

ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Немыгина Надежда Андреевна

**Моно- и биметаллические катализаторы на
основе сверхсшитого полистирола для реакции
кросс-сочетания Сузуки**

Специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель –
доктор химических наук, профессор Сульман Э.М.

Тверь – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Общая характеристика реакции кросс-сочетания Сузуки	8
1.2 Безлигандные Pd-содержащие катализаторы реакции Сузуки	10
1.2.1 Палладиевые катализаторы на основе оксидов металлов	11
1.2.2 Применение Pd-содержащих катализаторов на основе перовскитов, минералов, металлоорганических оболочек и цеолитов	13
1.2.3 Углеродные носители для катализаторов реакции Сузуки	15
1.2.4 Полимер-стабилизированные Pd-содержащие катализаторы	18
1.2.5 Магнитоотделяемые Pd-содержащие катализаторы реакции Сузуки	21
1.3 Возможность использования золота в реакции кросс-сочетания Сузуки	22
1.4 Механизм реакции Сузуки	35
2 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ	48
2.1 Методика синтеза катализаторов	48
2.2 Установка для проведения реакции Сузуки	51
2.3 Методика проведения реакции Сузуки	52
2.4 Методика оценки стабильности катализаторов	53
2.5 Хроматомасс-спектрометрический анализ катализата	54
2.6 Методика определения массовых валовых содержаний химических элементов в синтезированных катализаторах методом рентгенофлуоресцентного анализа	56
2.7 Методика определения размеров частиц катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии	56
2.8 Методика определения качественного и количественного элементного состава поверхности катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии	57
2.9 Методика определения размеров частиц катализаторов методом темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии с	58

регистрацией высокоугловых рассеянных электронов	
2.10 Рентгеноструктурный анализ	59
2.11 Используемые реактивы	59
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	62
3.1 Результаты исследования синтезированных катализаторов физическими методами анализа	62
3.2 Результаты тестирования катализаторов, синтезированных при варьировании природы прекурсора палладия	71
3.3 Влияние условий проведения реакции Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой	88
3.3.1 Варьирование скорости перемешивания	88
3.3.2 Влияние изменения концентрации фенилбороновой кислоты на протекание реакции Сузуки	92
3.3.3 Исследование влияния концентрации палладия	100
3.3.4 Исследование влияния температуры	103
3.3.5 Исследование влияния типа и концентрации основания	105
3.3.6 Влияние состава растворителя	108
3.3.7 Влияние состава газовой фазы	109
3.3.8 Оценка стабильности катализатора Pd/MN100-2 при повторном использовании	111
3.4 Результаты исследования биметаллических Au-Pd катализаторов на основе СПС марки MN100	115
3.5 Гипотеза о механизме	123
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ	125
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы.

Реакция кросс-сочетания Сузуки используется в тонком органическом синтезе, а также для производства жидких кристаллов, пестицидов и полимеров. Традиционно в качестве катализаторов реакции Сузуки используют гомогенные комплексы палладия, обеспечивающие высокую скорость реакции. Однако, гомогенные катализаторы имеют ряд недостатков, и основным является невозможность их повторного использования, что ведет к потерям дорогостоящего металла, лигандов и загрязнению целевого продукта. В качестве альтернативы гомогенным комплексам палладия были предложены безлигандные гетерогенные каталитические системы. Недостатком таких систем является снижение каталитической активности, которое можно объяснить необратимым вымыванием палладия в раствор. В катализаторах данного, так называемого «коктейльного» типа, палладий существует в различных формах, по меньшей мере, одна из которых проявляет каталитическую активность.

За последние годы было опубликовано много работ, посвященных исследованию возможных механизмов палладий катализируемых реакций образования углерод-углеродных связей. С одной стороны, считается, что реакция гомогенная, с другой стороны, встречаются исследования, в которых постулируется, что для реакции Сузуки характерен гетерогенный механизм. В последнем случае арилгалогенид и арилбороновая кислота вступают в контакт путем взаимодействия на поверхности наночастиц, а не в растворе. Однако в настоящее время общепринятой является гипотеза о протекании реакции с одновременным участием как гомогенных, так и гетерогенных форм катализатора. Вопрос о том, какой из двух путей (гомогенный или гетерогенный) является преобладающим, до сих пор остается открытым и решается в индивидуальном порядке для каждого конкретного катализатора и условий реакции.

В связи с вышеизложенным, разработка активных и стабильных при многократном повторном использовании каталитических систем на основе сверхсшитого полистирола (СПС), применяемых в реакции Сузуки, является актуальной. СПС – это полимерная сеть, в которой «поры» формируются спонтанно в ходе синтеза полимера. Уникальным свойством СПС является его способность к

набуханию в различных растворителях, что способствует включению органо-металлических соединений в матрицу СПС. В связи с его высокой степенью сшивки, которая может превышать 100 %, СПС состоит из жестких нанопустот («нанопор»), которые создают поверхности раздела между объемом пор и стенками полимера – наноструктуры, служащие нанореакторами для роста частиц.

Цель работы. Целью работы является исследование моно- и биметаллических Pd-содержащих катализаторов на основе СПС для реакции кросс-сочетания Сузуки. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- синтез моно- и биметаллических Pd-содержащих катализаторов на основе СПС;
- разработка методики проведения реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой с использованием катализаторов на основе СПС;
- исследование влияния параметров процесса на конверсию 4-броманизола и подбор оптимальных условий проведения реакции между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой, обеспечивающий высокий выход 4-метоксибифенила;
- исследование влияния природы полимерной матрицы на поведение стабилизированных в ней частиц;
- изучение влияния облучения в видимой области спектра на свойства моно- и биметаллических катализаторов на основе СПС;
- выдвижение гипотезы о механизме реакции кросс-сочетания Сузуки.

Научная новизна и практическая значимость. Синтезированы новые гетерогенные моно- и биметаллические Pd-содержащие катализаторы на основе СПС. Исследовано влияние прекурсора палладия и типа СПС, а также добавления золота на свойства катализатора. Уточнено влияние таких параметров реакции как температура, природа и количество основания (NaOH), состав растворителя, состав газовой фазы, а также влияние облучения в видимой области спектра на поведение моно- и биметаллических катализаторов. С помощью физических методов исследования конкретизированы данные о формировании частиц Pd и Au-Pd в полимерной матрице СПС и состоянии металла в катализаторе. Предложена гипотеза о механизме реакции кросс-сочетания Сузуки на моно- и биметаллических катализаторах на основе СПС.

Представленное систематическое исследование является основой для усовершенствования технологии получения биарилов реакцией кросс-сочетания Сузуки.

Личный вклад автора. Автором лично выполнены все эксперименты по изучению реакции Сузуки, приведенные в диссертации. Автор освоил методику и принимал участие в проведении рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также в интерпретации данных просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов (ПРЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) и рентгеноструктурного анализа. Работа выполнена на кафедре Биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета. В постановке задачи, анализе и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций автор принимал непосредственное участие вместе с научным руководителем.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на следующих конференциях и конгрессах: всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2015, 2016 и 2017 г.), XXIX научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ-2015)» (Новосибирск, 2015), VI Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии» (Москва, 2015), XII Европейский конгресс по катализу (Казань, 2015), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2016» (Москва, 2016), VI международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2016), 26-я Конференция по катализу органических реакций (США, Майами, 2016), 22-й Международный конгресс по химии и химической технологии и 19-я конференция по процессам интеграции, моделирования и оптимизации энергосбережения и уменьшения загрязнения (Чехия, Прага, 2016), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017), XI конкурс проектов молодых ученых в рамках выставки «Химия-2017» (Москва, 2017), V Школа-конференция «Каталитический дизайн» (Москва, 2018).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 46 печатных работ, в том числе 11 статей в изданиях центральной печати, рекомендованных ВАК и международных журналах, получено 2 патента на изобретение. Работа выполнена при поддержке грантов: РФФ № 15-19-20023, РФФИ № 18-08-00429_А, № 18-38-00172_мол_а, Фонда содействия инновациям (программа «У.М.Н.И.К.») № 0038811.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общая характеристика реакции кросс-сочетания Сузуки

Реакция кросс-сочетания Сузуки между арилгалогенидами и арилбороновыми кислотами – один из наиболее распространенных и эффективных методов синтеза биариллов, которые являются важными полупродуктами в производстве фармацевтических препаратов, лигандов и полимеров [1-3]. Среди соединений, получаемых посредством реакции Сузуки, следует отметить такие вещества, как динемидин, оксимидин, гимноцин, галенахинон (обладающие антираковой активностью), драгмацидин, мичелламин (противовирусные препараты), флурбипрофен, фелбинак, фенбуфен, дифунизал (нестероидные противовоспалительные и анальгезирующие препараты), апорфиноиды (вторичные метаболиты многих растений, обладающие цитотоксической активностью), капарратриен (производное цитронеллала, обладающее противолейкемическим действием), немертеллин (используется для предотвращения обрастания морских сооружений и судов), палитоксин, бреветоксин и др. Таким образом, реакция Сузуки дает возможность синтезировать вещества, обладающие сильно выраженным фармакологическим действием, которые редко встречаются в природе [4]. Кроме того, реакция Сузуки используется в синтезе высокозамещенных производных стирола [5].

Реакцию Сузуки обычно проводят при температуре от 10 до 200°C и давлении до 100 бар (чаще всего давление варьируется от атмосферного до 40 бар [3]). Необходимым условием успешного протекания реакции является присутствие основания. В качестве оснований используют первичные, вторичные и третичные амины (например, алкиламины, диалкиламины, триалкиламины), которые могут быть циклическими или открытыми; соли щелочных и щелочноземельных металлов алифатических и/или ароматических карбоксильных кислот (например, ацетаты, пропионаты или бензоаты); карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, бикарбонаты, фосфаты, гидрофосфаты и/или гидроокиси; алкоксиды металлов (особенно алкоксиды щелочных и щелочноземельных металлов, такие как метоксид натрия, этоксид натрия, метоксид калия, метоксид магния, этоксид кальция, и др.).

Предпочтение отдают карбонатам, гидроксидам или фосфатам лития, натрия, калия, кальция, магния или цезия, в особенности – NaOH, KOH, поташу и соде. Также в реакционную смесь могут добавляться фториды, например, CaF, NaF, KF, LiF, CsF и др. [3].

Важным также является выбор растворителя. Чаще всего применяются растворители: тетрагидрофуран (ТГФ), диоксан, диэтиловый эфир, диглим, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ), диметиловый эфир (ДМЭ), 2-метил ТГФ, ацетонитрил, бутиронитрил, толуол, ксилол, анизол, этилацетат, изопропилацетат, метанол, этанол, пропанол, бутанол, этиленгликоль, этилен карбонат, пропилен карбонат, N,N-диметилацетамид (ДМА, DMA), N,N-диметилформамид (ДМФ), N-метилпирролидон, вода, а также смеси растворителей [6]. При этом в случае использования смесей органический растворитель/вода очень важно соблюдение оптимального количества воды с точки зрения обеспечения высокой скорости реакции [7]. Так С. Liu с соавт. [7] было показано, что реакция кросс-сочетания не протекала, когда в качестве растворителя использовался чистый ДМФ. При изменении объемного соотношения воды и ДМФ от 3:2 до 2:1, выход продукта увеличился от 31 до 81% (катализатор PdCl₂). При соотношении ДМФ:вода = 1:1 был достигнут выход 99%. Однако, при дальнейшем увеличении содержания воды выход резко снизился до следового в чистой воде. Часто также требуется создание инертной атмосферы (азот или аргон), чтобы предотвратить разрушение катализатора в ходе реакции [6].

Традиционно реакция Сузуки проводится с применением палладиевых комплексов, содержащих лиганды на основе соединений фосфора и азота, в качестве катализаторов. Активность и селективность гомогенных катализаторов может быть легко оптимизирована с помощью модификации металлического центра различными органическими лигандами, поэтому большое внимание исследователей привлекает разработка новых лигандов. Однако, большинство таких лигандов дорогостоящи, что существенно ограничивает их применение в промышленности [2, 3]. Кроме того, основным недостатком гомогенных палладиевых катализаторов является трудность их отделения от продуктов реакции для повторного использования (требуется дополнительное привлечение таких методов, как хроматография, кристаллизация или обработка активированным углем) [8].

В случае отсутствия лигандов принято говорить о безлигандных каталитических системах, которые в настоящее время рассматриваются как альтернатива гомогенным катализаторам [2]. Необходимость разработки новых стабильных и легко отделяемых катализаторов реакций кросс-сочетания в тонком органическом синтезе, в первую очередь, связана с существующими ограничениями на содержание в целевых продуктах токсичных каталитических веществ или коллоидных частиц металлов (таблица 1.1), сформировавшихся в процессе реакции [9].

В целом, в реакциях кросс-сочетания палладиевый катализатор служит связующим звеном в реакции между менее реакционноспособными органическими электрофилами (обычно арилгалогениды) и различными нуклеофилами [10].

Таблица 1 – Предельные допустимые концентрации металлов-катализаторов в фармацевтической продукции по нормам, принятым в Европейском Союзе [8]

Металл	Допустимая концентрация, ppm	
	Орально	Парентерально
Pd, Pt, Ir, Rh, Ru, Os	5	0.5
Mo, V, Ni, Cr	10	1.0
Cu, Mn	15	1.5
Zn, Fe	20	2.0

* По данным European Medicine Agency (EMA) – Guidelines on the Specification Limits for Residues of Metal Catalysts and Metal Reagents, 2008

1.2 Безлигандные Pd-содержащие катализаторы реакции Сузуки

В качестве безлигандных катализаторов в реакции Сузуки могут использоваться различные палладий содержащие соли, такие как хлорид и ацетат палладия, а также тетрахлолопалладат натрия, которые в процессе реакции выпадают в осадок в виде металлического палладия и также могут быть отфильтрованы [2, 11 - 17]. В последние несколько лет разработаны многочисленные методы иммобилизации палладия на различные твердые носители, такие как оксиды металлов (в том числе

цеолиты и сепиолитовая глина), полимеры (в том числе и биополимеры), углеродные носители, а также магнитные наночастицы [18].

1.2.1 Палладиевые катализаторы на основе оксидов металлов

Коммерчески доступные катализаторы на основе оксида кремния, модифицированного меркапто и дифенилфосфиновыми комплексами, SiliaCat S-Pd и SiliaCat DPP-Pd были успешно использованы для синтеза биариллов (например, валсартана [19]) реакцией Сузуки. Независимо от типа субстрата были получены высокие выходы (85 – 99%) целевых продуктов, при этом при использовании арилйодида 0.002 мольн% Pd было достаточно для получения выхода продукта 98% за 16 часов. Кроме того, тест горячей фильтрации доказал, что органокремниевая матрица позволила минимизировать вымывание палладия из носителя и использовать катализаторы SiliaCat до 9 раз без потери активности [20], в связи с чем катализатор SiliaCat DPP-Pd был исследован в непрерывных процессах [21].

В работе [22] были исследованы наночастицы палладия диаметром 6 – 12 нм, нанесенные на силикагель, модифицированный ацетилацетоном, в реакции Сузуки между различными арилгалогенидами и фенилбороновой кислотой в воде в присутствии NaHCO_3 в качестве основания. В результате были получены выходы продуктов от 58 до 94% в зависимости от субстрата, при этом катализатор мог использоваться повторно до шести раз без снижения активности [22].

S. Jana с соавт. [23] разработали гетерогенную каталитическую систему Pd(0)/MCM-41 и исследовали ее в реакции Сузуки между замещенными и незамещенными арилгалогенидами и фенилбороновой кислотой в смеси этанола и воды в объемном соотношении 4:1 в присутствии K_2CO_3 при 80 °С. При использовании арилйодидов и арилбромидов в качестве субстратов конверсия составила 65 – 100% в зависимости от типа заместителя в бензольном кольце, тогда как конверсия хлорбензола составила 24%. При этом катализатор оказался стабильным при многократном повторном использовании в реакции между йодбензолом и фенилбороновой кислотой [23].

Наносферы Pd/SiO₂, были приготовлены золь-гель методом с использованием водомасляной микроэмульсии, содержащей комплексы Pd, с последующим

восстановлением в токе водорода при нагревании, в результате которого сформировались кластеры палладия диаметром 2 нм. Полученный катализатор Pd/SiO₂ использовался в реакции Сузуки между различными арилбромидами и фенилбороновой кислотой. В реакции кросс-сочетания бромбензола и фенилбороновой кислоты была получена конверсия бромбензола 100% при использовании данного катализатора с концентрацией Pd 0.01 мольн% относительно количества субстрата. При использовании других арилбромидов конверсия варьировалась от 53 до 100% в зависимости от заместителя [24].

В работе [25] было обнаружено, что каталитическая система (0.2 моль% относительно бромбензола Pd/MgO), полученная *in situ* из Pd(CH₃COO)₂, нанесенного на MgO, очень активна в реакции Сузуки в смеси N,N-диметилацетамида и воды в объемном соотношении 1:1 и в чистой воде при 22 – 50 °C (выход бифенила составил 79 – 95%) и может быть использована повторно как минимум три раза. Тест горячей фильтрации и отравление катализатора тиолами показали, что растворенный палладий, вымытый из Pd/MgO, полностью отвечает за наблюдаемую каталитическую активность. По данным ПЭМ было обнаружено, что наночастицы в катализаторе Pd(0)/MgO (конверсия бромбензола составила 85%) меньше (6 нм), чем в Pd(0)/SiO₂ (9 нм) (конверсия бромбензола 52%). Следовательно, размер наночастиц палладия влияет на активность катализатора в реакции Сузуки, хотя в реакции наиболее активны растворенные формы палладия [26].

F. Amoroso с сотр. [26] обнаружили, что катализатор Pd/CeO₂ может эффективно использоваться в реакции кросс-сочетания Сузуки при температуре 25 °C, на воздухе в смеси этанола и воды. При сочетании различных арилбромидов и арилбороновых кислот выходы биариллов варьировали от 83 до 95%. Фильтрационный тест однозначно показал, что реакция протекает по гомогенному механизму с помощью вымытого Pd(0). Тем не менее, система Pd/CeO₂ может быть использована повторно как минимум десять раз без заметной потери активности [26].

В работе [27] было показано, что Pd/Nb₂O₅ может быть успешно использован в реакции Сузуки при температуре 120 °C в смеси ДМФ и воды (1:1) в присутствии K₂CO₃. За 30 минут реакции была получена конверсия 2-бромбензонитрила более 99% [27]. Палладий, иммобилизованный на оксид железа, полученный из бактерии *Leptothrix ochracea*, содержащей хлорид имидазола, позволил получить биарилы с

выходами 77 – 95% реакцией Сузуки без растворителя и использовался несколько раз без значительной потери каталитической активности [28].

1.2.2 Применение Pd-содержащих катализаторов на основе перовскитов, минералов, металлоорганических оболочек и цеолитов

Х. Ouyang с сотр. [29] использовали в качестве катализаторов для реакции Сузуки перовскиты $\text{BaCe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{3-x}$ ($x = 0.05$ и 0.1). Катализаторы $\text{BaCe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{3-x}$ ($x = 0.05$ и 0.10) оказались очень активными в реакции Сузуки (TOF приблизительно равна 50000), а содержание вымытого палладия в реакционной среде оказался очень низким (<0.05 ppm). Свежеприготовленная и повторно окисленная формы палладия показали одинаково высокую каталитическую активность (за 5 минут реакции была получена конверсия 4-броманизола 100%), тогда как восстановленный водородом катализатор, в котором металлический палладий вытесняется из перовскитовой решетки, был менее активен. Низкий уровень осажденного палладия в конце реакции и способность катализатора к рециклу без снижения активности означает, что происходило переосаждение растворенного палладия [29].

L. Kantam с соавт. [30] синтезировали палладиевый катализатор на основе фторапатита (PdFAP), который был очень активен в реакции Сузуки между арилйодидами и арилбромидами с бороновыми кислотами при комнатной температуре (выход составил более 85%) и арилхлоридами с бороновыми кислотами при $130\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии бромида тетрабутиламмония, чтобы получить биарилы с максимальным выходом 94%. PdFAP был количественно отделен от реакционной смеси простой фильтрацией и использован повторно в реакции между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой. Катализатор показал высокую активность даже после третьего цикла (выход 72%). Фильтрационный тест показал, что палладий не вымылся из катализатора и на всем протяжении реакции связан с носителем. Более того, отсутствие палладия в фильтрате также было подтверждено ICP-AES [30].

M. Mora с коллегами [31] изучили реакцию кросс-сочетания Сузуки между бромбензолом и фенилбороновой кислотой при комнатной температуре в воде, содержащей K_2CO_3 в качестве основания и катализатор Pd(II), нанесенный на Mg/Al гидротальцит. В результате было обнаружено, что для проведения реакции при

комнатной температуре требуется ПАВ, способствующее растворению фенилбороновой кислоты в воде. Додецилсульфат натрия оказался наиболее подходящим для этой цели, и при его использовании была получена максимальная конверсия бромбензола 51%. Кроме того, данные ICP-MS до и после реакции показали, что часть палладия растворяется в процессе реакции, следовательно, каталитический процесс не был полностью гетерогенным; скорее, реакция связана с существенным гомогенным катализом [31].

Большое число исследований посвящено использованию молекулярных сит или цеолитов таких, как А и Y, для создания катализаторов реакции Сузуки [32 - 37]. Так К. Okumura с соавторами [38 - 39] сообщали об успешном проведении реакции Сузуки с использованием катализатора Pd/USY. USY – это один из цеолитов типа FAU, который обладает пустотам в решетке диаметром 1.3 нм, каждая из которых соединена с соседней четырьмя каналами диаметром 0.74 нм. Цеолит USY изготавливается из коммерчески доступного цеолита NaY путем замены ионов натрия на ион аммония с последующей тепловой обработкой с целью деалюминирования.

Катализатор Pd/ USY был протестирован в реакции Сузуки при следующих условиях: инертная атмосфера (азот), температура 110°C, в качестве основания использовался карбонат калия. Было обнаружено, что большую роль оказывает способ обработки катализатора водородом. Конверсия достигала 100% при продолжительности реакции 30 мин в случае, когда водород пропусклся через реакционную смесь непрерывно в ходе реакции. При обработке катализатора водородом перед началом реакции, но не в течение реакции, активность заметно снижалась. В то же время, если подавать водород только во время реакции без предварительной обработки катализатора, то активность даже ниже чем, в предыдущем случае. Если катализатор не обрабатывать водородом ни до реакции, ни во время реакции, то активность падает до нуля.

Кроме того, исследовалось влияние природы прекурсора, и было показано, что из всех прекурсоров наиболее высокая конверсия (64%) достигается в случае тетраамина палладия.

