.11.2017*

*Accepted: 04.12.2017*