В ходе варьирования природы растворителя выявлено, что наиболее высокая TON (5300000) наблюдается в случае *o*-ксилена. На втором месте по активности – толуол (89000). Авторы [37, 39] связывают данный факт с тем, что в случае *o*-ксилена

Pd находится в атомарном состоянии и имеет наибольшую дисперсию. В толуоле палладий находится в форме микрокластеров, состоящих в основном из трех атомов палладия. В случае остальных катализаторов палладий агрегирует, что приводит к резкому снижению активности. Таким образом, степень дисперсии палладия полностью коррелирует с наблюдаемой каталитической активностью.

В ходе исследования влияния парциального давления водорода было обнаружено, что зависимость активности (TON) от давления водорода проходит через максимум при парциальном давлении водорода равном 6% и остается достаточно высокой в диапазоне от 1% до 30%. Интересным фактом является также то, что активность катализатора в значительной степени зависит способа подачи водорода в реакционную смесь, то есть для успешного протекания реакции водород должен именно барботироваться. Необходимо отметить, что барботирование проводилось не чистым водородом, а смесью газов, состоящей из 6% водорода и 94% аргона, при скорости подачи 30 мл/мин. Кроме того, проводилось сравнение цеолита USY с другими носителями и было показано, что данный цеолит позволяет обеспечить высокую активность даже по сравнению с чистым ацетатом палладия, вероятно, ввиду того, что палладий на всем протяжении реакции остается в высокодиспергированном состоянии [37 - 39].

1.2.3 Углеродные носители для катализаторов реакции Сузуки

В качестве носителей для катализаторов реакции Сузуки могут использоваться различные модификации углерода, такие как активированный уголь, упорядоченный мезопристый углерод, графит и графен, углеродные нанотрубки и наносферы (нанолюковицы и фуллерены) [40].

Z. Shi и X.-F. Bai [41] синтезировали кубические наночастицы палладия, нанесенные на активированный уголь, и протестировали их в реакции Сузуки между различными арилгалогенидами и фенилбороновой кислотой в смеси этанола и воды в присутствии K_2CO_3 . При сочетании 4-йоданизола и йодбензола с фенилбороновой кислотой были получены выходы соответствующих продуктов 99% за 30 минут. При использовании арил бромидов в качестве субстратов выход продуктов также составил 91 – 99%. Однако, применение арилхлоридов привело к снижению выхода продуктов

до 53 – 74%, при этом температура была повышена с 40 до 90°C, а время реакции увеличилось до 10 часов. Тем не менее, катализатор был стабильным при пятикратном повторном использовании [41].

L. Rumi с соавторами [42] использовали Pd(II), нанесенный на оксид графита, в качестве катализатора (Pd(II)/GO) реакции Сузуки между различными арилхлоридами и фенилбороновой кислотой. В результате за 24 часа были получены конверсии арилхлоридов от 8 до 95% при использовании 1 моль% относительно арилгалоганида Pd(II)/GO в смеси N,N-диметилацетамида и воды при 80 °C в присутствии Na₂CO₃ в качестве основания [42].

S. Santra с коллегами [43] синтезировали катализатор методом пиролиза Pd(CH₃COO)₂ в присутствии оксида графита в толуоле (GO-PdNPs), что позволило избежать использования каких-либо восстанавливающих агентов в процессе приготовления системы. Данный катализатор был использован для синтеза телмисартана – действующего вещества в лекарствах, понижающих кровяное давление. Тестирование показало, что система GO-PdNPs очень активна (максимальный выход продукта составил 98 - 99%) и стабильна при многократном повторном использовании [43].

В статье [44] описали синтез наночастицы палладия, нанесенные на нанопластинки оксида графена, который был частично восстановлен с использованием импульсного лазерного облучения. Процесс лазерного облучения привел к формированию несколько дефектных сайтов на поверхности частично восстановленных нанопластинок оксида графена, которые образовали отличную среду для закрепления наночастиц палладия, препятствуя миграции частиц и увеличению взаимодействия между катализатором и носителем. Полученный катализатор оказался очень активным в реакции Сузуки между бромбензолом и фенилбороновой кислотой в смеси этанола и воды (1:1) с использованием K₂CO₃ при комнатной температуре (за 4 часа была получена 100% конверсия бромбензола) [44].

S. Rana с соавторами [45] в качестве носителя для катализатора реакции Сузуки использовали графен, функционализированный аминогруппами. Активность катализатора в реакции кросс-сочетания йодбензола и фенилбороновой кислоты была превосходной (при 100% конверсии выход бифенила составил 98%) и практически не изменялась при шестикратном повторном использовании [45].

A.R. Siamaki с сотр. [46] синтезировали наночастицы палладия, нанесенные на графен (Pd/G), химическим восстановлением палладиевой соли и пластинок оксида графита по действием микроволнового излучения. Катализатор Pd/G показал превосходную активность в реакции Сузуки между бромбензолом и фенилбороновой кислотой (конверсия бромбензола составила 100%), которая связана с высокой дисперсностью и концентрацией наночастиц Pd(0) размером 7-9 нм, нанесенных на графеновые пластинки, достигнутых благодаря используемому методу синтеза катализатора. Кроме того, катализатор легко отделялся от реакционной смеси и мог быть использован до восьми раз с минимальной потерей активности [46].

Углеродные нанотрубки также используют в качестве носителей для катализаторов реакции Сузуки, так как они стабильны при высоких температурах, обладают превосходными электронными свойствами, хорошей химической стабильностью и большой площадью поверхности [47 - 48]. Например, в статье [49] было показано, что наночастицы палладия, нанесенные на углеродные нанотрубки, могут катализировать реакцию Сузуки между различными арилбромидами и арилбороновыми кислотами как в этаноле, так и в воде с выходами продукта от 67 до 99%. При этом катализатор отделялся от реакционной смеси простой фильтрацией и использовался повторно до трех раз [49].

L. Zhou с коллегами [47] использовали наночастицы палладия, нанесенные на углеродные нанотрубки (Pd/CNTs) в качестве катализатора для синтеза тетразамещенных олефинов в сверхкритическом диоксиде углерода. По сравнению с коммерческим Pd/C, Pd/CNTs был более эффективным катализатором реакции дибромзамещенных олефинов с бороновыми кислотами, позволяющим получить соответствующие тетразамещенные олефины с выходами от 19 до 89% [47].

Yang с соавт. [48] обнаружили, что присутствие наночастиц PdO может увеличивать активность палладиевых катализаторов в реакции Сузуки в воде. Гетерогенные катализаторы, состоящие из наночастиц Pd/PdO, нанесенных на многослойные углеродные нанотрубки (CNTs), слабо окисленные многослойные углеродные нанотрубки (WCNTs) и сильно окисленные многослойные углеродные нанотрубки (SCNTs), были синтезированы однореакторным методом газожидкостной поверхностной плазмы с использованием $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсора. Среди этих синтезированных катализаторов Pd/PdO, нанесенный на WCNTs

(Pd/PdO/WCNTs), был более активен в реакции Сузуки (максимальный выход продукта составил 99%) по сравнению с другими образцами, а также по сравнению с обычными Pd-содержащими катализаторами. Так как катализатор практически не растворим в органическом растворителе, продукт был просто экстрагирован этил ацетатом, тогда как катализатор оставался в водной фазе и был использован до десяти раз без значительного снижения активности [48].

1.2.4 Полимер-стабилизированные Pd-содержащие катализаторы

В работе [50] в качестве катализатора реакции Сузуки использовали коммерческий полистирол Ambelite XAD-4, импрегнированный ацетатом палладия и восстановленный боргидридом натрия. Реакцию между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой проводили при микроволновом нагревании в смеси этанола и воды с использованием Na_2CO_3 в качестве основания. В результате за 8 минут был получен выход 4-метоксибифенила 96%. Тест горячей фильтрации показал, что вымывание палладия из катализатора незначительно, и катализатор использовали до пяти раз без снижения активности [50].

T. Borkowski с соавторами [51] показали, что палладий, нанесенный на силоксановый полимер, функционализированный имидазольными группами, эффективно катализирует реакцию Сузуки в экологически чистых растворителях, таких как вода или смесь 2-пропанола и воды. Хорошие результаты были получены при обычном (выход 4-метилбифенила составил 43-100%), а также при микроволновом нагревании (выход 4-метилбифенила 80-100%). Кроме того, катализатор оказался стабильным в течение восьми повторных использований [51].

Катализатор Pd(0), нанесенный на хитозан-g-mTЭГ (метокситриэтиленгликоль)- или mПЭГ (метоксиполиэтиленгликоль), показал превосходную каталитическую активность в реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-бромацетофеноном и фенилбороновой кислотой (выход продукта составил 84 – 95%) без добавления агентов фазового переноса из-за улучшения растворимости органического субстрата в присутствии ПЭГ. Кроме того, катализатор мог быть использован до пяти раз без потери активности [52].

К. Martina с соавторами [53] приготовили поперечно сшитое производное хитозана (CS-Pd) взаимодействием гексаметилендиизоцианата и хитозана в присутствии соли палладия. Активность полученного катализатора CS-Pd(II) была исследована в реакции Сузуки между 4-бромацетофеноном и фенилбороновой кислотой. Максимальный выход бифенила 92% за 1 час был получен в смеси диоксана и воды при 90°C. Однако катализатор оказался нестабильным, и при повторном использовании выход бифенила составил 72% за 18 часов [53].

Глицидил метакрилатный полимер, модифицированный циклогексилдиамином (GMA-CHDA), в форме гелеобразных шариков был инкапсулирован Pd (0) диаметром 4 – 15 нм и использован как катализатор реакции Сузуки 2- и 4-бромтолуола с фенилбороновой кислотой. Было обнаружено, что способ приготовления прекатализатора сильно влияет на его каталитическую активность. Лучшие результаты (выход продукта 100%) были получены, когда GMA-CHDA был сначала обработан гидразином (восстанавливающим агентом для Pd(II)), а затем раствором PdCl₂. После отделения катализатора раствор не обладал каталитической активностью, что было интерпретировано как отсутствие вымывания палладия [54].

Сополимер хлорида 3-(2,3-дигидроксипропил)-1-винилимидазола и стирола был синтезирован и использован как носитель для наночастиц палладия. Катализатор Pd@poly-Sty-co-diOH-Cl был эффективно использован в реакции Сузуки с различными арилйодидами и арилбромидами с 0.05 моль% Pd при 70 °C в смеси этанола и воды. В результате были получены выходы продуктов 81-99% в зависимости от природы субстрата. Кроме того, катализатор мог быть использован несколько раз без значительной потери активности [55].

D. de Luna Martins с соавт. [56] использовали в реакции Сузуки при микроволновом нагревании в этаноле наночастицы палладия со средним диаметром 3-6 нм, стабилизированные поливинилпирролидоном. За 12 минут реакции были получены высокие выходы биариллов: 75-97% при использовании арилйодидов и 43-87% при использовании арилбромидов в качестве субстратов. Продукты могли быть легко отделены осаждением наночастиц и присутствующих в реакционной смеси неорганических компонентов добавлением диэтилового эфира [56].

В работе [57] представлены наночастицы палладия, внедренные в тонкую полимерную пленку, действующие как высокоэффективный и стабильный

катализатор реакции Сузуки. Многослойная тонкая пленка была получена термическим отжигом пленки из поливинилового спирта (PVA), содержащей прекурсор палладия (K_2PdCl_4). Катализатор Pd-PVA был успешно использован в реакции Сузуки между йодбензолом и фенилбороновой кислотой (выход продукта составил 100%). Кроме того, данный катализатор мог быть легко извлечен из реакционной смеси и использован повторно более 30 раз. При этом тонкопленочная структура обеспечивала удобный мониторинг катализатора с помощью спектроскопии и микроскопии между повторами [57].

Наночастицы палладия, нанесенные на кератиновую матрицу, полученную из перьев, эффективно использовались в реакции Сузуки между арилбромидами и фенилбороновой кислотой в водной среде при температуре 75 °C в присутствии K_2CO_3 . Катализатор показал превосходную активность для субстратов с различными функциональными группами (выход продукта составил 76-99%). Кроме того, катализатор мог быть отделен от реакционной смеси простой фильтрацией и использован повторно до семи раз [58].

К.Н. Liew с сотр. [59] иммобилизовали наночастицы палладия на сшитый полистирол, выпускаемый под торговой маркой НуроGel. Активность катализатора была исследована в реакции Сузуки между фенилбороновой кислотой и различными арилгалогенидами в воде при 90 °C. В результате арилбромиды и арилыодиды успешно сочетались с фенилбороновой кислотой, формируя соответствующие биарилы с выходами 83 – 94%. Однако, при использовании менее активных в реакции арилхлоридов выход продукта составил всего лишь 15 – 18%. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой было обнаружено, что в процессе реакции из катализатора вымывается 0.55 ± 0.02 ppm палладия, что составляет 0.25% от массы катализатора. При этом катализатор мог использоваться повторно пять раз без снижения активности [59].

А. Ohtaka с сотрудниками [60] использовали PdO, стабилизированный линейным полистиролом, в качестве катализатора реакции Сузуки между бромбензолом и 4-метилфенилбороновой кислотой в 1.5 М водном растворе КОН. При температуре 80 °C в течение 1 часа был получен выход 4-метилбифенила 99%. Катализатор был использован повторно как минимум десять раз без потери активности, при этом выход 4-метилбифенила через 10 использований также составил

99%. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индукционно связанной плазмой показала, что в процессе реакции палладий не вымывался в раствор, а также, что было достигнуто количественное восстановление палладия. Однако, согласно данным ПЭМ, после использования изменилось распределение наночастиц по размеру, которое вероятно связано с созреванием Оствальда [60].

1.2.5 Магнитоотделяемые Pd-содержащие катализаторы реакции Сузуки

Синтез магнитоотделяемых наночастиц палладия это относительно новое направление в катализе, и на сегодняшний день существует ограниченное число исследований, посвященных катализаторам данного типа [61 - 63].

Z. Yinghuai с соавторами [64] показали, что наночастицы палладия, нанесенные на магнитные наночастицы, были эффективными катализаторами реакции кросс-сочетания Сузуки. Так, в реакции кросс-сочетания бромбензола и фенилбороновой кислоты в воде в присутствии карбоната калия был получен выход бифенила 83%. При этом катализатор легко отделялся магнитом и мог использоваться повторно до 3 раз без снижения активности [64].

D. Rosario-Amorin с соавт. [65] синтезировали металлоденрон, функционалированный дициклогексилдифосфиновым палладиевым комплексом, который был закреплен на суперпарамагнитных наночастицах оксида железа (III). Данный катализатор оказался очень активен в реакции Сузуки между различными арилйодидами или арилбромидами и фенилбороновой кислотой (конверсия арилгалогенидов варьировалась от 79 до 100%). Также было показано, что катализатор легко отделить и использовать повторно, по меньшей мере, 25 раз без значительной потери активности, при этом 0.36% Pd (14 ppm) было обнаружено в продукте реакции [65].

K.K. Senapati с коллегами [66] синтезировали наночастицы палладия, нанесенные на магнитные наночастицы феррита кобальта. Полученный катализатор был исследован в реакции Сузуки между йодбензолом и фенилбороновой кислотой. В результате максимальный выход бифенила 81% был получен за 12 часов в кипящем этаноле в присутствии Na_2CO_3 . При этом катализатор оказался стабильным при четырехкратном повторном использовании [66].

Суперпарамагнитный катализатор был успешно синтезирован путем иммобилизации наночастиц палладия в пористую сеть мезопористого носителя NiFe_2O_4 (Pd/NF300) и использован в реакции Сузуки. Катализатор Pd/NF300 был активен в реакции Сузуки между бромбензолом и фенилбороновой кислотой даже при очень низком количестве палладия (при использовании 0.08 моль% Pd относительно бромбензола за 12 часов был получен выход бифенила 97%). Кроме того, катализатор был отделен магнитом и использован повторно пять раз. Высокая активность данного композита могла быть связана с синергетическим эффектом, возникающим между хорошо диспергированным Pd (0) и мезопористой структурой магнитного носителя [67].

1.3 Возможность использования золота в реакции кросс-сочетания Сузуки

Au-содержащие катализаторы активно используются в различных химических реакциях, таких как селективное окисление, селективное гидрирование, реакции сочетания C-C и присоединение сложных C-C связей [68 - 69]. Принимая во внимание, что Au(I) является изоэлектронным по отношению к Pd(0), наночастицы золота могут также катализировать реакцию Сузуки [70].

A. Sogma с соавторами [71] исследовали трехядерные трифенилфосфиновые комплексы Au(I) с [N,N,O]-тридентатными несимметричными основаниями Шиффа в реакции кросс-сочетания Сузуки йодбензола с серией арилбороновых кислот. В результате была получена конверсия субстратов от 40 до 85% и селективность по целевому продукту от 86 до 100%. Важно отметить, что при использовании комплексов Au(III) в некоторых реакциях, наблюдалось только гомосочетание бороновых кислот. Для сравнения были приготовлены и протестированы в тех же условиях реакции комплексы Pd(II) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Результаты показали, что активность и селективность комплексов Au(I) и Pd(II) аналогична, хотя $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ систематически был более активен [71].

J. Han с соавторами [72] исследовали наночастицы золота, стабилизированные поли-(2-аминотиофенолом) (ПАТФ) в реакции кросс-сочетания фенилбороновой кислоты и хлорбензола в воде. При концентрации катализатора 0.05 моль% был получен выход бифенила 87% за 4 часа. При этом гомосочетание фенилбороновой

кислоты исключается, так как бифенил не был обнаружен при проведении реакции без хлорбензола. Также было обнаружено, что катализатор может быть отделен от реакционной смеси простой фильтрацией и использован повторно до шести раз без снижения активности (за шесть циклов выход бифенила снизился на 3%). Было найдено, что размер наночастиц золота и количество ПАТФ стабилизатора влияют на активность катализатора в кросс-сочетании фенилбороновой кислоты и хлорбензола. Когда размер наночастиц золота увеличился с 1.0 нм до 2.0 и 5.0 нм изменением молярного соотношения HAuCl_4 и 2-аминотиофенола, выход снизился с 87% до 76% и 10% соответственно. С другой стороны, когда размер наночастиц остался 1.0 нм, но увеличилось количество стабилизатора, выход продукта стал следовой. Влияние количества полимера на активность золота может быть связано с тем фактом, что ПАТФ полимер может действовать как ингибитор [72].

Влияние размера наночастиц золота, нанесенных на графен, было исследовано Y. Li с соавторами [70]. Когда массовая доля золота была 8%, средний диаметр наночастиц составил 2-3 нм с относительно узким распределением по размеру, тогда как средний диаметр наночастиц Au увеличился до приблизительно 7.5 нм, когда массовая доля Au была 21%. Активность обоих образцов была исследована в реакции Сузуки между йодбензолом и фенилбороновой кислотой в воде при температуре 100 °C в присутствии NaOH в качестве основания. Результаты экспериментов показали, что наночастицы золота размером 7.5 нм менее активны по сравнению с наночастицами размером 3 нм (за 4 часа конверсия йодбензола составила 59.8 и 76.5% соответственно). Увеличение каталитической активности маленьких наночастиц, осажденных на графен, может быть связано с более активными сайтами на их поверхностях [70].

В золото-графеновом нанокompозите существует сильное взаимодействие между золотом и графеном из-за переноса электронов из графена на наночастицы золота, который увеличивает локальную область концентрации электронов. Это обеспечивает относительно высокую концентрацию реагирующих молекул, которые расположены близко к наночастицам золота на графеновых поверхностях, приводя к высокоэффективному контакту между ними, и из-за чего золото-графеновый нанокompозит показывает хорошую каталитическую активность [73].

P. Mondal с соавторами [73] исследовали активность наночастиц золота, осажденных на графен, в реакции Сузуки в экологически благоприятной водной среде при 70 °С с использованием K_2CO_3 в качестве основания. Сочетание фенилбороновой кислоты с серией различных йодированных или бромированных ароматических соединений дало соответствующие продукты с хорошими выходами (89 – 99%) при этом каталитическая активность незначительно зависела от заместителей в ароматическом кольце галидов. Кроме того, было обнаружено, что каталитическая активность Au-графенового нанокompозита лучше, чем коммерческого ацетата палладия. Также было показано, что в процессе реакции золото не вымывается из носителя и что катализатор сохраняет свою активность на протяжении пяти повторных использований в реакции Сузуки [73].

D.K. Dumbre с соавторами [74] исследовали активность наночастиц золота, нанесенных на оксиды щелочноземельных, переходных, редкоземельных металлов, а также оксиды металлов IIIA группы и оксиды актиноидов. Результаты реакции Сузуки между йодбензолом и фенилбороновой кислотой показали, что кислотно-основные свойства оксидов повлияли на активность нанесенного золота. Например, при использовании оксидов щелочноземельных металлов (MgO, CaO, BaO и SrO) в качестве носителя были получены выходы продуктов 88 – 93%, что согласуется с тем фактом, что для реакции Сузуки требуется сильнощелочная среда. Низкая активность Au/Al₂O₃, Au/Ga₂O₃ и Au/In₂O₃, а также золота, нанесенного на оксиды переходных металлов (выход продукта 15 – 40%), была ожидаема, так как эти оксиды имеют кислотные свойства. Редкоземельные оксиды не являются ни сильнокислотными, ни сильнощелочными, поэтому нанесенные на них наночастицы золота обладают промежуточной активностью (был получен выход бифенила 40 – 60%). Так как содержание золота во всех катализаторах варьировалось от 3 – 8%, нельзя абсолютно сравнить все катализаторы. Однако, даже при содержании золота 0.9 – 1.0% катализаторы Au/MgO и Au/CaO показали высокую активность в реакции сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты (выход 4-метоксибифенила составил 92 и 91% соответственно).

Катализатор Au/MgO показал превосходную стабильность в реакции без значительного снижения его активности после пяти повторных использований (выход бифенила составил $92 \pm 1.5\%$). Также было обнаружено, что с повышением

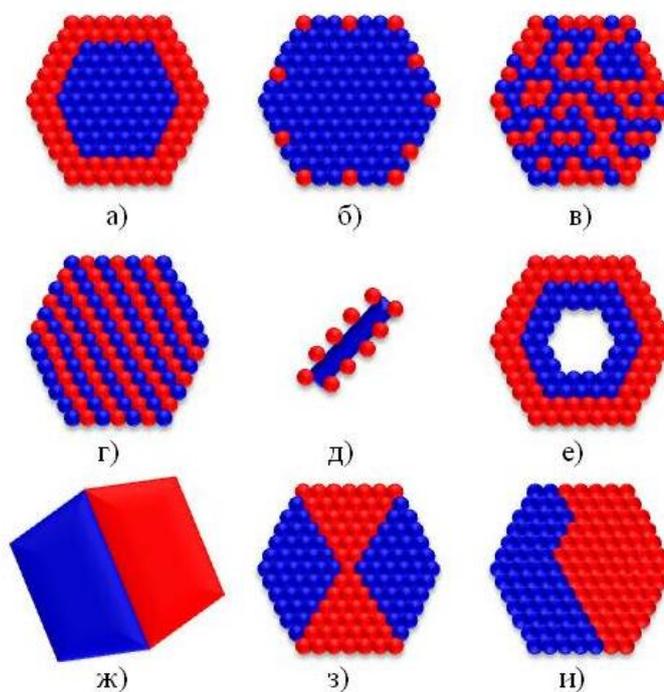
температуры прокаливания Au/MgO с 400 °С до 900 °С выход бифенила снизился с 93 до 35%. Это связано с тем, что при более высокой температуре прокаливания образуются более крупные частицы золота (9.6 нм при 400 °С и 39.5 нм при 900 °С). При варьировании оснований и растворителей самый высокий выход бифенила (93%) был получен в комбинации K₂CO₃ и диметилформамида. В случае других комбинаций основание – растворитель выход продукта варьировался от 0 до 40%. Наблюдаемое влияние растворителя и основания на формирование продукта может быть связано с конкурирующей адсорбцией растворителя и реагентов, а также с деактивацией катализатора, возникающей вследствие взаимодействия основания с активными сайтами катализатора [74].

D. Shah с соавторами [75] установил каталитическую активность осажденных на Амберлит XAD-4 наночастиц золота в реакции кросс-сочетания Сузуки арилгалогенидов и фенилбороновых кислот. В качестве модельной реакции использовали сочетание Сузуки между 4-йоданизолом и фенилбороновой кислотой в смеси этанол/вода в аэробных условиях при микроволновом нагревании, и 100% конверсия 4-йоданизола была получена за 12 мин при использовании 200 мг полистирола. Также реакция Сузуки была выполнена с другими замещенными йодбензолами, содержащими либо электроноакцепторные либо электронодонорные группы. Во всех случаях выход продукта 75 – 85% был получен за 12 минут. Бромбензол и хлорбензол также использовали для сочетания с фенилбороновой кислотой. Однако, их активность была гораздо ниже по сравнению с йодбензолом (выход продукта с бромбензолом составил 45%, а с хлорбензолом – следовые количества за 20 минут реакции). Результаты исследования стабильности катализатора показали, что катализатор можно отделять от реакционной смеси простой фильтрацией и использовать повторно до 5 раз без снижения активности (незначительное снижение активности наблюдается на 5 цикле реакции). Тест горячей фильтрации показал, что в процессе реакции золото не вымывается из носителя, так как после удаления катализатора реакция не идет, следовательно, реакция протекает по гетерогенному механизму [75].

Кроме монометаллического золота в реакции Сузуки также могут использоваться биметаллические (Au-Pd) каталитические системы. Так как биметаллические наночастицы состоят из двух различных металлов, распределение

атомов влияет на их строение, от которого в свою очередь зависят каталитические свойства наночастиц. Несмотря на то, что в контролируемом синтезе наночастиц с определенным составом, структурой, размером и морфологией был сделан значительный прогресс, для получения биметаллических наночастиц требуется более тщательный контроль над стадиями роста и нуклеации [76].

В процессе синтеза могут образовываться биметаллические наночастицы с различными структурами, такими как ядро-оболочка, декорированная или корона-украшение (в англоязычной литературе носит название «crown-jewel structure»), смешанный или упорядоченный сплав, гибридная, полая, гетероструктура, кластер в кластере и субкластеры (рисунок 1.1) [76 - 81].



а – ядро-оболочка, б – декорированная структура, в – смешанный сплав, г – упорядоченный сплав, д – гибридная структура, е – полая структура, ж – гетероструктура, з – кластер в кластере, и – субкластер

Рисунок 1.1 - Биметаллические наночастицы с различным строением:

Структура биметаллических наночастиц зависит от условий приготовления, способности к смешиванию и кинетических закономерностей восстановления ионов

металлов. В основном биметаллические наночастицы могут быть получены одновременным или последовательным восстановлением ионов благородных металлов в воде или органическом растворителе. Однако, процесс восстановления может быть опосредован либо химическими восстанавливающими агентами, либо электронами, образовавшимися с помощью УФ (фотохимическое восстановление) или γ -излучением (радиолиз). Химическое восстановление ионов металлов и формирование биметаллических наночастиц может также проходить в микроэмульсионной системе с использованием капель дисперсной фазы в качестве нанореакторов. Кроме того, в последние годы биосинтез биметаллических наночастиц получил повышенное внимание из-за растущих требований к развитию экологически чистых технологий приготовления наноматериалов [81]. Например, G. Zhan с коллегами [82] разработали методику синтеза биметаллических Au-Pd наночастиц, основанную на одновременном биовосстановлении прекурсоров Au(III) и Pd(II) водным экстрактом листьев *Cacumen platycladi*. При этом было выяснено, что группы C-O и C=O, присутствующие в растительном экстракте, играют важную роль в стабилизации наночастиц, а также, что не требуется дополнительных реагентов для их восстановления [82].

M. Nasrollahzadeh с соавторами [83] синтезировали биметаллические Au/Pd наночастицы с использованием экстракта из корня растения *Euphorbia condylocarpa M. bieb* в качестве восстанавливающего и стабилизирующего агента. Каталитическая активность синтезированных биметаллических частиц была изучена в реакции Сузуки между различными арильодидами и фенилбороновой кислотой в воде. В оптимальных условиях реакции (температура 80 °C, основание K_2CO_3) электронно-нейтральные, обогащенные электронами и неэлектроносные арильодиды хорошо реагировали с фенилбороновой кислотой с образованием соответствующих продуктов с выходами от 89 до 91% [83].

Кроме растений в биосинтезе наночастиц также могут использоваться и бактерии. Так T.S.A. Neugebaert с коллегами [84] методом биоредуктивного осаждения синтезировали моно- (Pd) и биметаллические (Au/Pd) катализаторы с использованием бактерии *Shewanella oneidensis*. Для определения активности полученных систем была проведена реакция Сузуки между различными арилгалогенидами и фенилбороновыми кислотами в смеси этанола и воды в

соотношении 2:1 при 70 °С и с использованием K_2CO_3 в качестве основания. Результаты тестирования показали, что, независимо от типа субстрата, при использовании биметаллического образца скорость реакции значительно выше, чем с монометаллическим (за 24 часа достигается 100% конверсия субстрата) [84].

М. Nasrollahzadeh с коллегами [85] сообщили о двухэтапном синтезе биметаллических частиц Au/Pd путем дугового разряда золота в дистиллированной воде и осаждения палладия с помощью простого процесса выпаривания. Полученные наночастицы были протестированы в реакции кросс-сочетания Сузуки в следующих условиях: инертная атмосфера, оптимальное основание K_2CO_3 , температура 80 °С, смесь этанола и воды в соотношении 2:1 в качестве растворителя. В качестве субстратов были использованы различные арилйодиды и арилбороновые кислоты, содержащие электронодонорные и электроноакцепторные группы. Во всех случаях были получены целевые продукты реакции с выходами от 86 до 91%. Стабильность наночастиц Au/Pd также была исследована в реакции между фенилбороновой кислотой и йодбензолом, и было обнаружено, что после четырех повторных использований выход продукта снизился с 88 до 82% [85].

При использовании биметаллических катализаторов, также как и в случае с монометаллическими системами, важную роль играет выбор носителя. Так, например, M.G. Speziali с соавторами [86] исследовали и сравнили активность катализаторов Pd и Au-Pd/SiO₂, а также Pd и Au-Pd/MCM-41 в реакции Сузуки в воздушной атмосфере в воде с использованием КОН в качестве основания при 80 °С. В результате было обнаружено, что при использовании катализаторов, нанесенных на MCM-41, были получены более высокие выходы продуктов (для монометаллических катализаторов выход составил 70 – 99%, для биметаллических – 79 – 99%) по сравнению с образцами на SiO₂ (при использовании Pd/SiO₂ был получен выход 48 – 96%, а для Au-Pd/SiO₂ – 59 – 99%). Более высокая активность катализаторов, нанесенных на MCM-41, вероятно, была связана с большей площадью поверхности и пористостью, которые могли улучшать распределение металлов и увеличивать доступность органических субстратов к металлическим центрам. Кроме того, для обоих носителей было отмечено благоприятное влияние золота на каталитическую активность палладия, которое связано с изменениями в электронной структуре

каталитически активных металлов, с формированием наночастиц золота меньше 10 нм и со структурными изменениями в катализаторе после добавления золота [86].

Группа Zh. Zheng [87] исследовала сплав Pd/Au, стабилизированный ПАМАМ дендримером (полиамидамином) четвертой генерации, внедренным в SBA-15, в реакции кросс-сочетания Сузуки, проводимой под микроволновым излучением. Результаты тестирования показали, что при одинаковом содержании металла Pd/Au наночастицы показали более высокую активность, чем наночастицы Pd. В зависимости от субстрата выход продукта составил 58 – 92% при использовании биметаллического катализатора, тогда как монометаллические наночастицы палладия позволили получить выход от 13 до 33% с теми же веществами. Биметаллические наночастицы также могли катализировать сочетание между арил хлоридом и арилбороновой кислотой с относительно высокими выходами (43 – 55%). По мнению авторов, более высокая активность сплава Pd/Au по сравнению с монометаллическим Pd катализатором может быть связана с тем, что Au(III), присутствующее в дендримере до восстановления, снижает комплексообразование между Pd(II) и внутренними аминогруппами или другими группами. Это приводит к полному восстановлению Pd(II) до Pd(0), так как Pd(0) является активной формой в реакции кросс-сочетания Сузуки [87].

L. Tan с коллегами [88] синтезировали два вида биметаллических наночастиц: сплав с различным соотношением золота и палладия (3:1 (Au_3Pd_1), 1:1 (Au_1Pd_1) и 1:3 (Au_1Pd_3)) и наночастицы со структурой ядро-оболочка. В качестве носителя использовали SiO_2 . В оптимальных условиях реакции (растворитель – этанол, основание K_2CO_3 , температура 80 °C) были получены максимальная конверсия йодбензола и выход бифенила 99% в течение 30 минут при использовании сплава $\text{Au}_3\text{Pd}_1@ \text{SiO}_2$. Результаты тестирования всех полученных образцов показали, что конверсия и йодбензола, и бромбензола, а также выход бифенила изменяются от наибольших к наименьшим в следующей последовательности: сплав $\text{Au}_3\text{Pd}_1 > \text{Au}_1\text{Pd}_1 > \text{Au}_1\text{Pd}_3 > \text{ядро-оболочка Au-Pd} > \text{Pd} > \text{Au}$. Селективность, определяемая как отношение выхода к конверсии, также следует той же тенденции. Вероятно, высокая активность образца $\text{Au}_3\text{Pd}_1@ \text{SiO}_2$ связана с правильно изолированными атомами палладия или маленькими группами на золоте, которые благоприятны для реакции кросс-сочетания Сузуки [88].

В последнее время много внимания уделяется наночастицам со структурой ядро-оболочка благодаря их интересным свойствам и широкому спектру применений в области катализа [89]. Чтобы установить связь между количеством Pd и биметаллической структурой ядро-оболочка, были смоделированы наночастицы с диаметром Au ядра 4 нм и варьируемой палладиевой оболочкой. В результате было обнаружено, что полнота покрытия золотого ядра наночастицами палладия зависит от процентного содержания палладия (рисунок 1.2) [90].

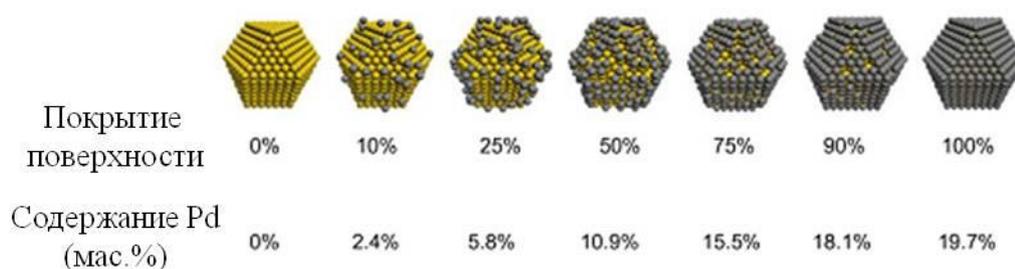


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение Pd/Au биметаллических частиц с диаметром ядра 4 нм и варьируемым покрытием поверхности от 0 до 100% в зависимости от содержания палладия

При этом было показано, что при использовании наночастиц со структурой ядро-оболочка в реакции Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой в воде при комнатной температуре в присутствии K_2CO_3 активность катализатора зависит от количества монослоев палладия в оболочке. Оптимальная скорость превращения 4-броманизола (максимальная конверсия составила 95%) наблюдалась с количеством монослоев от 2 до 5 [91].

С.-W. Yang с соавторами [92] использовали октаэдральные нанокристаллы золота размером 50 нм в качестве ядер для синтеза Au-Pd наночастиц со структурой ядро-оболочка. При использовании различных объемов нанокристаллов золота, были получены Au-Pd наночастицы октаэдральной, усеченной октаэдральной, кубоктаэдральной, усеченной кубической и вогнутой кубической форм. Результаты исследования полученных частиц в кросс-сочетании Сузуки показали, что вогнутые кубические и октаэдральные наночастицы были очень активны в реакции между йодбензолом и фенилбороновой кислотой (был получен выход бифенила 89 - 91% за

30 минут при использовании вогнутых частиц и 84 – 85% за 1 час со структурами октаэдральной формы). Высокая каталитическая активность связана с наличием в наночастицах многочисленных граней с высоким коэффициентом преломления. Чтобы расширить масштабы использования вогнутых кубических нанокристаллов, была проведена реакция Сузуки между различными арилйодидами и арилбороновыми кислотами, содержащими электронодонорные и электроноакцепторные заместители. В результате были получены выходы продуктов 89 – 92% за 1 час реакции, показывая, что вогнутые кубические нанокристаллы являются универсальными катализаторами со способностью синтезировать биоактивные соединения [92].

F. Wang с коллегами [93] показали гетероэпитаксиальный рост палладиевых нанооболочек на тетрагексаэдральных (ТНН) и триоктаэдрических (ТОН) нанокристаллах золота с высоким коэффициентом преломления на гранях. Полученные нанокристаллы были протестированы в реакции Сузуки между йодбензолом и фенилбороновой кислотой в смеси этанола и воды при температуре 85 °С в присутствии K_2CO_3 в качестве основания. В результате было обнаружено, что активность Pd нанооболочек с высоким коэффициентом преломления на гранях в 3 – 7 раз выше (выход бифенила 94 – 96%), чем нанокубов Pd, которые заключены в грани {100} с низким коэффициентом преломления (выход бифенила составил 57%). Более высокая каталитическая активность Pd нанооболочек связана с присутствием большого числа атомов палладия на гранях с высоким коэффициентом преломления. Атомы Pd на гранях, более координационно ненасыщенные, чем атомы на плоских террасах, более эффективны при каталитическом разрушении связей C-I в реакции сочетания Сузуки [93].

P. Venkatesan с соавторами [94] синтезировали Au-Pd наночастицы со структурой ядро-оболочка в присутствии катионоактивного ПАВ (бромиды цетилтриметиламмония). Биметаллические наночастицы были восстановлены химическим способом с использованием боргидрида натрия ($NaBH_4$). Для исследования активности полученных частиц, была выполнена реакция Сузуки между йодбензолом и фенилбороновой кислотой в смеси ДМФ и воды (3:1) при 100 °С в присутствии ацетата натрия в качестве основания. В результате был получен более высокий выход бифенила (98%) по сравнению с монометаллическими наночастицами палладия (88%). Реакция, проводимая без катализатора, дала выход продукта 36%.

Вероятно, что высокая каталитическая активность биметаллических наночастиц связана с последовательным электронным эффектом между элементами в частице [94].

J. Han с коллегами [95] синтезировали цветоподобные биметаллические Au-Pd наночастицы со структурой ядро-оболочка методом совместного восстановления солей Pd и Au раствором цитрата натрия. Каталитическая активность частиц была исследована в реакции Сузуки между йодбензолом и фенилбороновой кислотой в воде при 80 °С в присутствии Na₂CO₃. В результате, при использовании цветоподобных Au-Pd наночастиц был получен выход продукта более 98%. По мнению авторов, высокая активность исследуемых наночастиц связана с наличием уникальной электронной структуры и большей площадью поверхности палладиевой оболочки [95].

При использовании биметаллических (Au-Pd) катализаторов в реакции Сузуки было обнаружено, что каталитическую активность можно повысить, действуя на реакцию смесь излучением в УФ, видимой и ближней ИК области спектра, что обусловлено возникновением локального поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР). В этом случае предполагается, что плазмонно-возбужденный электрон переносится через поверхность контакта Au и Pd, что приводит к скоплению «горячих» электронов на Pd и ускорению палладий-катализируемых реакций. Например, S. Zhang с коллегами [96] успешно использовали Au-Pd наночастицы, нанесенные на пористые наностержни CeO₂, в качестве катализатора в реакции между арилхлоридами и арилбороновыми кислотами на свету и получили максимальный выход продукта 89.6% [96].

M. Wen с соавторами [97] использовали гибридный катализатор Pd-Au/SiO₂ в реакции Сузуки между йодбензолом и фенилбороновой кислотой. В результате катализатор Pd-Au/SiO₂ оказался более активен, чем Pd/SiO₂ реакции, проводимой в видимой области спектра (был получен выход продукта 78% с Pd-Au/SiO₂ и 10% с Pd/SiO₂). Важно отметить, что при облучении светом активность катализатора Pd-Au/SiO₂ была почти в два раза выше, чем в темноте и при нагревании, что может быть связано с влиянием ЛППР. По мнению авторов, возможная причина значительного улучшения активности при облучении светом может быть связана с синергетическим эффектом, возникающим между наночастицами Pd и Au наностержнями. После

абсорбции видимого света наностержнем золота на поверхности формируется активный проводимый электрон. С одной стороны, энергетический электрон переносится на Pd наночастицу из-за разности зарядов, существующей в резкой атомной границе между Au наностержнями и Pd наночастицами. Окислительное присоединение, которое является лимитирующей стадией реакции Сузуки, может быть ускорено активированными частицами палладия, приводя к увеличению внутренней каталитической активности Pd-катализируемой реакции. С другой стороны, энергетические электроны выбрасывают энергию в окружающую среду, приводя к увеличению температуры, которое показывает эффективное превращение солнечного света в термальную энергию через процессы фототермального нагрева, достигаемые эффектом ЛППР Au наностержней и наночастиц Pd [97].

F. Wang с сотр. [98] также исследовали поведение гибридных Au-Pd наноструктур под действием излучения в видимой и ближней ИК области. При освещении лазером с длиной волны 809 нм выход продукта в реакции Сузуки между бромбензолом и *m*-толилбороновой кислотой составил 99%, что в два раза выше, чем при проведении реакции при термическом нагреве при температуре 85 °С. Более того, при использовании наноструктур Au-TiO_x-Pd, в которых TiO_x оболочка толщиной 25 нм использовалась для предотвращения фотокаталитического процесса, при облучении лазером выход продукта был в два раза меньше, чем для Au-Pd [98].

В работе [99] было обнаружено, что сплав Au/Pd в молярном соотношении Au:Pd = 1:1.86, нанесенный на ZrO₂, может катализировать реакцию Сузуки между арилйодидами и арилбороновыми кислотами при температуре 37 °С в присутствии K₂CO₃ в смеси ДМФ и воды. Результаты показали, что при проведении реакции на свету выход продукта увеличивается в 2 – 3 раза, по сравнению с опытами в темноте [99]. Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния молярного соотношения Au и Pd в сплаве. Сплавы с различным молярным соотношением Au:Pd (1:1.62, 1:5.14, 1:0.33 и 1:0.99) были протестированы в реакции Сузуки между 3-йодтолуолом и фенилбороновой кислотой при 30 °С в темноте и при облучении видимым светом. Наибольший выход целевого продукта (96%) был получен при использовании сплава с молярным соотношением Au:Pd = 1:1.62 в качестве катализатора. При этом при применении монометаллических Au и Pd образцов выходы продукта составили 2% и 26% соответственно, означая, что палладий

является необходимым активным компонентом катализатора реакции Сузуки. Вероятно, что такая высокая активность сплава с соотношением 1:1.62 связана с тем, что число электронов из золота и палладия в сплаве приблизительно одинаково, что обеспечивает более сильное взаимодействие реагентов и наночастиц металла, ускоряя фотокаталитическую реакцию [100].

Группа D. Han [101] исследовала возможный механизм реакции Сузуки между йодбензолом и фенолбороновой кислотой, катализируемой Au-Pd/TiO₂ и проводимой под действием излучения в видимой области спектра, в присутствии электроно-улавливающего агента и поглотителя. 5,5-диметил-1-пирролиновый N-оксид (DMPO) был выбран в качестве электроно-улавливающего агента для захвата электронов из палладия, который может активироваться йодбензолом. При добавлении одного, двух, трех, четырех и пяти эквивалентов DMPO выход 4-метилбифенила снизился с 94% до 71%, 44%, 21%, 9% и 1% соответственно, показывая, что реакция не может протекать без переноса электронов. При этом возможно, что арилбороновые кислоты, адсорбирующиеся на основных сайтах TiO₂ через электростатические взаимодействия, могут окисляться с расщеплением связей C-B. На основе полученных данных был предположен фотокаталитический механизм реакции кросс-сочетания Сузуки, проводимой с использованием Au-Pd/TiO₂. При облучении катализатора светом в видимой области спектра горячие электроны, образующиеся из золота (из-за его сильного ЛППР эффекта) быстро переносились между Au и Pd, что увеличивало электронную плотность палладия, а также делало золото положительно заряженным. Постоянное потребление электронов Pd способствовало окислительному присоединению арилгалогенидов с образованием активных радикальных лигандов ArPd(II)X. При этом положительно заряженное золото получало электроны для восстановления до Au(0). Когда окисленные арилбороновые кислоты переносились к активированным арилгалогенидам, реакция кросс-сочетания заканчивалась этапом восстановительного элиминирования [101].

1.4 Механизм реакции Сузуки

Общепринятый механизм реакции сочетания Сузуки (рисунок 1.3) включает окислительное присоединение арилгалогенида к активным частицам Pd (0), за которым следует перенос арильной группы из бороновой кислоты к центру Pd(II) (трансметаллирование) [102]. При присоединении палладиевого катализатора к арилгалогениду формируется органопалладиевый комплекс (рисунок 1.3), который изначально находится в цис-конформации, но в последствии изомеризуется в транс-конформацию [103].

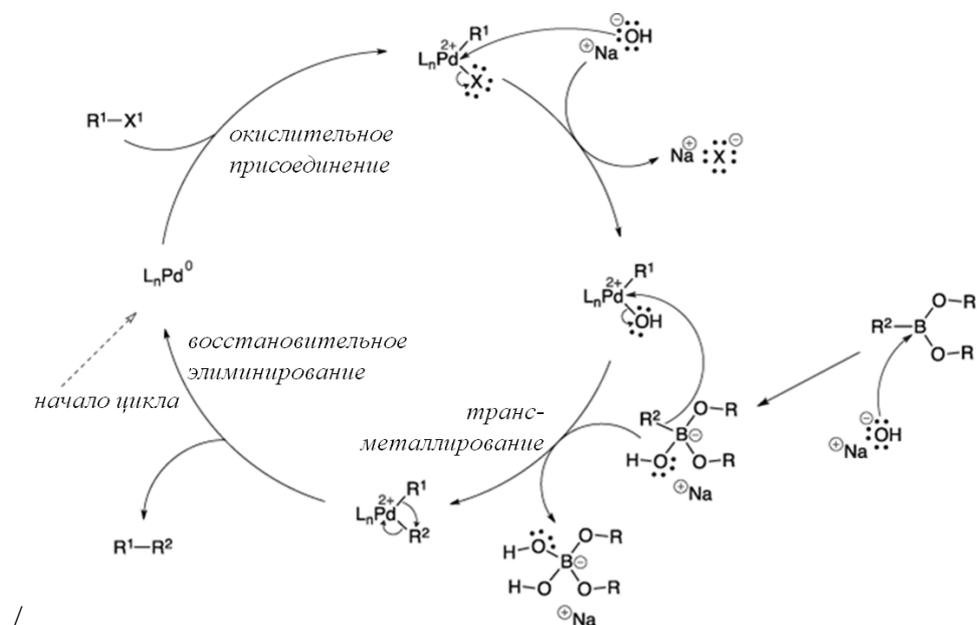


Рисунок 1.3 – Общепринятый каталитический цикл реакции Сузуки

Основание необходимо для образования квартеренизированных борных частиц, чтобы увеличить нуклеофильность арильных групп на боре; предпосылка к этапу трансметаллирования. Предполагается, что в водных щелочных растворах трансметаллирование протекает через взаимодействие гидроксоборного аниона $R^2B(OH)_3$ с продуктом окислительного присоединения $[PdX(R^1)(L)_2]$ [102].

Восстановительное элиминирование – это завершающий этап каталитического цикла, который дает целевой продукт, а также регенерирует палладиевый катализатор таким образом, что он снова может участвовать в каталитическом цикле [103].

Согласно работе [104] трансметаллирование может происходить двумя способами: обработка органометаллического соединения основанием для формирования нуклеофильных боронатов, за которой следует атака на палладий-галидный комплекс (рисунок 1.4, путь А) или конверсия галида палладия в нуклеофильный палладиевый гидроксокомплекс, который последовательно реагирует с нейтральным органометаллическим соединением (рисунок 1.4, путь В) [104].

Этап окислительного присоединения в основном, рассматривают как этап, определяющий скорость. Однако, некоторые авторы считают лимитирующей стадией трансметаллирование [102].

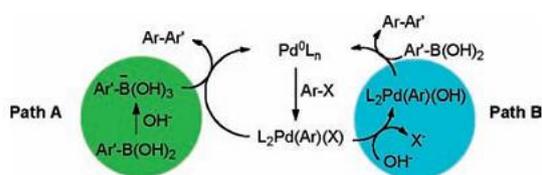


Рисунок 1.4 – Возможные пути стадии трансметаллирования [105]

Стандартные процедуры, которые используются для определения лимитирующего этапа химической реакции, основанные на определении частного порядка реакции с соответствующими реагентами, могут давать ошибочные данные для каталитических процессов. Это связано с активным формированием катализатора и происходящими процессами деактивации, которые могут привести к различной концентрации катализатора и таким образом могут повлиять на видимые значения частичных порядков реакции в сложных процессах. В этом случае оптимальными способами являются те, результаты которых не зависят от концентрации активного катализатора. Тогда метод конкурирующих реакций может быть целесообразным, так как относительная реакционная способность субстратов, конкурирующих за катализатор, не зависит от концентрации катализатора [105].

А. Ф. Schmidt с соавторами [105] предложили метод, который позволил определить быстрые и медленные этапы каталитического цикла, независимо от стадий превращения катализатора (формирование, деактивация и регенерация) и независимо от влияния этих процессов на скорость каталитической реакции.

Основное отличие этого метода от обычного метода конкурирующих реакций в том, что были проанализированы интегральные кривые потребления конкурирующих субстратов или интегральные кривые накопления соответствующих продуктов, но не начальная реактивность этих субстратов. В самой простой схеме реакции для двух конкурирующих субстратов (S_1 и S_2) и общего реагента (R) (рисунок 1.5) возможны два совершенно противоположных варианта распределения катализатора между промежуточными соединениями в процессе реакции.

В варианте 1, большая часть катализатора находится в промежуточных соединениях XS_1 и XS_2 . Это будет происходить в случае, если этапы А и Б быстрые и необратимые, или наоборот быстрые и обратимые с соответствующим сдвигом квазиравновесия в сторону промежуточных соединений XS_1 и XS_2 .

В варианте 2 большая часть катализатора находится в промежуточном соединении $X_{общее}$. Это будет происходить в том случае, если этапы А и Б являются медленными и необратимыми или, наоборот, быстрыми и обратимыми с квазиравновесием, сдвинутым в сторону промежуточного соединения $X_{общее}$.

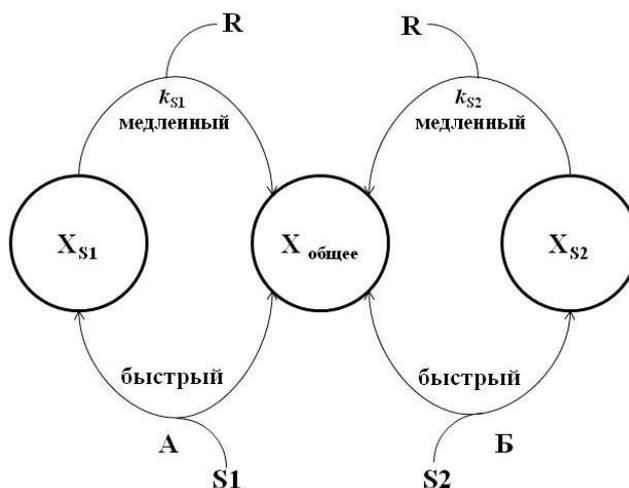


Рисунок 1.5 – Схема реакции для двух конкурирующих субстратов

Было показано, что независимо от того, будут ли первые этапы каталитических циклов (А и Б) обратимыми или необратимыми, скорость конверсии субстрата в варианте 1, в котором промежуточные соединения XS_1 и XS_2 являются доминантными, описана следующей формулой:

$$r_{S1}^{comp} = \frac{L \frac{[S1]}{[S2]} k_{S1} k_{S2} [R] [Cat]_{\Sigma}}{L \frac{[S1]}{[S2]} k_{S2} + k_{S1}}, \quad (1)$$

$$r_{S2}^{comp} = \frac{k_{S1} k_{S2} [R] [Cat]_{\Sigma}}{L \frac{[S1]}{[S2]} k_{S2} + k_{S1}}$$

где параметр L – это соотношение констант скорости или равновесия для этапов А и Б (рисунок 1.5). Если принять, что субстрат S1 обладает большей реакционной способностью, чем S2, соотношение [S1]/[S2] будет снижаться в течение процесса. Согласно формуле (1) это приведет к увеличению скорости конверсии S2 и к снижению скорости конверсии S1. Это связано с тем фактом, что катализатор превращается из XS1 в XS2, так как S1 расходуется. В случае субстратов, значительно отличающихся по реакционной способности, катализатор будет переходить из XS1 в XS2 практически в тот момент, когда субстрат S1 полностью исчезнет, и это будет обозначено резким увеличением скорости конверсии S2. Чтобы проверить этот вывод, численным интегрированием формулы скорости для этапов реакции, представленных на рисунке 1.5, были посчитаны интегральные кривые расхода S1 и S2 и временная зависимость скорости конверсии S2. В этом расчете, была использована константа скорости и значения L, определенные аналогичным анализом конкурирующих и неконкурирующих реакций Сузуки фенилбороновой кислоты (R) с бромбензолом (S1) и *p*-броманизолом (S2). Скорость конверсии S2 достигает максимума в точке времени, где субстрат S1 полностью конвертирован, и интегральная кривая субстрата 2 показывает ускорение реакции. Дальнейшее снижение скорости реакции объясняется снижением концентрации общего реагента R (фенилбороновой кислоты).

Когда имеет место 2 вариант распределения катализатора, в котором доминантным промежуточным соединением является X_{общее}, эти частицы будут также доминировать после завершения превращения субстрата, обладающего большей реакционной способностью, и это также не повлияет на интегральное понижение кривой субстрата S2. Более того, ускорение реакции явно показывает, что пропорция катализатора в общем промежуточном соединении, с которым реагирует

конкурирующий субстрат, меньше и что стадии, в которых включаются субстраты, быстрые. Это заключение действительно не зависит от того, будут ли стадии обратимыми или практически необратимыми. Отсутствие ускорения могло значить, что общее для двух каталитических циклов промежуточное соединение преобладает в распределении катализатора. Это может быть связано с его включением в медленные стадии каталитических циклов или в быстрые квази-равновесные стадии, в которых равновесие смещается в сторону доминантных промежуточных соединений, реагирующих с субстратами. Таким образом, появление/отсутствие ускорения в кривой потребления менее активного субстрата в точке завершения превращения более активного субстрата является кинетической особенностью, дающей возможность оценить соотношение промежуточного соединения, общего для двух конкурирующих реакций и проверить, будут ли конкурирующие субстраты включены в быстрые или медленные стадии каталитического цикла.

Так как влияние ускорения зависит только от относительного количества катализатора в общем промежуточном соединении двух конкурирующих реакций, соотношение этих промежуточных соединений может быть определено с помощью этого метода не только для самых простых механизмов, представленных на рисунке 1.5, но и для реакций с большим числом промежуточных соединений в каталитическом цикле. Более того, так как два субстрата с аналогичными свойствами будут легко конвертированы одинаковым типом катализатора (например, через общее промежуточное соединение), часть общих промежуточных соединений конкурирующих реакций в распределении катализатора будет удалена, даже если природа общего промежуточного соединения и механизм полного каталитического цикла не известны. Также стоит отметить, что влияние ускорения не зависит от абсолютной концентрации активного катализатора ($[Cat]_{\Sigma}$ в формуле (1)). Этот эффект также будет наблюдаться в случае каких-либо изменений в $[Cat]_{\Sigma}$, связанных с движениями формирования - деактивации катализатора. Тем не менее, в этом методе было бы лучше выполнить серию экспериментов, отличающихся, например, природой или концентрацией прекурсора катализатора и/или конкурирующих субстратов. Это позволило бы исключить обычные временные совпадения между общей конверсией более реактивного субстрата и активацией или деактивацией каталитической системы. Это также позволило бы исключить какие-либо изменения

во вкладах различных катализаторов в конверсию в случае реакции, протекающей одновременно на различных типах активных частиц.

Было установлено, что для конкурирующих реакций йодбензола и *p*-йодацетофенона с фенилбороновой кислотой в присутствии Pd/C в качестве катализатора, кривая расходования йодбензола показывает ускорение в точке завершения превращения *p*-йодацетофенона, более активного конкурента. Аналогичный эффект наблюдался в конкуренции между *p*-йодацетофеноном и *p*-йодтолуолом в присутствии PdCl₂. Реакция Сузуки арилбромидов также показала увеличение скорости превращения менее активного субстрата. Например, это наблюдалось в конкурирующей паре бромбензол-*p*-бромацетофенон. Ускорение имело место в реакциях *p*-броманизола и *p*-бромхлорбензола с *p*-бромацетофеноном и *p*-бромбензальдегидом соответственно. Обе реакции проводились в присутствии Pd/C и PdCl₂. Эти результаты однозначно показывают, что арилйодиды и арилбромиды включаются в быстрые стадии каталитического цикла реакции Сузуки. Нет сомнений, что замена арилйодидов менее реактивными арилбромидами не изменяет скорости лимитирующей стадии каталитического цикла.

Этот вывод согласуется с одновременными анализами скоростей реакций в конкурирующих и не конкурирующих экспериментах с различными арилбромидами (11 независимых экспериментов) с использованием формулы (1). В этих анализах было предположено, что каталитический цикл реакции Сузуки описывается через призму двухэтапного механизма, включающего быстрое взаимодействие между катализатором и арилгалогенидом и медленную необратимую реакцию полученного промежуточного соединения с арилбороновой кислотой (рисунок 1.5). Были посчитаны кинетические параметры для шести арилбромидов, включенных в пять конкурирующих экспериментов, минимизацией суммы квадратов отклонений между скоростями реакций и между относительными реакционными способностями (параметр L), определенных экспериментально и посчитанных через формулу (1). Совпадение между данными, посчитанными через формулу (1), и экспериментальными данными означает, что арилбромиды включаются в быструю стадию реакции. Лимитирующей стадией, вероятно, является реакция трансметаллирования, обуславливающая каталитический цикл реакции Сузуки [105]. Другое предположение, что медленная стадия - это восстановительное

элиминирование Pd (0), которое следует за трансметаллированием. Оно было описано в единственной работе [106] и кажется менее вероятным из-за высокой реактивности палладиевых соединений, имеющих две Pd-Ar связи и из-за высокой стабильности конечного биарила [105].

Результаты многочисленных исследований кросс-сочетания Сузуки показывают, что в каталитическом цикле участвуют несколько форм палладия: растворенные молекулярные комплексы Pd (0) и Pd (II), коллоидный Pd в растворе и/или на носителе и частицы металлического палладия большого размера (рисунок 1.6). Предполагается, что эти формы катализатора взаимно конвертируются в процессе реакции, и арилгалогенид (ArX) играет важную роль в этих трансформациях (рисунок 1.6) [107, 108].

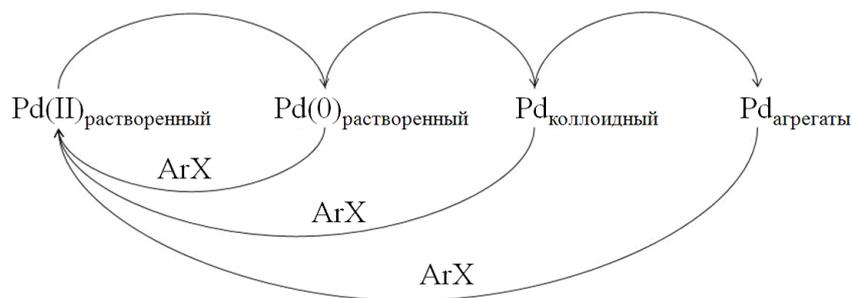


Рисунок 1.6 – Превращение палладия внутри каталитического цикла реакции Сузуки

Pd(0) окисляется арилгалогенидом и может, таким образом, перейти в жидкую фазу и стабилизироваться тем же арилгалогенидом, который предотвращает обратный переход палладия в твердую фазу. Однако существуют экспериментальные данные, доказывающие, что растворение палладия может происходить и без участия арилгалогенида. В этом случае Pd(0) может переходить в раствор (вымывание атомов) быстрее, чем растворимые соединения Pd²⁺ [109].

На основании вышесказанного можно сделать вывод, что самая простая схема превращения палладия в каталитическом цикле реакции кросс-сочетания Сузуки должна включать следующие процессы:

- 1) окисление палладия под действием арилгалогенида;
- 2) восстановление палладия под действием других компонентов, включая

нуклеофильную пару сочетания (арилбороновая кислота ($Ar^{\prime}B$)), согласно общепринятым механизмам каталитических циклов реакций сочетания;

3) растворение поверхностных соединений Pd(II) под действием анионов галида;

4) агломерация Pd(0) в наноразмерные или большие частицы;

5) адсорбция соединений Pd(II) и Pd(0) на поверхности наноразмерных и больших частиц;

6) адсорбция соединений Pd(II) и Pd(0) и наночастиц палладия на носитель катализатора (если он используется).

Кинетика каждого из этих процессов очень сложна, и каждый может оказывать влияние на процесс, сопряженный с ним [109].

Наночастицы и кластеры могут быть сгенерированы *in situ* из различных металлических источников (путь с; рисунок 1.7). Примесь наночастиц в молекулярных комплексах Pd (0) и Pd (II) может инициировать различные механизмы реакции (пути d и e; рисунок 1.7) и может значительно повлиять на селективность. Предварительно сформированные комплексы позволяют легко получить каталитически активные частицы путем смещения специально разработанных нестабильных лиганд (путь f; рисунок 1.7). Предварительно сформированные или стабилизированные наночастицы с оптимизированным строением или специфичной структурой ядро/оболочка представляют другой эффективный способ начала каталитического цикла после активации поверхности (путь g; рисунок 1.7). Однако, один тип каталитического прекурсора не гарантирует, что только один тип каталитически активных частиц будет включен в формирование продукта. Несколько процессов (таких как снижение эффективности, агрегация, диссоциация, вымывание и так далее) могут способствовать изменению катализатора и доступу к ряду различных металл-содержащих частиц [110, 111].

Таким образом, в случае безлигандных каталитических систем ведутся споры о том, какой тип Pd (растворимые комплексы, кластеры Pd(0) или наночастицы) отвечает за наблюдаемую каталитическую активность. В этой связи было предложено два механизма: гетерогенный (когда атомы палладия с низким координационным числом в составе наночастиц отвечают за каталитическую активность, а адсорбция арилгалогенида на поверхности наночастиц является необходимой стадией);

гомогенный (когда растворенный палладий является наиболее активным). В зависимости от типа соединения палладия, входящего в состав катализатора (Pd(II) или наночастицы Pd(0)), может преобладать тот или иной механизм. Однако наиболее активной формой палладия считаются малые кластеры, формирующиеся *in situ*, источником которых, в свою очередь служат наночастицы (рисунок 1.8) [112].

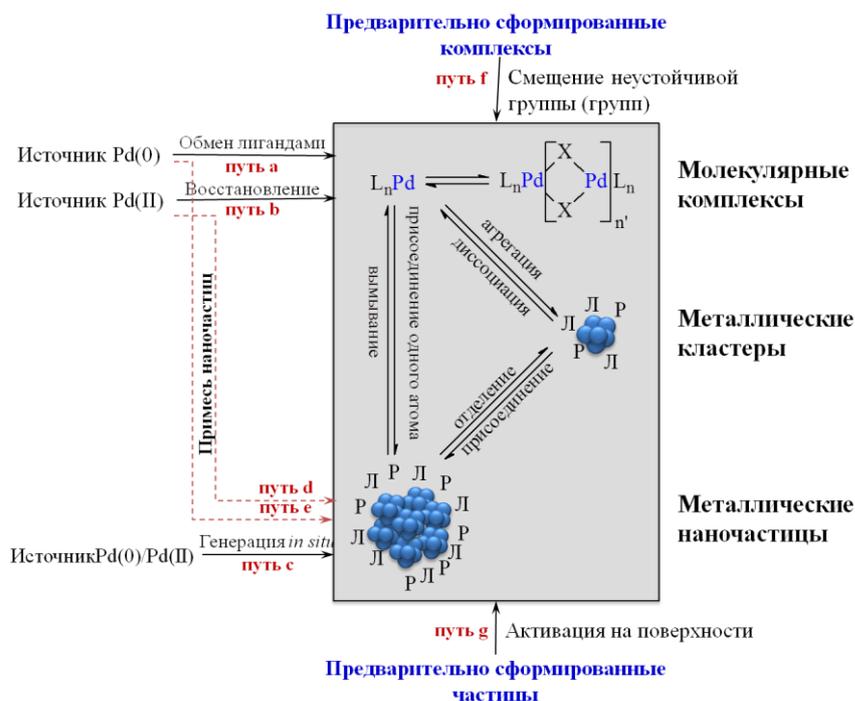


Рисунок 1.7 – Вероятные пути трансформации наночастиц палладия в ходе каталитических реакций (Л – лиганд, Р – растворитель, Х – гетероатом)

Скорости процессов, участвующих в превращении палладия, зависят от многих факторов (природа и концентрация прекурсора катализатора, арилгалогенида и арилбороновой кислоты, природа растворителя, температура и др.) [109].

Определить, по какому механизму – гомогенному или гетерогенному, проходит реакция Сузуки, очень сложно, так как результаты общеизвестных тестов на гомогенность-гетерогенность реакции не однозначны из-за взаимных превращений различных каталитических форм (рисунок 1.6). Также это может быть связано с неодинаковым распределением палладия между различными формами в процессе реакции и с вероятным компенсирующим эффектом каталитической системы, который отвечает (аналогично принципу Ле Шателье) за удаление одной из форм

катализатора (например, фильтрация твердого катализатора или введение селективного яда для растворенных каталитических частиц), используемых в тестах.

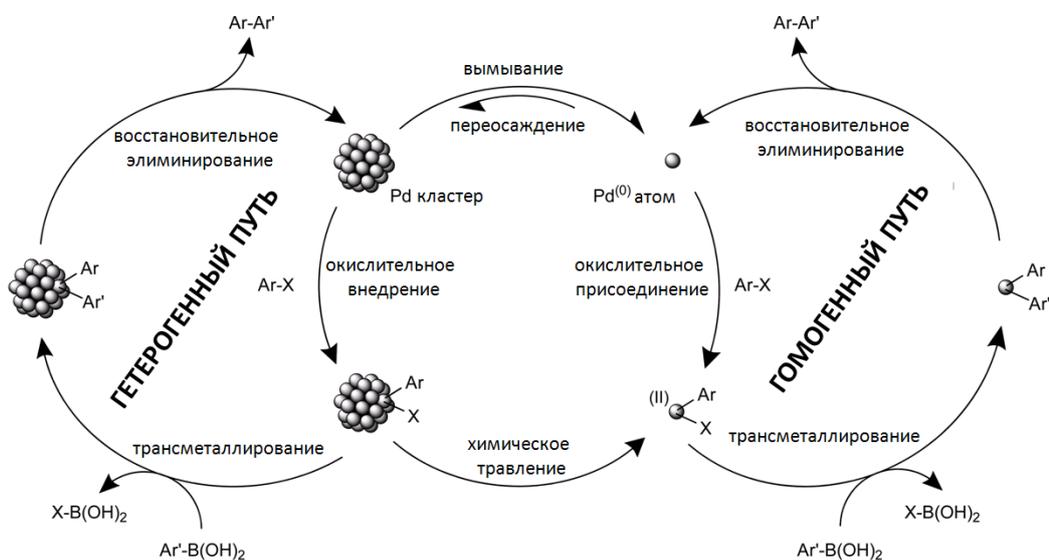


Рисунок 1.8 - Предполагаемый механизм реакции Сузуки, катализируемой наночастицами Pd, включающий и гетерогенный и гомогенный пути

Когда все формы палладия присутствуют в каталитическом цикле и их взаимное превращение происходит быстро, теоретически возможны два варианта зависимости реакции от одной из каталитических форм:

- удаление активных каталитических форм приводит к значительному снижению каталитической активности с ее последовательным плавным увеличением;
- удаление не активных каталитических форм приводит к плавному снижению активности.

При этом удалять одну из каталитических форм нужно как можно быстрее, обязательно фиксировать временную зависимость соответствующих кинетических параметров (например, скорости или селективности) и не нарушать условия реакции (как минимум три параметра должны быть контролируемы) [108].

В работе [108] был проведен эксперимент с фильтрацией в смеси ДМФ- H_2O при $140^\circ C$ с Pd/C в качестве катализатора. Когда быстрая фильтрация была выполнена в специальном двухсекционном реакторе (время фильтрации примерно 1 минута), были получены данные, которые показали, что скорость реакции до и после

филтрации остается практически одинаковой. Такие результаты теста доказывают, что твердая форма катализатора (удаленная филтрацией) не отвечает за активность. Однако, этот тест не позволяет отличить истинный гомогенный катализ от «растворенных» наночастиц палладия гетерогенного катализатора [108].

Еще одним способом проверки гетерогенности/гомогенности реакции Сузуки является сравнение фазовых траекторий конкурирующих реакций нескольких субстратов [107, 113]. Было определено, что селективность каталитически активных частиц в реакции Сузуки арилбромидов зависит от природы прекурсора катализатора. Это означает, что присутствует значительный вклад из гетерогенного катализа. В то же время, в реакции, включающей арилйодиды, когда концентрация катализатора в растворе намного выше, селективность катализатора не зависит от прекурсора, означая, что гомогенный катализ доминирует [107, 113].

Интересные данные были получены G.P. McGlacken с сотрудниками [114] по исследованию влияния формы наночастиц палладия в реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты (рисунок 1.9).

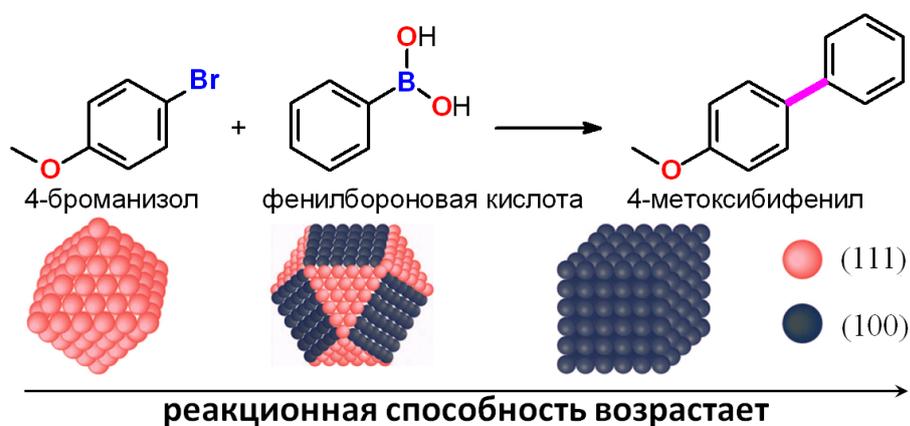


Рисунок 1.9 - Влияние формы наночастиц палладия на активность в реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты

Было показано, что, несмотря на то, что имеет место гомогенный механизм реакции Сузуки (можно наблюдать вымывание краевых и угловых атомов палладия с низким координационным числом (рисунок 1.10)), активность катализатора зависит также от типа граней наночастиц Pd. Было обнаружено, что каталитически активные

формы могут возникать посредством выщелачивания окисленной поверхности Pd, и именно этот процесс является структурно-чувствительным.

Преимущественная адсорбция кислорода на поверхности Pd(100) по сравнению с Pd(111) приводит к большему выщелачиванию палладия и, следовательно, к повышенной реакционной способности кубических наночастиц по сравнению с октаэдрическими [114].

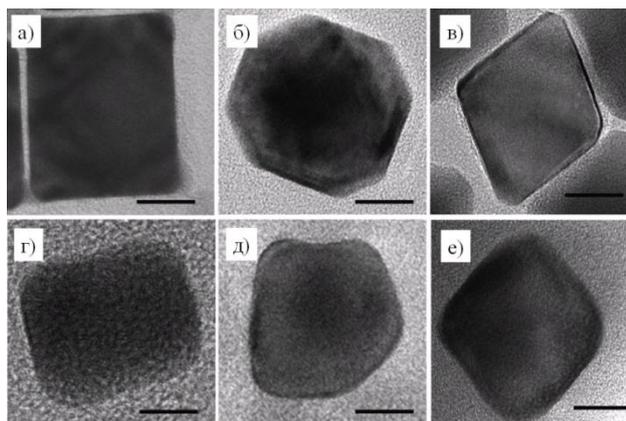


Рисунок 1.10 - Наночастицы Pd (в форме куба (а), кубоктаэдра (б) и октаэдра (в)) до и после (г), д) и е)) реакции Сузуки (масштаб 10 нм)

Группой S. S. Soomro [115] было исследовано вымывание палладия в зависимости от параметров реакции Сузуки, проводимой с использованием катализатора Pd/Al₂O₃. Экспериментальные результаты показали, что все факторы, которые влияют на активность катализатора (субстраты, дополнительные вещества, основание и растворитель) влияют на вымывание палладия в реакциях сочетания Сузуки, однако, в разной степени. Отсутствие или очень низкое вымывание наблюдается в чистом растворителе при 65 °С, тогда как добавление основания или агента фазового переноса (бромид тетрабутиламмония) способствует вымыванию в раствор приблизительно 40 – 50% от общего количества палладия, представленного в системе. Арилгалогениды являются причиной очень низкого растворения палладия. Однако, они играют важную роль в комбинации с фенилбороновой кислотой. Последняя является причиной существенного вымывания палладия, сопровождаемого восстановлением и последующим формированием палладиевой черни. Однако, если

оба субстрата присутствуют, частицы Pd(0) в растворе, формируемые фенилбороновой кислотой, конвертируются арилгалогенидом и не осаждаются как палладиевая чернь. Воздействие различных параметров, которые влияют на вымывание палладия в течение реакции, в принципе хорошо согласуется с параметрами, оптимизированными для эффективного протокола реакции, подчеркивая важную роль, которую играет вымывание палладия в реакциях Сузуки с нанесенными катализаторами. Кроме того, эти результаты объясняют, почему различные (а иногда на первый взгляд противоречащие) результаты опубликованы в литературе касательно вымывания палладия и гомогенной или гетерогенной природы реакции [115].

2 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ

2.1 Методика синтеза катализаторов

В рамках данной работы методом импрегнации был синтезирован ряд моно- и биметаллических катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN100. СПС – это полимерная сеть, в которой «поры» формируются спонтанно в ходе синтеза полимера. Уникальным свойством СПС является его способность к набуханию в различных растворителях, что способствует включению органо-металлических соединений в матрицу СПС [116]. В связи с его высокой степенью сверхсшивки, которая может превышать 100 %, СПС состоит из жестких нанопустот («нанопор»), которые создают поверхности раздела между объемом пор и стенками полимера – наноструктуры, служащие нанореакторами для роста частиц [117 - 119]. Кроме того, еще одним достоинством СПС является его гидрофобность, что в данном случае важно, так как субстраты (арил-галиды) гидрофобны. Это обеспечит легкость диффузии субстратов к каталитически активным центрам. Необходимо отметить, что поскольку в большинстве работ, посвященных созданию гетерогенных, гетерогенизированных и квази-гомогенных палладий-содержащих катализаторов реакции Сузуки в состав носителя/стабилизатора входят гетероатомы, обычно азот [116, 118 - 125], то предпочтительным является использование в качестве носителя СПС, функционализированного аминогруппами, то есть СПС марки MN100. Общая схема синтеза катализаторов представлена на рисунке 2.1.

В процессе синтеза полимерсодержащего катализатора на основе СПС важным является вопрос о выборе прекурсора, в зависимости от природы которого возможно получение катализаторов с различным распределением металла-катализатора в полимерной матрице, что приводит к формированию наночастиц разного диаметра. Это связано с гидрофобной природой матрицы СПС, которая зачастую не позволяет гидрофильному прекурсор металла (кислоте или соли) глубоко проникнуть в полимерную сеть [126]. Таким образом, в ходе синтеза катализаторов варьировалась природа прекурсора палладия, чтобы определить какой прекурсор наилучшим образом соответствует требованиям, предъявляемым к катализаторам реакции Сузуки. В качестве неорганического прекурсора выбран хлорид палладия. Кроме

того, чтобы улучшить характер распределения палладия в относительно гидрофобной полимерной матрице СПС использовались такие прекурсоры, как бисацетонитрилхлорид палладия и бисбензонитрилхлорид палладия.

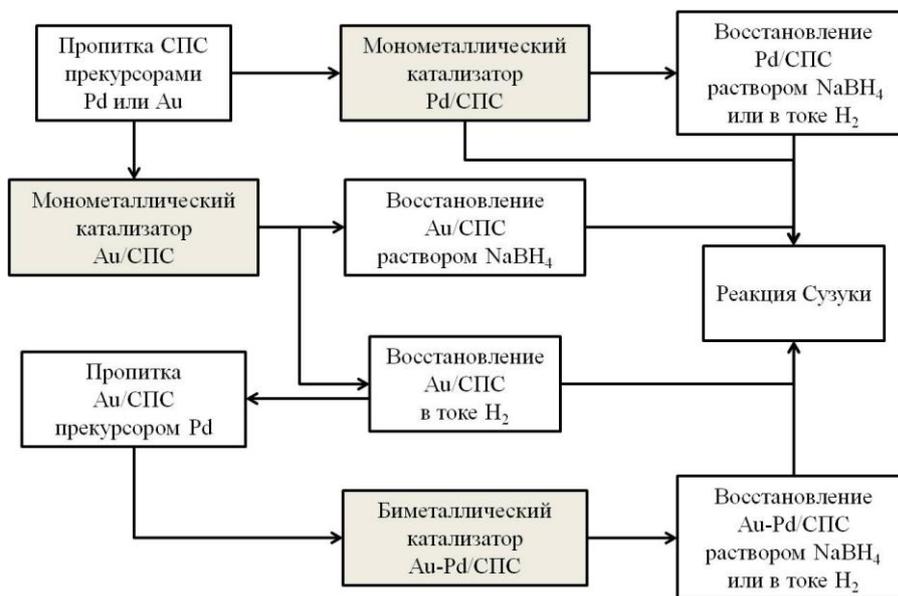


Рисунок 2.1 – Схема синтеза катализаторов на основе СПС

Синтез монометаллических Pd-содержащих катализаторов осуществлялся следующим образом: 1 г предварительно промытого, высушенного и измельченного (< 63 мкм) СПС был пропитан раствором определенной концентрации (объем раствора 2.8 мл) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ или $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ в тетрагидрофуране (ТГФ). Pd-содержащий СПС был высушен при 70 °С, обработан 2.7 мл раствора Na_2CO_3 (концентрация 0.07 моль/л) и высушен до постоянной массы. После этого катализатор был промыт дистиллированной водой до нейтральной pH и высушен при 70 °С. В случае PdCl_2 процедура синтеза была аналогичной, но вместо чистого ТГФ использовался сложный растворитель ТГФ/метанол/вода в соотношении 8:1:1. Кроме того, NaCl (1.5 молярный избыток относительно PdCl_2) был добавлен в раствор прекурсора, чтобы получить Na_2PdCl_4 , который лучше растворяется по сравнению с чистым PdCl_2 .

Синтез Au-содержащего катализатора осуществлялся аналогично, в качестве прекурсора золота использовали HAuCl_4 .

Все синтезированные монометаллические катализаторы представлены в таблице 2.1 (содержание металлов соответствует данным рентгенфлуоресцентного анализа (РФА)).

Синтез биметаллических катализаторов осуществлялся последовательной импрегнацией СПС марки MN100 раствором HAuCl_4 , восстановлением катализатора в токе водорода при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов, а затем нанесением на него $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ как описано выше.

Все синтезированные биметаллические катализаторы представлены в таблице 2.2 (содержание металлов соответствует данным РФА).

Таблица 2.1 – Синтезированные монометаллические катализаторы на основе СПС

Обозначение катализатора	Прекурсор	Содержание металла, $\pm 0.05\%$
Au/MN100	HAuCl_4	1.80
Pd/MN100-1	PdCl_2	2.25
Pd/MN100-2	$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	1.54
Pd/MN100-3	$\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$	2.05
Pd/MN100-4	$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	1.16
Pd/MN100-5	$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	0.85
Pd/MN100-6	$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	0.52

Таблица 2.2 – Синтезированные биметаллические катализаторы на основе СПС

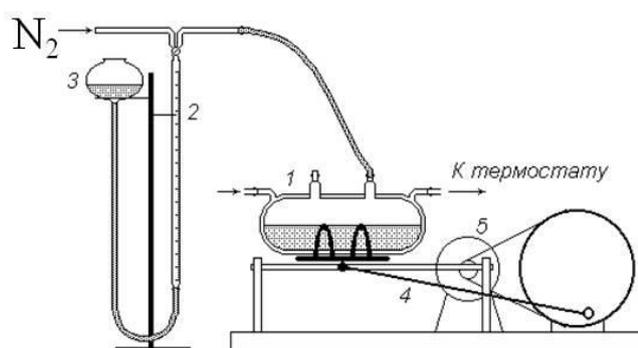
Обозначение катализатора	Содержание золота, $\pm 0.05\%$	Содержание палладия, $\pm 0.05\%$
Au-Pd/MN100-1	1.80	1.15
Au-Pd/MN100-2	2.35	0.70
Au-Pd/MN100-3	2.15	0.35

Монометаллические и биметаллические катализаторы были восстановлены в токе водорода при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов (обозначены буквой «В»), а также холодным водным раствором боргидрида натрия концентрацией 0.1 моль/л (обозначены «БГН»).

2.2 Установка для проведения реакции Сузуки

Реакцию Сузуки проводили на установках двух типов.

Первый тип установки для проведения процесса кросс-сочетания при атмосферном давлении (рисунок 2.2) состоит из следующих основных частей: термостатируемого реактора 1 (объемом 60 мл), имеющего два штуцера: один для загрузки катализатора, субстрата и растворителя, другой – для подвода азота; бюретки 2, уравнильного сосуда 3. Реактор через кривошипно-шатунный механизм 4 приводится в движение электродвигателем 5 (максимальное число качаний – 800 двусторонних качаний/мин).

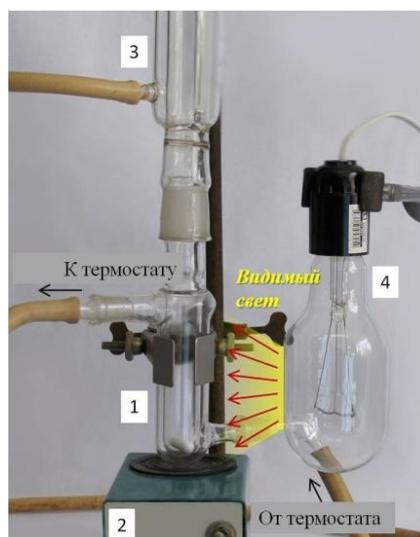


1- реактор; 2 – измерительная бюретка; 3 – уравнильный сосуд; 4 – кривошипно-шатунный механизм; 5 – электродвигатель

Рисунок 2.2 – Установка первого типа для проведения реакции Сузуки

Второй тип установки (рисунок 2.3) использовали для исследования влияния излучения в видимой области спектра на активность биметаллических катализаторов.

Установка состоит из термостатируемого стеклянного реактора 1 объемом 30 мл, обратного холодильника 3, лампы накаливания 4 мощностью 300 Вт. Перемешивание осуществлялось на магнитной мешалке 2 (скорость перемешивания - 600 об/мин).



1 – реактор; 2 – магнитная мешалка; 3 – обратный холодильник; 4 – лампа
накаливания

Рисунок 2.3 – Установка второго типа для проведения реакции на свету

2.3 Методика проведения реакции Сузуки

В качестве модельной реакции было выбрано кросс-сочетание 4-броманизола и фенилбороновой кислоты для получения 4-метоксибифенила как целевого продукта (рисунок 2.4). В качестве субстратов для тестирования активности палладий содержащих катализаторов на основе СПС выбраны 4-броманизол и фенилбороновая кислота, так как использование коммерчески доступных бороновых кислот предпочтительно с экологической точки зрения по сравнению с другими элементарноорганическими соединениями, а нетоксичные бор-содержащие побочные продукты реакции гомосочетания (в случае использования в качестве исходных реагентов арилбромидов) могут быть легко отделены с помощью простой обработки щелочью. Кроме того, использование арил-бромидов, в отличие от арилыодидов и арилхлоридов, в большинстве случаев приводит к высокой конверсии даже при относительно низких температурах проведения экспериментов.

При использовании установки первого типа (рисунок 2.2) в каждом эксперименте отбирали «нулевую» («0») пробу для подтверждения того, что реакция кросс-сочетания не идет без катализатора. Для этого в термостатированный до

заданной температуры реактор через загрузочный штуцер вносили навески субстратов, основания и 2/3 объема растворителя. Реактор продували азотом, герметизировали и оставляли перемешиваться на 1 час. После отбора «0» пробы в реактор вносили навеску катализатора и 1/3 объема растворителя. Общий объем жидкой фазы составлял 30 мл.

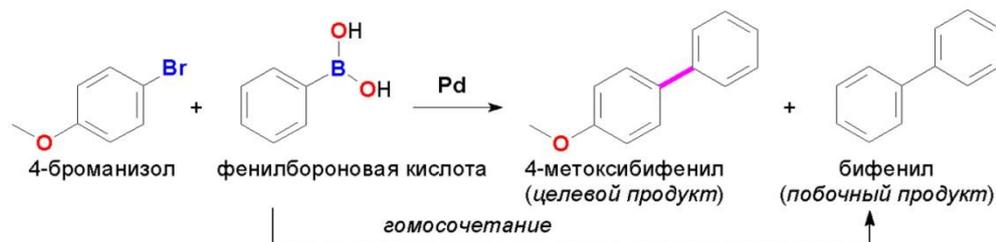


Рисунок 2.4 – Схема реакции Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой

В ходе реакции проводился отбор проб катализата на анализ для построения кинетических кривых. В каждом опыте отбиралось 6 – 10 проб через разные промежутки времени.

Для исследования влияния излучения в видимой области спектра на активность моно- и биметаллических катализаторов в термостатированный до заданной температуры реактор второго типа вносили навески субстратов, основания, катализатора и растворитель. Время реакции 3 часа. В конце реакции отбирали 1 пробу катализата для определения конверсии 4-броманизола. Опыт проводили в темноте (реактор оборачивали пленкой, не пропускающей свет) и на свету. В качестве дополнительного источника освещения использовали лампу накаливания мощностью 300 Вт.

2.4 Методика оценки стабильности катализаторов

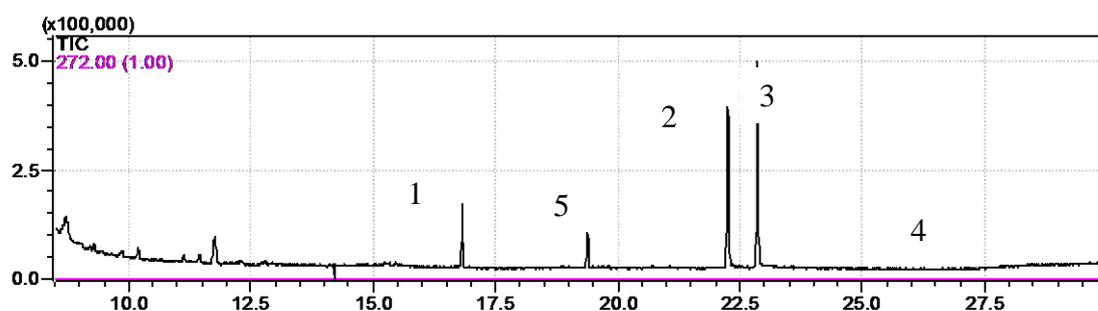
Для исследования стабильности при многократном повторном использовании проводилось тестирование катализаторов по методике, описанной в пункте 2.3, в установке первого типа, после чего отработанные образцы тестировались повторно. При этом каждый раз проводилась предварительная подготовка отработанных

катализаторов, которая включала в себя следующие операции: отфильтровывание катализатора от реакционного раствора на бумажном фильтре; последовательную промывку отфильтрованного катализатора этанолом (30 мл), гексаном (15 мл) и ацетонитрилом (15 мл); сушку катализатора при 80°C в течение 3 ч.

2.5 Хроматомасс-спектрометрический анализ катализата

Анализ осуществляется методом газовой хроматомасс-спектрометрии с применением газового хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Сбор и обработка информации проводится с помощью программного комплекса GSMS Solution 2.53 SU1.

Разделение анализируемой смеси проводится на капиллярной колонке Agilent HP-1MS 100м×0.25 мм в режиме программирования температуры термостата: 120°C (0 мин) → 10°C/мин (160°C) → 25°C/мин (300°C) → 300°C (2.4 мин). Температура испарителя, интерфейса и источника ионов 260°C. Давление газа носителя (He) 74.8 кПа, линейная скорость потока газа носителя 36.3 см/с; режим сканирования детектора от 10 до 500 а.е.м./z; ионизация электронным ударом. Продолжительность анализа 30 мин. Пример хроматограммы катализата представлен на рисунке 2.5.



- 1) 4-броманизол; 2) дифениламин; 3) 4-метоксибифенил; 4) фенилбороновая кислота;
5) – бифенил

Рисунок 2.5 – Хроматограмма по ионному току катализата, полученного в ходе кросс-сочетания Сузуки:

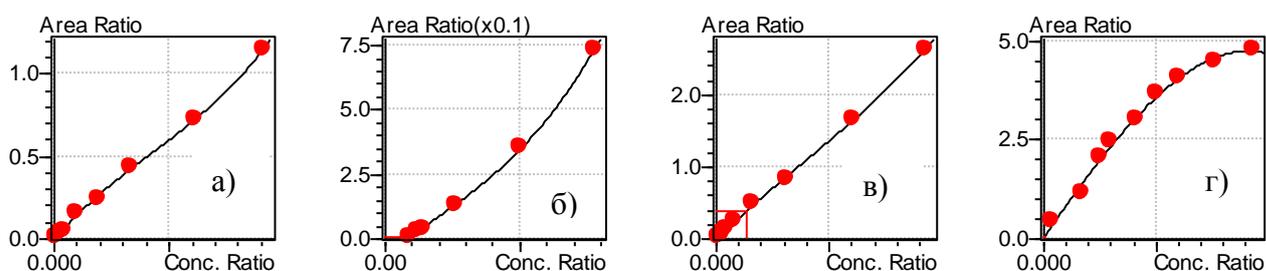
Для построения калибровочной зависимости был использован метод калибровки по внутреннему стандарту, как наиболее точный тип калибровки в газовой хроматографии.

Для построения калибровочных кривых были использованы химически чистые вещества, в качестве растворителя использовался изопропанол, внутреннего стандарта – дифениламин. Раствор стандарта готовился из расчета 0.0125 г дифениламина на 25 мл изопропанола. Были приготовлены калибровочные растворы, состав которых представлен в таблице 2.3. Калибровочные растворы смешивались с раствором стандарта в объемном соотношении 1:10.

Таблица 2.3 - Концентрации субстратов и продуктов реакции, используемые для построения калибровочных графиков (моль/л)

№ раствора	4-Броманизол	Фенилбороновая кислота	4-Метокси-бифенил	Бифенил
1	2	3	4	5
1	0.0906	0.1550	0.0922	0.0928
2	0.0610	0.1010	0.0606	0.0758
3	0.0334	0.0518	0.0308	0.0599
4	0.0190	0.0285	0.0159	0.0500
5	0.0096	0.0233	0.0077	0.0412
6	0.0040	0.0173	0.0048	0.0298
7	0.0022	0.0032	0.0030	0.0254
8	0.0012	0.0031	0.0024	0.0164
9	0.0011	0.0014	0.0010	0.0038

На рисунке 2.6 представлены калибровочные графики для всех анализируемых компонентов катализата.



а) 4-броманизол; б) 4-метоксибифенил; в) фенилбороновая кислота; г) бифенил

Рисунок 2.6 – Калибровочные графики для компонентов катализата

Каждая точка калибровочных кривых анализировалась 3 раза для исключения промахов. Для построения калибровочных графиков использовалось среднее значение.

2.6 Методика определения массовых валовых содержаний химических элементов в синтезированных катализаторах методом рентгенофлуоресцентного анализа

Для определения содержания металла и установления его потерь в ходе использования был проведен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Анализ был выполнен в Институте элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова, РАН на спектрометре Zeiss Jena VRA-30 (анод Mo, анализатор кристаллов LiF и детектор SZ). Анализы основывались на линии Co K α и серии стандартов, приготовленных путем смешивания 1 г полистирола с 10-20 мг стандартных соединений. Время сбора данных было постоянным и составляло 10 с.

2.7 Методика определения размеров частиц катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в случае анализа палладиевых катализаторов на основе СПС готовились путем помещения катализатора в эпоксидную смолу с последующим микромиранием при комнатной температуре (толщина микроатома 50 нм). Микрофотографии были получены при ускоряющем напряжении 80 кВ на микроскопе JEOL JEM1010,

предоставленном кафедрой биологии Университета Индианы, США. Микрофотографии были сняты с использованием цифровой камеры Gatan и проанализированы с помощью программ Adobe Photoshop и ImageJ.

2.8 Методика определения качественного и количественного элементного состава поверхности катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Для установления качественного состава поверхности катализаторов и определения валентного состояния металла была проведена рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) образцов.

Спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН с анализатором энергий PNOIBOS 100-MCD5 (производство SPECS, Германия) и источником рентгеновского излучения XR-50 (производство SPECS, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое Mg K α излучение ($h\nu = 1253.6$ эВ).

Мощность излучения Mg K α составляла 250 Вт. Обзорные спектры были записаны с шагом по энергии 0.5 эВ при энергии пропускания анализатора 40 эВ. Спектры высокого разрешения были записаны с шагом по энергии 0.05 эВ при энергии пропускания анализатора 7 эВ.

Анализ данных был выполнен с использованием программы CasaXPS.

Для нейтрализации зарядки образца, которая происходит в диэлектриках из-за медленного возмещения потери части электронов вызываемой рентгеновскими лучами, применялась низковольтная электронная пушка. Спектры записаны с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов (длительность дегазации 180 мин). В качестве референтного пика был использован пик C 1s (285.0 эВ).

При моделировании 3d подуровня палладия учитывалось, что: расстояние между компонентами 3d_{5/2} и 3d_{3/2} равно 5.3 эВ; соотношение интенсивностей этих компонент 2:1. Во всех моделях фон определялся по методу Ширли.

Данный метод основан на измерении кинетической энергии электронов выбитых из образца под действием рентгеновских лучей определенной энергии.

Результат съемки образца представляет собой спектр – график зависимости интенсивности потока эмитированных электронов от энергии связи этих электронов в образце, которую рассчитывают по классической формуле:

$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}} + \varphi, \quad (2.1)$$

где $E_{\text{св}}$ – энергия связи электрона на энергетическом подуровне;

$E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия электрона;

$h\nu$ – энергия рентгеновского кванта;

φ – работа выхода материала спектрометра.

Затем по спектру проводили качественный (определение химических сдвигов аналитических подуровней элементов) и количественный (определение концентраций атомов на поверхности) анализ.

2.9 Методика определения размеров частиц катализаторов методом темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов

Темнопольная просвечивающая растровая электронная микроскопия с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов (ПРЭМ) была выполнена с использованием электронного микроскопа FEI TalosTM F200S, предоставленного Федеральным политехническим институтом Лозанны, Швейцария. Микрофотографии были получены при ускоряющем напряжении 200 кВ. Пробы для ПРЭМ были приготовлены путем помещения катализатора в эпоксидную смолу (EPON 812, условия полимеризации: 24 ч при 333 К) с последующим микротомированием (толщина микротомы 50 нм) при комнатной температуре. ПРЭМ сопровождалась энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДРС).

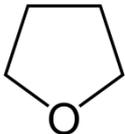
2.10 Рентгеноструктурный анализ

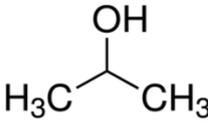
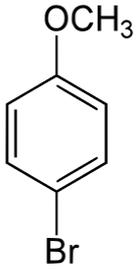
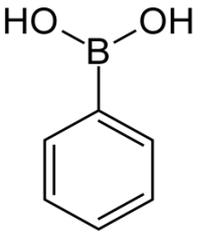
Дифрактограммы были получены с использованием порошкового дифрактометра D5000 (Bruker AXS), предоставленного лабораторией рентгеновской порошковой дифрактометрии и спектрометрии Института физической химии (Варшава, Польша). Использовалось излучение Cu K α ($\lambda_{K\alpha} = 0.155418$ нм), при этом рентгеновская трубка работала при 40 кВ и 40 мА. Дифракционную картину измеряли между 15° Θ и 90° Θ с шагом, равным 0.02, и временем шага 1.0 с.

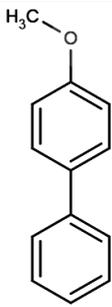
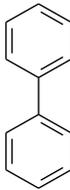
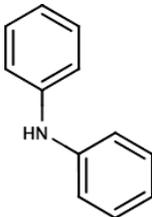
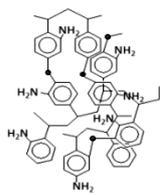
2.11 Используемые реактивы

Сведения об использованных реактивах представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Список использованных реактивов

№ п/п	Наименование	Формула	Содержание основного вещества, марка, поставщик
1	2	3	4
Источники металла-катализатора			
1	Хлорид палладия	PdCl ₂	≥ 99.9% Sigma-Aldrich Co. (США)
2	Бис(ацетонитрил)-палладий(II)дихлорид	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	99%, Sigma-Aldrich Co. (США)
3	Бис(бензонитрил)-палладий(II)дихлорид	PdCl ₂ (C ₆ H ₅ N) ₂	95%, Sigma-Aldrich Co. (США)
4	Хлорид золота(III) кристаллогидрат	HAuCl ₄ *nH ₂ O	48.95%, «Аурат» (Россия)
Растворители			
5	Вода дистиллированная	H ₂ O	ГОСТ Р 52501-2005
6	Тетрагидрофуран		≥ 99.9%, Sigma-Aldrich Co. (США)

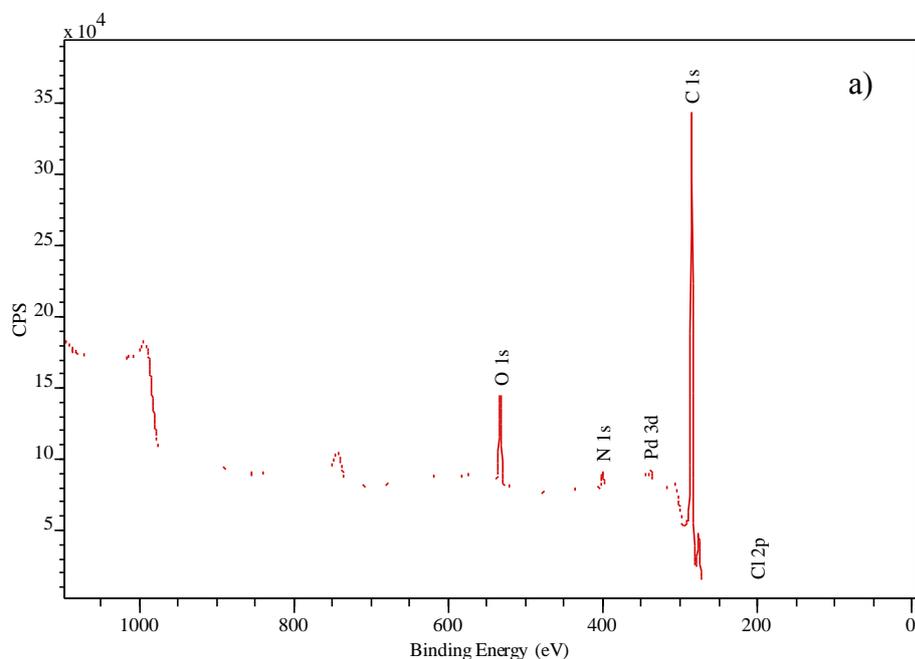
7	Метанол	CH_3OH	99.8%, Sigma-Aldrich Co. (США)
8	Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\geq 99.8\%$, Sigma-Aldrich Co. (США)
9	Изопропанол		ч., ТУ 2632-037-78119972- 2014, ЗАО «База №1 Химреактивов»
10	н-Гексан	C_6H_{14}	ч., ЗАО «Купавнареактив»
11	Ацетонитрил	CH_3CN	сорт 0, о.с.ч., НИЛ «Криохром»
Реагенты			
12	Карбонат натрия	Na_2CO_3	$\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich Co. (США)
13	Карбонат калия	K_2CO_3	$\geq 99\%$, Sigma-Aldrich Co. (США)
14	Хлорид натрия	NaCl	$\geq 99\%$, Sigma-Aldrich Co. (США)
15	Гидроксид натрия	NaOH	99.8+%, ГОСТ 4328-77
16	4-Броманизол		$\geq 98\%$, Merck KGaA (Германия)
17	Фенилбороновая кислота		95%, Sigma-Aldrich Co. (США)

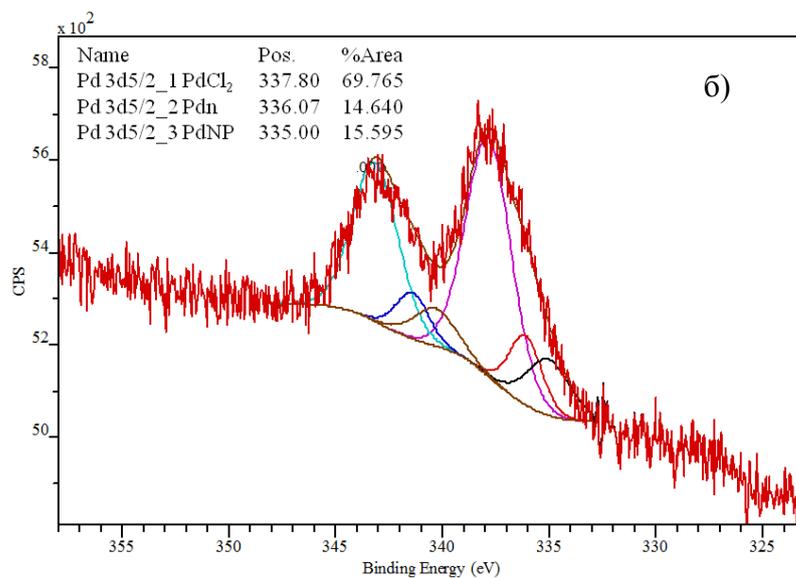
18	4-Метоксибифенил		> 99%, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd. (Япония)
19	Бифенил		99.5%, Sigma-Aldrich Co. (США)
20	Дифениламин		ч.д.а., ГОСТ 5825-70
21	Сверхсшитый полистирол		MN100 (Purolite Ltd., Великобритания)
Вспомогательные реактивы			
22	Азот	N_2	99.99%, ГОСТ 9293-74
23	Водород	H_2	99.8%, ГОСТ 6709-72
24	Боргидрид натрия	$NaBH_4$	99.5%, Sigma-Aldrich Co. (США)
25	Воздух	—	—
26	Гелий	He	марка 5.5, 99.9995%, ТУ 0271-001-45905715-02

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Результаты исследования синтезированных катализаторов физическими методами анализа

Поверхность свежеприготовленных катализаторов Pd/MN100, синтезированных с использованием в качестве прекурсоров палладия PdCl₂ (Pd/MN100-1), PdCl₂(CH₃CN)₂ (Pd/MN100-2) и PdCl₂(C₆H₅CN)₂ (Pd/MN100-3), была исследована методом РФЭС. Данные РФЭС исходных (невосстановленных) катализаторов (обзорные спектры, спектры высокого разрешения и модельное разложение 3d подуровня палладия всех исследуемых образцов представлены на рисунках 3.1 – 3.3) показывают, что поверхность свежеприготовленных катализаторов Pd/MN100 содержит хлор, углерод, кислород, азот и палладий, которые соответствуют комбинации прекурсора Pd и СПС. Химические состояния палладия, обнаруженные по результатам моделирования его 3d подуровня, представлены в таблице 3.1.





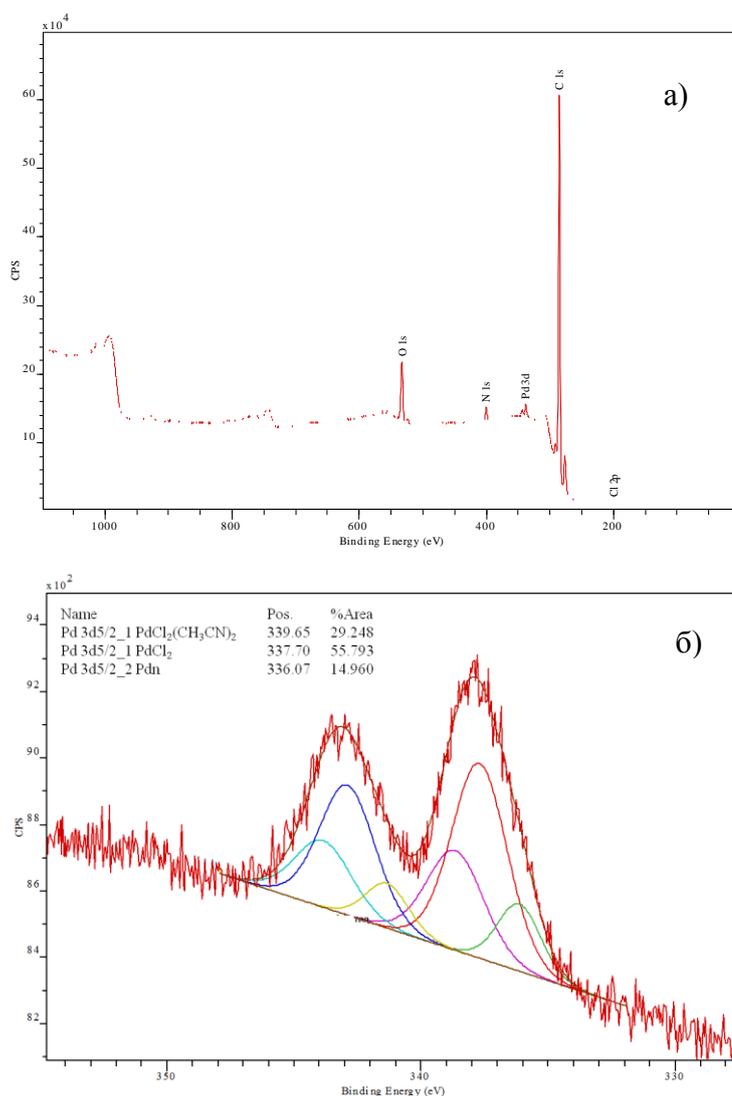
а) обзорный спектр; б) спектр высокого разрешения 3d подуровня Pd

Рисунок 3.1 – Результаты РФЭС исследования образца Pd/MN100-1

Таблица 3.1 - Результаты РФЭС исследования химических состояний палладия для невосстановленных катализаторов серии MN100, синтезированных при варьировании природы прекурсора Pd

Катализатор	Содержание палладия на поверхности, ат.%	Состав, ат.%	Химическое состояние палладия	Энергия связи, ±0.1 эВ, Pd 3d _{5/2}
Pd/MN100-1	0.45	69.8	PdCl ₂	337.8
		14.6	Кластеры Pd	336.1
		15.6	Наночастицы Pd	335.0
Pd/MN100-2	0.34	29.2	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	338.6
		55.8	PdCl ₂	337.7
		15.0	Кластеры Pd	336.1
Pd/MN100-3	0.32	73.3	PdCl ₂	337.8
		18.3	Кластеры Pd	336.1
		8.5	Наночастицы Pd	335.0

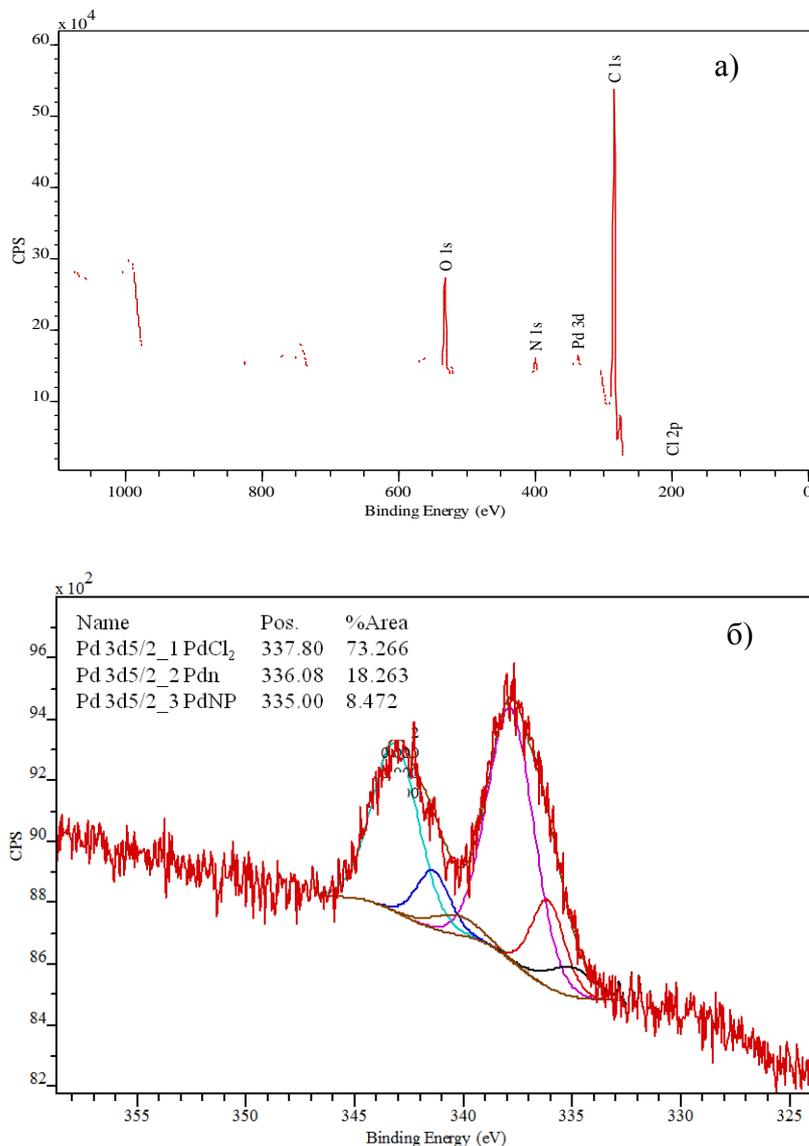
Наличие PdCl_2 в свежеприготовленных катализаторах Pd/MN100-2 и Pd/MN100-3 может быть связано с отщеплением ацетонитрильного и бензонитрильного лигандов в $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, соответственно, из-за частичной или полной деструкции прекурсора в процессе приготовления катализаторов. Кроме того, на поверхности образцов, импрегнированных PdCl_2 и $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, наряду с маленькими кластерами Pd_n ($n \leq 13$) (энергия связи 336.1 эВ) [127], в незначительном количестве были обнаружены наночастицы $\text{Pd}(0)$ (энергия связи 335.0 эВ) [128, 129], что может быть связано с частичным восстановлением палладия в процессе синтеза катализаторов (таблица 3.1).



а) обзорный спектр; б) спектр высокого разрешения 3d подуровня Pd

Рисунок 3.2 – Результаты РФЭС исследования образца Pd/MN100-2

Необходимо отметить, что продукты химического взаимодействия палладия с аминогруппами MN100 не были обнаружены. Энергия связи N 1s в синтезированных катализаторах составляла 400.0 ± 0.1 эВ, независимо от природы прекурсора.

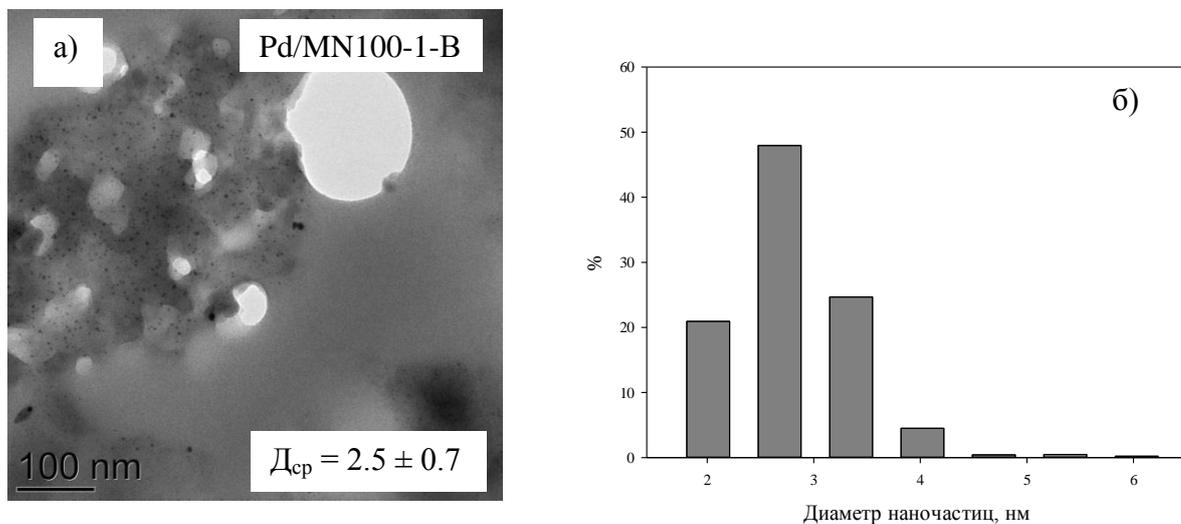


а) обзорный спектр; б) спектр высокого разрешения 3d подуровня Pd

Рисунок 3.3 – Результаты РФЭС исследования образца Pd/MN100-3

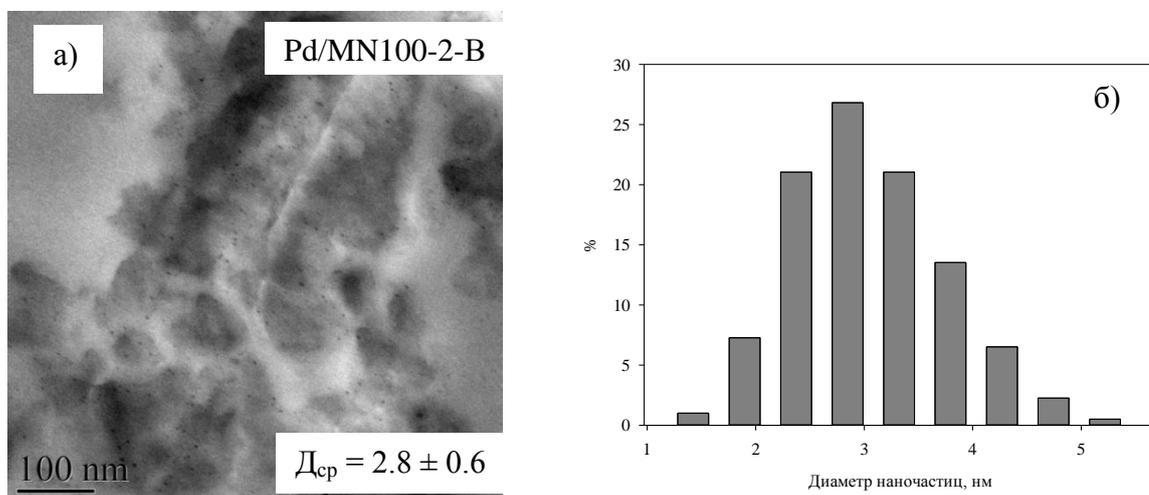
Катализаторы, предварительно восстановленные в токе водорода при 300 °С, были охарактеризованы методами ПЭМ и РФЭС. Согласно данным ПЭМ (рисунки 3.4 – 3.6) предварительное восстановление катализаторов привело к формированию

наночастиц палладия диаметром порядка 2 – 4 нм, независимо от природы прекурсора.



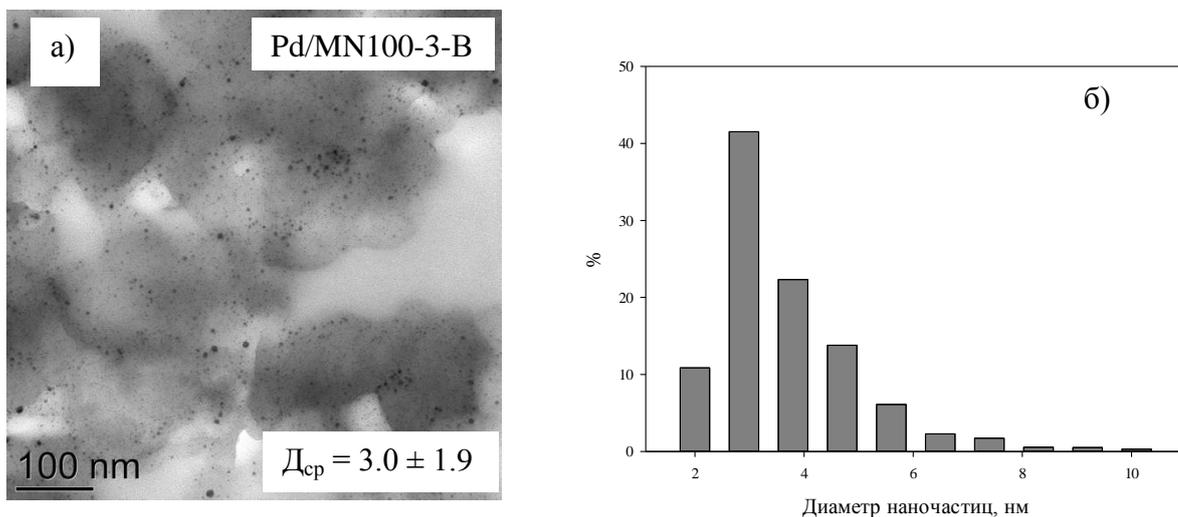
а) ПЭМ микрофотография; б) гистограмма распределения наночастиц по размерам

Рисунок 3.4 - Результаты ПЭМ исследования катализатора Pd/MN100-1-B



а) ПЭМ микрофотография; б) гистограмма распределения наночастиц по размерам

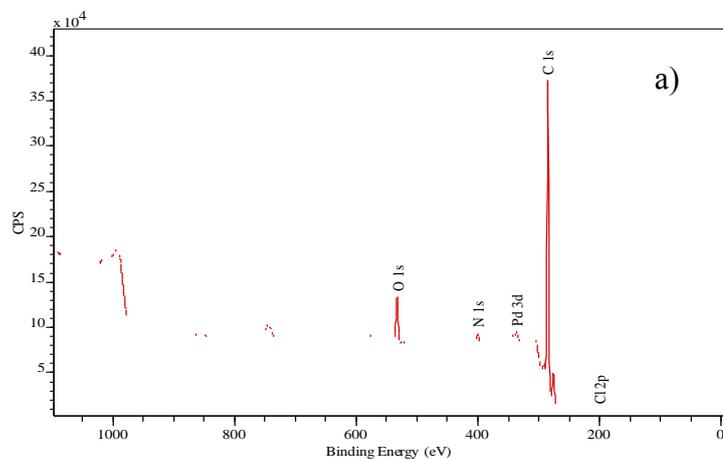
Рисунок 3.5 - Результаты ПЭМ исследования катализатора Pd/MN100-2-B

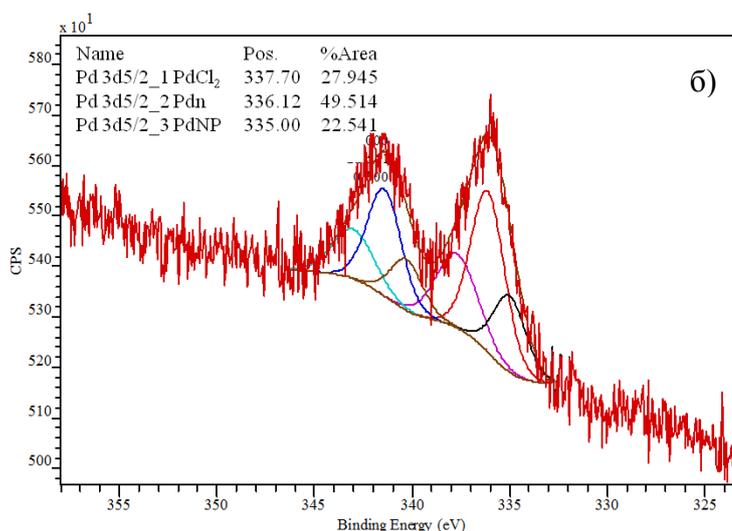


а) ПЭМ микрофотография; б) гистограмма распределения наночастиц по размерам

Рисунок 3.6 - Результаты ПЭМ исследования катализатора Pd/MN100-3-B

Согласно данным РФЭС (таблица 3.2, обзорные спектры, спектры высокого разрешения и модельное разложение 3d подуровня палладия представлены на рисунках 3.7 – 3.9) на поверхности восстановленных катализаторов присутствуют углерод, кислород, азот, хлор и палладий. При этом на поверхности восстановленных катализаторов обнаруживаются все формы палладия (Pd(II), кластеры и наночастицы), что и в случае исходных (невосстановленных) образцов, с преобладанием в составе Pd(0). Это означает, что произошло неполное восстановление Pd, вероятно, связанное с влиянием полимерной матрицы СПС (таблица 3.2).



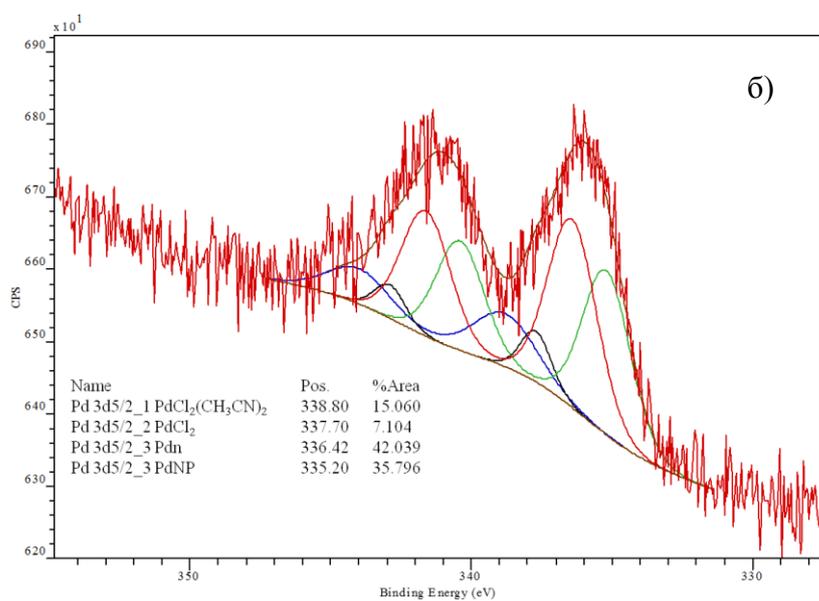
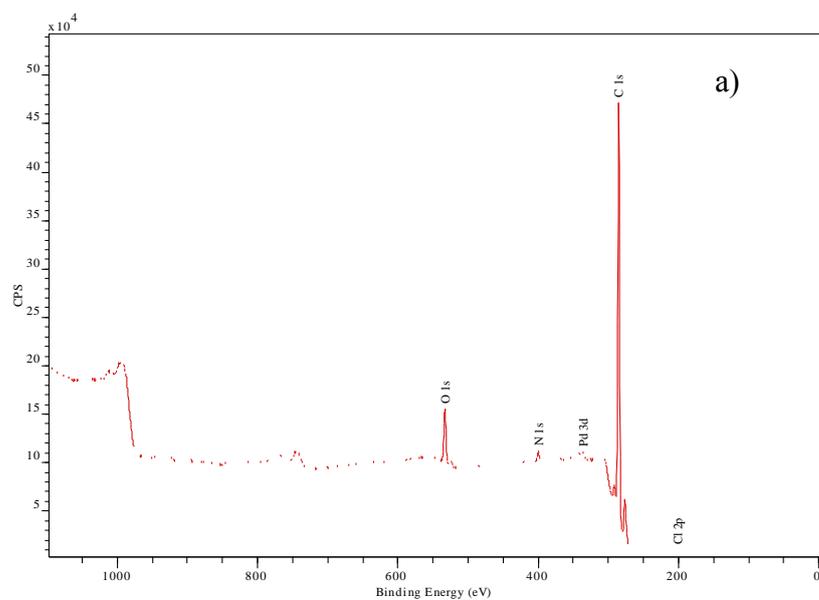


а) обзорный спектр; б) спектр высокого разрешения 3d подуровня Pd

Рисунок 3.7 – Результаты РФЭС исследования предварительно восстановленного катализатора Pd/MN100-1-B

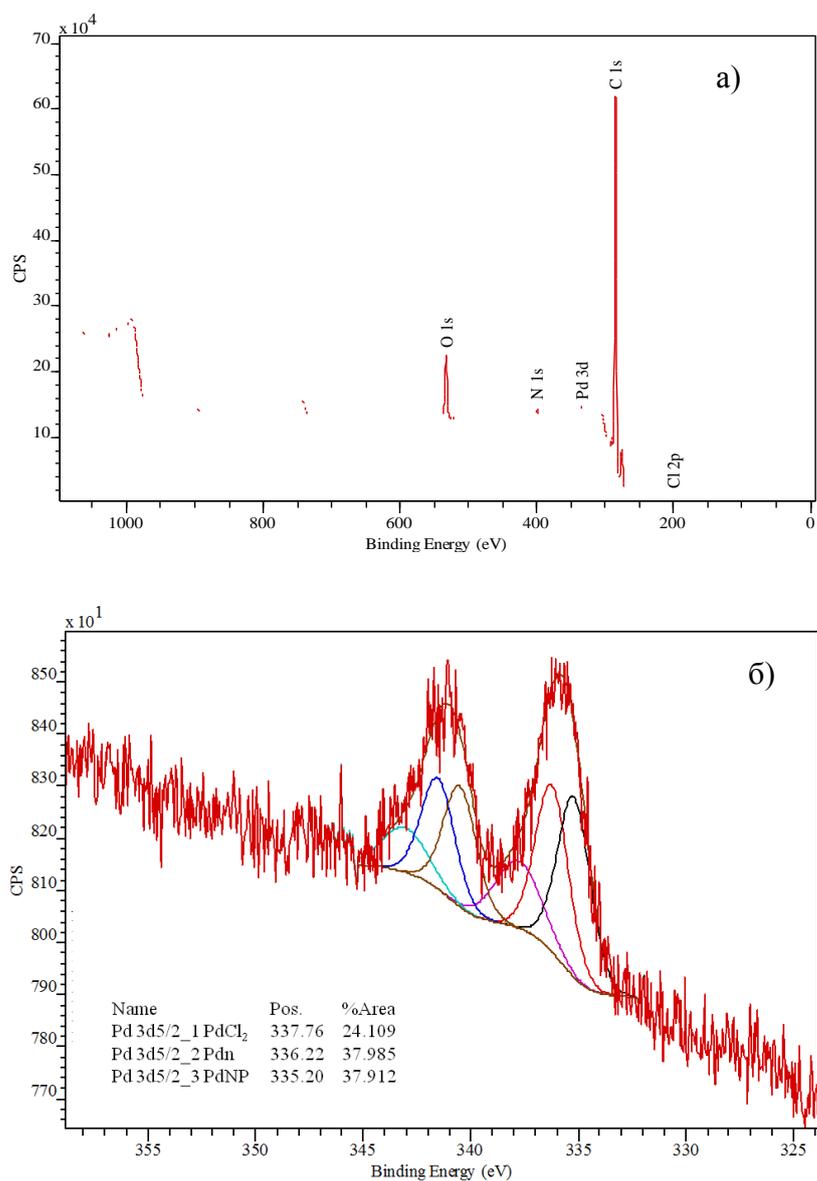
Таблица 3.2 - Результаты РФЭС исследования химических состояний палладия для восстановленных катализаторов серии MN100, синтезированных при варьировании природы прекурсора Pd

Катализатор	Содержание палладия на поверхности, ат. %	Состав, ат. %	Химическое состояние палладия	Энергия связи, ±0.1 эВ, Pd 3d _{5/2}
Pd/MN100-1-B	0.33	27.9	PdCl ₂	337.7
		49.5	Кластеры Pd	336.1
		22.6	Наночастицы Pd	335.0
Pd/MN100-2-B	0.21	15.1	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	338.8
		7.1	PdCl ₂	337.7
		42.0	Кластеры Pd	336.4
		35.8	Наночастицы Pd	335.2
Pd/MN100-3-B	0.21	24.1	PdCl ₂	337.8
		38.0	Кластеры Pd	336.2
		37.9	Наночастицы Pd	335.2



а) обзорный спектр; б) спектр высокого разрешения 3d подуровняPd

Рисунок 3.8 – Результаты РФЭС исследования предварительно восстановленного катализатора Pd/MN100-2-B



а) обзорный спектр; б) спектр высокого разрешения 3d подуровня Pd

Рисунок 3.9 – Результаты РФЭС исследования предварительно восстановленного катализатора Pd/MN100-3-B

Таким образом, исходя из полученных данных РФЭС, можно сделать вывод, что синтезированные катализаторы на основе СПС (как исходные, так и восстановленные в токе водорода) принадлежат к катализаторам так называемого «коктейльного» типа, так как в них присутствует палладий в нескольких химических состояниях (Pd(II), наночастицы Pd(0) и кластеры Pd_n ($n \leq 13$)). Кроме того, анализ восстановленных образцов методом ПЭМ позволил установить, что выбранный в

качестве носителя СПС способен обеспечить формирование наночастиц диаметром 2-4 нм, независимо от природы прекурсора палладия, то есть полимерная матрица MN100 способна контролировать процесс формирования наночастиц Pd в газовой фазе, хотя при этом полное восстановление прекурсора палладия затруднено. Следовательно, одна из задач данного исследования – определить, какой тип палладия отвечает за наблюдаемую каталитическую активность.

3.2 Результаты тестирования катализаторов, синтезированных при варьировании природы прекурсора палладия

Исходные (невосстановленные) катализаторы, синтезированные при варьировании природы прекурсора Pd, были протестированы в реакции Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) при следующих условиях: основание NaOH (1.5 ммоль), температура 60 °С, растворитель – водный раствор этанола (80 об.%, общий объем жидкой фазы 30 мл), инертная атмосфера (азот), масса катализатора – 50 мг. Результаты тестирования представлены на рисунке 3.10 и в таблице 3.3.

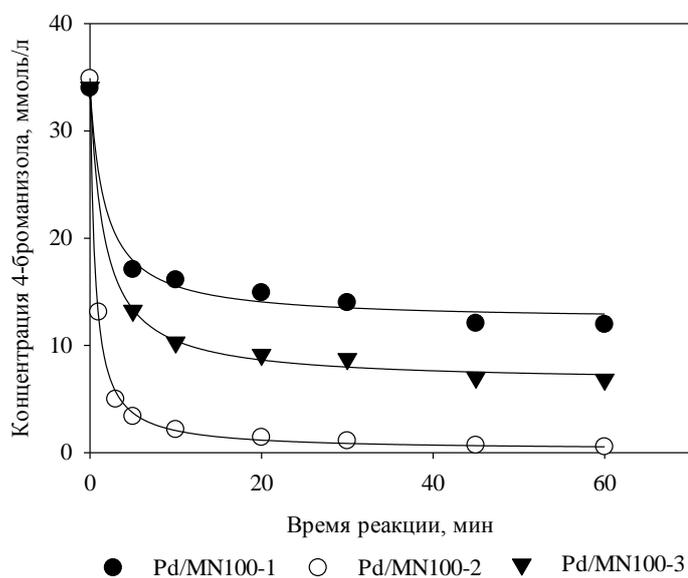


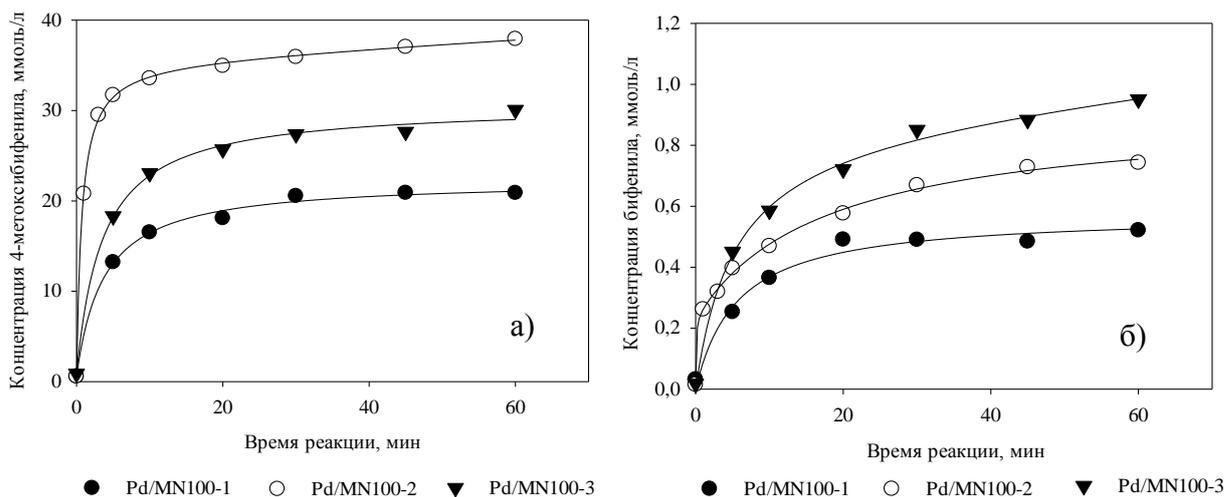
Рисунок 3.10 – Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании природы прекурсора Pd для исходных (невосстановленных) катализаторов

Таблица 3.3 – Результаты тестирования исходных (невосстановленных) катализаторов серии Pd/MN100, синтезированных с использованием различных прекурсоров Pd (значения указаны на время реакции 60 мин)

Катализатор	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4- метоксибифенилу, %	Выход 4- метоксибифенила, %
Pd/MN100-1	63.6	97.6	62.1
Pd/MN100-2	98.6	98.1	96.7
Pd/MN100-3	81.5	96.9	79.0

В результате, максимальная конверсия 4-броманизола 98.6% была получена при использовании Pd/MN100-2, синтезированного с использованием $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ в качестве прекурсора. Следует отметить, что во всех случаях по истечении первых 5 минут реакции наблюдалось заметное снижение скорости превращения 4-броманизола (рисунок 3.10). Однако в случае катализаторов Pd/MN100-1 и Pd/MN100-3, в отличие от Pd/MN100-2, реакция практически останавливалась при значениях конверсии 4-броманизола, далеких от 100%. При этом было обнаружено, что параллельно с реакцией образования целевого продукта, 4-метоксибифенила (рисунок 3.11 (а)), также протекает побочный процесс гомосочетания фенилбороновой кислоты с образованием бифенила (рисунок 3.11 (б)), который также замедляется по истечении первых пяти минут реакции. При этом селективность по 4-метоксибифенилу не связана со скоростью превращения 4-броманизола. Таким образом, накопление бифенила не может объяснить сильное замедление реакции в случае образцов Pd/MN100-1 и Pd/MN100-3. Замедление реакции, вероятно, связано с недостаточным количеством основания NaOH. В зависимости от природы катализатора, механизм протекания реакции кросс-сочетания может быть различен [109]. Одним из ключевых факторов, является основание, которое играет двойственную роль в реакции Сузуки. С одной стороны оно ускоряет стадию трансметаллирования, а с другой – ограничивает формирование нереакционноспособных анионов [132]. Таким образом, увеличивая концентрацию OH^- , можно повысить полноту конверсии 4-броманизола, но при этом может увеличиться количество побочных процессов [132]. По данным литературы, в

зависимости от природы катализатора, и параметров процесса, мольное соотношение фенилбороновая кислота : NaON может составлять 1:1, 1:2 и 1:2.5 [109, 132]. В данной работе, для возможности сравнения каталитических систем и предложения гипотезы механизма протекания реакции Сузуки, было принято мольное соотношение фенилбороновая кислота : NaON -1:1.



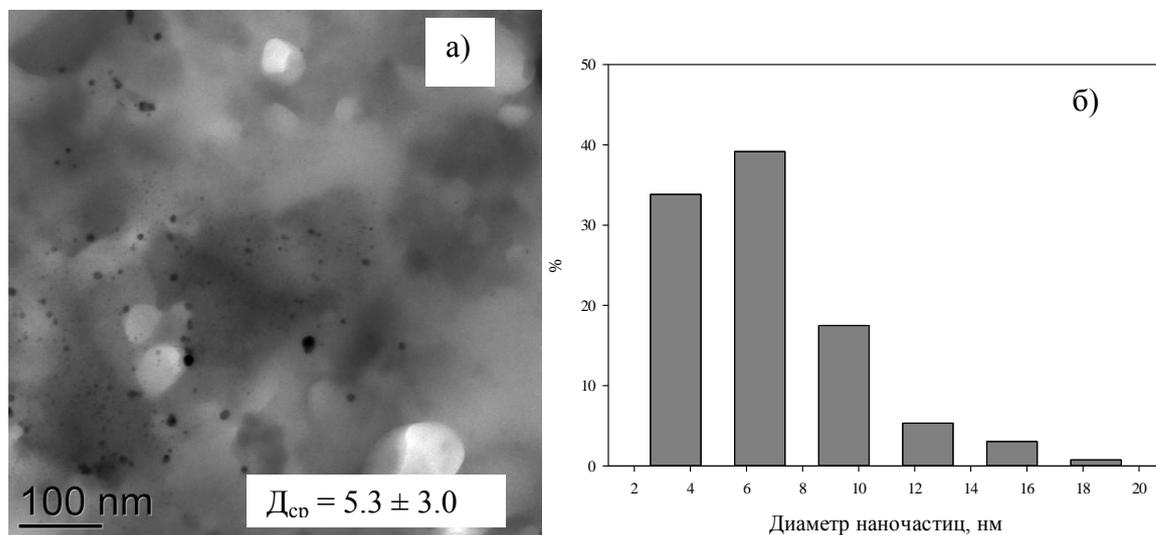
а) 4-метоксибифенил; б) бифенил

Рисунок 3.11 – Зависимость концентрации продуктов реакции от времени

Низкая активность катализатора Pd/MN100-1 также может быть связана с относительно быстрым процессом осаждения палладия в порах полимерного носителя (таблица 3.1) в ходе реакции Сузуки в форме крупных наночастиц диаметром до 19 нм и агрегатов, которые можно увидеть на ПЭМ микрофотографии образца, взятого после однократного использования в реакции Сузуки (рисунок 3.12 (а)).

На рисунке 3.13 представлена ПЭМ микрофотография катализатора Pd/MN100-2, взятого после однократного использования в реакции Сузуки, а также распределение наночастиц по размерам. ПЭМ показала, что после использования в реакции Сузуки средний диаметр наночастиц Pd составил 4.5 ± 1.2 нм. Важно отметить, что в этом образце также была обнаружена фракция маленьких наночастиц палладия размером менее 2 нм (рисунок 3.13 (б)). Таким образом, можно сделать

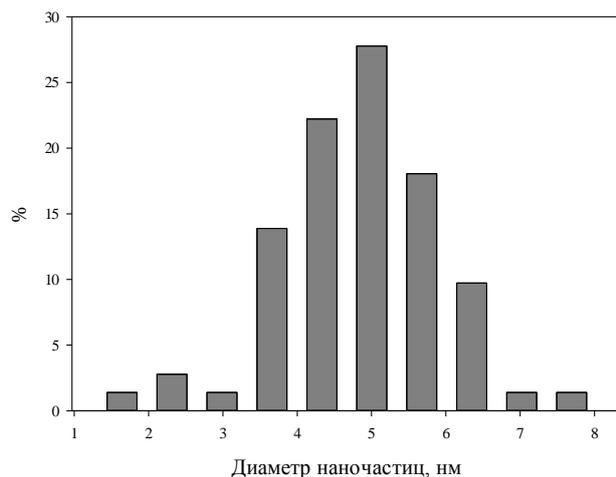
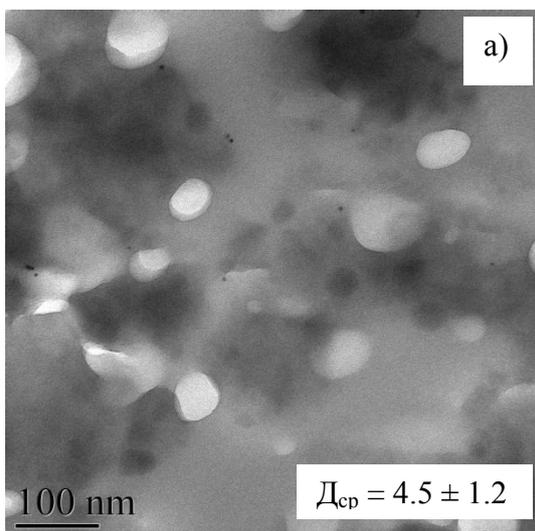
вывод, что низкая скорость процесса осаждения Pd(0) и агрегации наночастиц палладия в ходе проведения реакции Сузуки с использованием исходного (невосстановленного) образца Pd/MN100-2, вероятно, отвечает за наблюдаемую активность данного катализатора.



а) ПЭМ микрофотография катализатора Pd/MN100-1; б) гистограмма распределения наночастиц по размерам

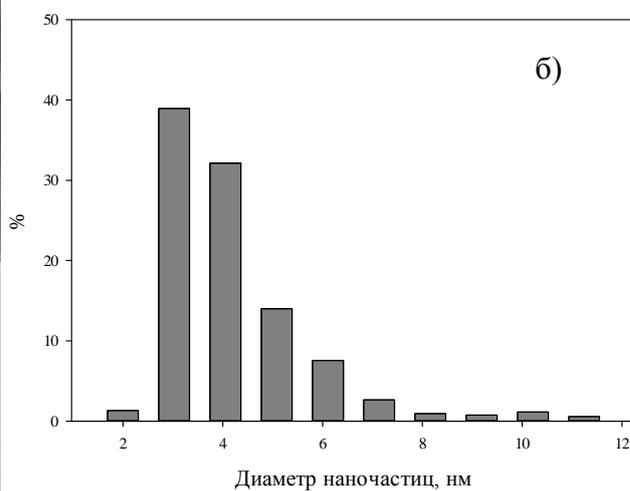
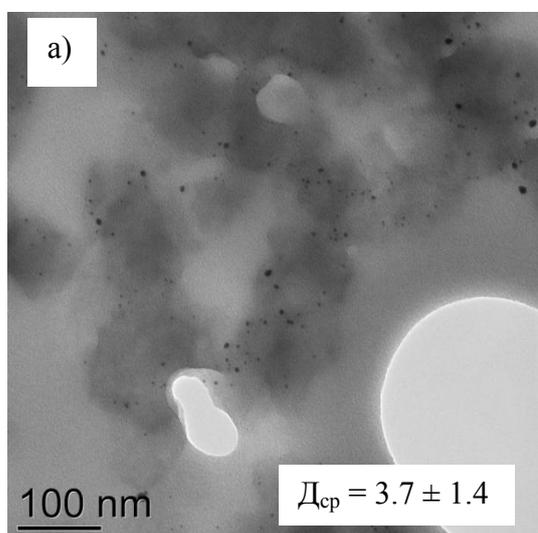
Рисунок 3.12 – Результаты ПЭМ исследования катализатора Pd/MN100-1, взятого после однократного использования в реакции Сузуки

В катализаторе Pd/MN100-3 после однократного использования в реакции Сузуки сформировались наночастицы палладия с относительно широким распределением по размерам (средний диаметр составил 3.7 ± 1.4 нм), а также агрегаты наночастиц диаметром до 11 нм (рисунок 3.14). Таким образом, в случае образцов Pd/MN100-2 и Pd/MN100-3 данные ПЭМ не могут объяснить наблюдаемые различия в каталитической активности и быструю дезактивацию образца Pd/MN100-3.



а) ПЭМ микрофотография катализатора Pd/MN100-2; б) гистограмма распределения наночастиц по размерам

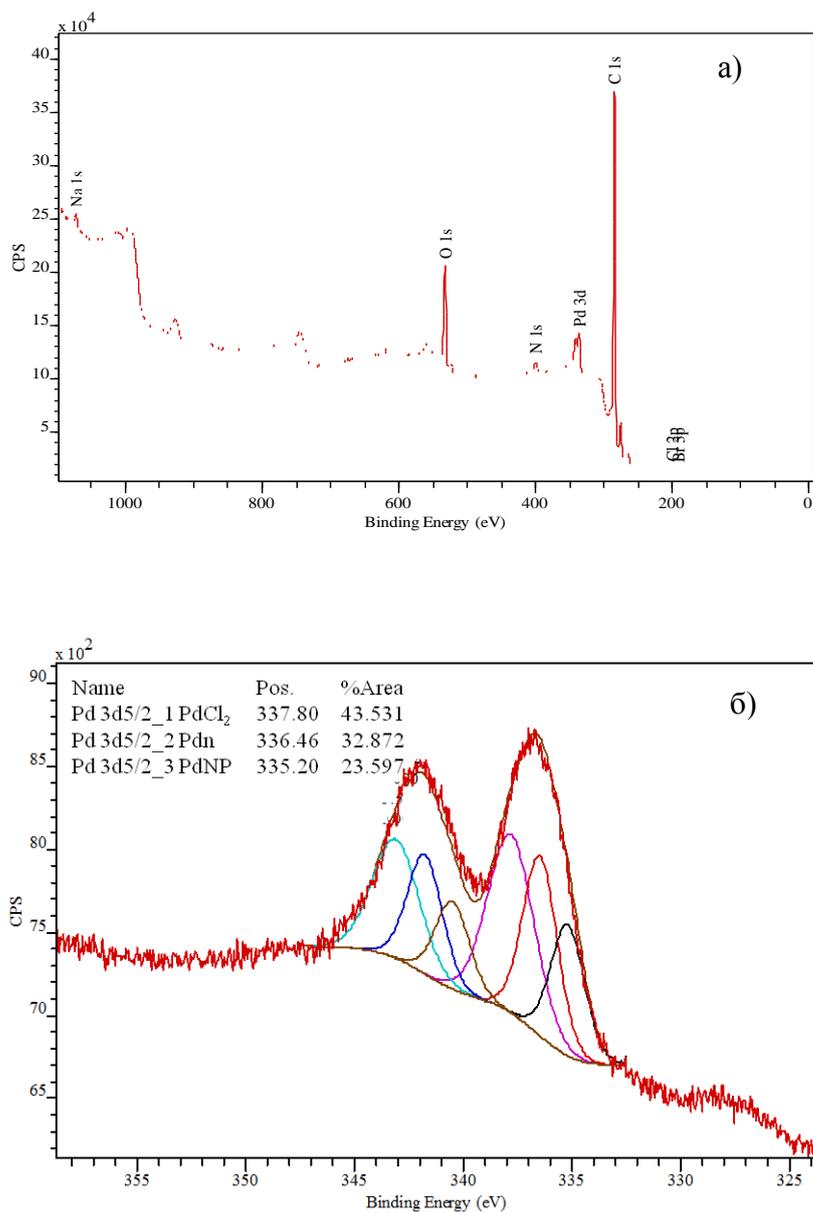
Рисунок 3.13 – Результаты ПЭМ исследования катализатора Pd/MN100-2, взятого после однократного использования в реакции Сузуки



а) ПЭМ микрофотография катализатора Pd/MN100-3; б) гистограмма распределения наночастиц по размерам

Рисунок 3.14 - Результаты ПЭМ исследования катализатора Pd/MN100-3, взятого после однократного использования в реакции Сузуки

Невосстановленные катализаторы, взятые после однократного использования в реакции Сузуки, также были охарактеризованы методом РФЭС (обзорные спектры, спектры высокого разрешения и модельное разложение 3d подуровня палладия всех образцов представлены на рисунках 3.15 – 3.17). Химические состояния палладия, обнаруженные на поверхности отработанных катализаторов по результатам моделирования его 3d подуровня, представлены в таблице 3.4.



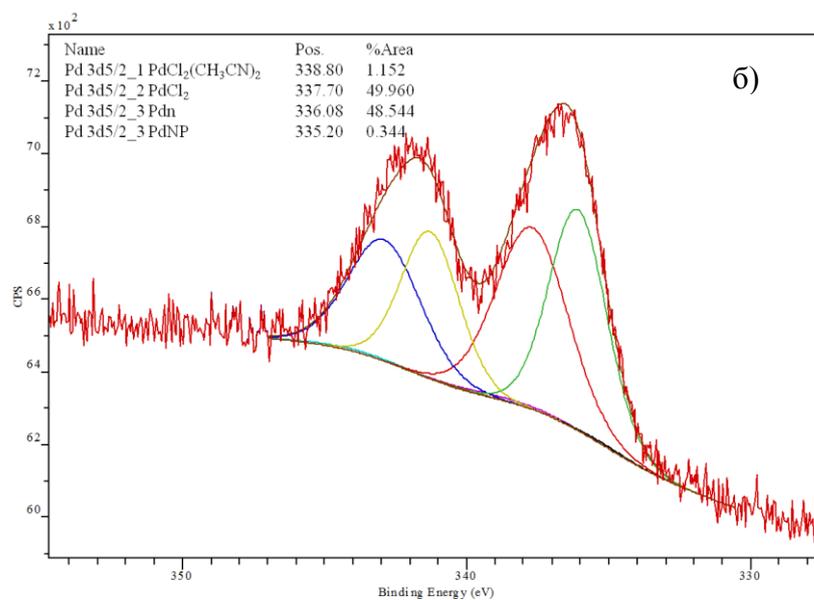
а) обзорный спектр; б) спектр высокого разрешения 3d подуровня Pd

Рисунок 3.15 – Результаты РФЭС исследования образца Pd/MN100-1 после однократного использования в реакции Сузуки

Для всех катализаторов после первого использования процентное содержание Pd(II) на поверхности снизилось в 1.5 – 1.7 раз, тогда как суммарное процентное содержание кластеров и наночастиц увеличилось приблизительно в 2 – 3 раза по сравнению с исходными (невосстановленными) катализаторами (см. таблицу 3.1). Однако, в случае образцов Pd/MN100-1 и Pd/MN100-3 обнаруживается присутствие на поверхности значительной доли металлического палладия именно в форме наночастиц и/или их агрегатов, что согласуется с данными ПЭМ. Необходимо также отметить, что после реакции Сузуки на поверхности всех образцов в 2 – 3 раза увеличилось содержание Pd, что, вероятно, связано с процессом вымывания в ходе реакции растворимых форм палладия, которое сопровождается миграцией палладия из объема полимера к его поверхности.

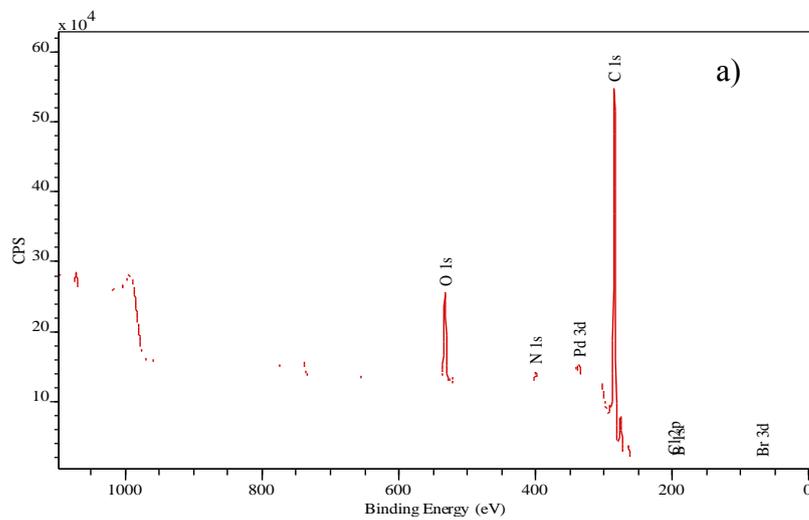
Таблица 3.4 - Результаты РФЭС исследования химических состояний палладия для невосстановленных катализаторов серии Pd/MN100, взятых после однократного использования в реакции Сузуки

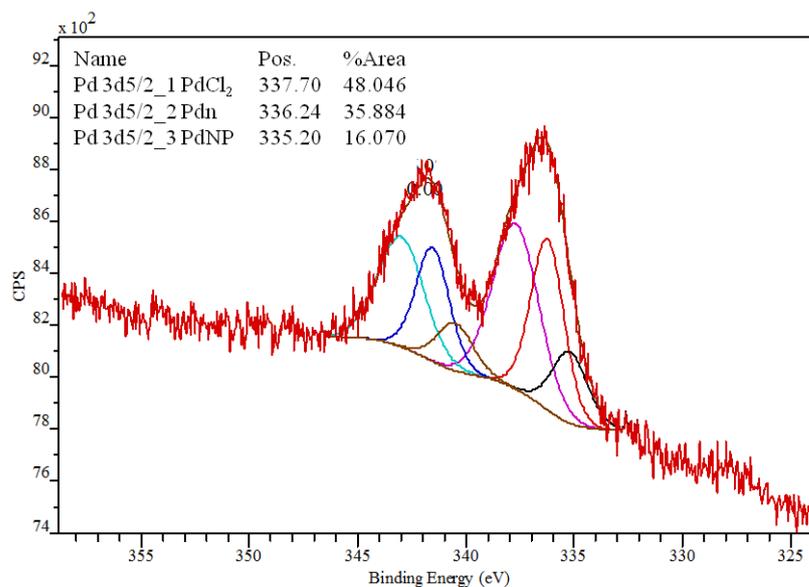
Катализатор	Содержание палладия на поверхности, ат.%	Состав, ат.%	Химическое состояние палладия	Энергия связи, ± 0.1 эВ, Pd $3d_{5/2}$
Pd/MN100-1 после 1 использования	1.43	43.5	PdCl ₂	337.8
		32.9	Кластеры Pd	336.5
		23.6	Наночастицы Pd	335.2
Pd/MN100-2 после 1 использования	0.60	1.2	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	338.8
		50.0	PdCl ₂	337.7
		48.5	Кластеры Pd	336.1
		0.3	Наночастицы Pd	335.2
Pd/MN100-3 после 1 использования	0.51	48.0	PdCl ₂	337.7
		35.9	Кластеры Pd	336.2
		16.1	Наночастицы Pd	33.3



а) обзорный спектр; б) спектр высокого разрешения 3d подуровня Pd

Рисунок 3.16 – Результаты РФЭС исследования образца Pd/MN100-2 после одного использования в реакции Сузуки





а) обзорный спектр; б) спектр высокого разрешения 3d подуровня Pd

Рисунок 3.17 – Результаты РФЭС исследования образца Pd/MN100-3 после одного использования в реакции Сузуки

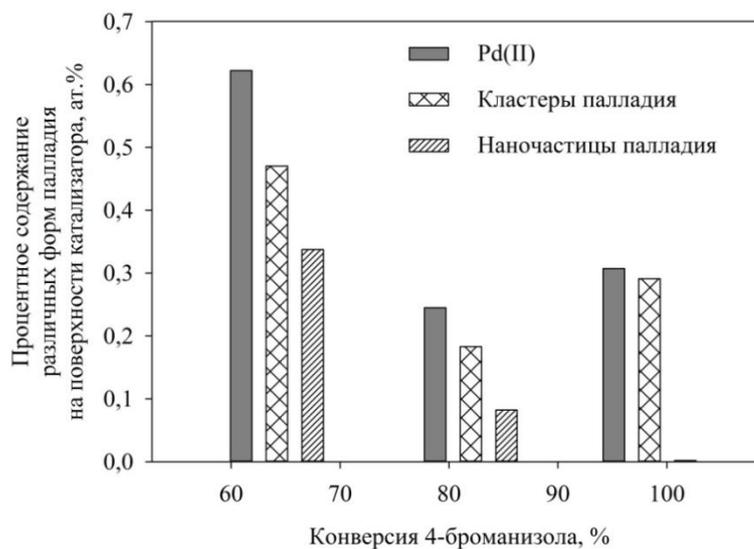


Рисунок 3.18 - Зависимость конверсии 4-броманизола от процентного содержания различных форм палладия на поверхности катализатора

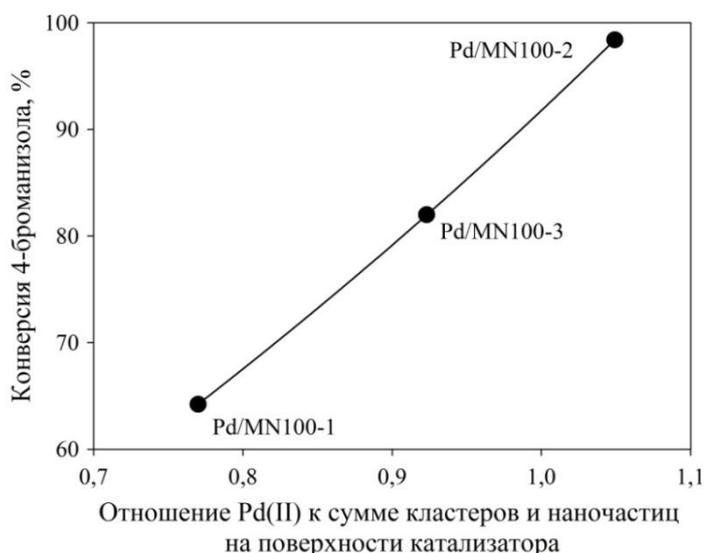


Рисунок 3.19 - Зависимость конверсии 4-броманизола от отношения Pd(II) к сумме кластеров и наночастиц на поверхности катализатора

Кроме того, было показано, что поверхность всех катализаторов после использования в реакции Сузуки содержит натрий, бор и бром в количествах менее 0.6 ат.%. Таким образом, можно сделать вывод, что в процессе реакции происходит незначительная адсорбция компонентов реакционной смеси в СПС.

Восстановленные катализаторы, синтезированные при варьировании природы прекурсора Pd, были также протестированы в реакции Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) при следующих условиях: основание NaOH (1.5 ммоль), температура 60 °С, растворитель – водный раствор этанола (80 об.%, общий объем жидкой фазы 30 мл), инертная атмосфера (азот), масса катализатора – 50 мг. Результаты тестирования представлены на рисунке 3.20 и в таблице 3.5.

Как и в случае с исходными (невосстановленными) образцами максимальная конверсия 4-броманизола (88.7%) была получена при использовании катализатора Pd/MN100-2-B. При этом активность всех восстановленных катализаторов была ниже по сравнению с исходными (невосстановленными) (рисунок 3.21). Вероятно, это связано с тем фактом, что в случае исходных катализаторов серии Pd/MN100 каталитически активной фазой являлись соединения Pd(II) (см. рисунок 3.19), тогда как в случае образцов, предварительно восстановленных в токе водорода и

содержащих палладий преимущественно в форме наночастиц (см. данные РФЭС (таблица 3.2) и ПЭМ), наблюдались более низкие скорости превращения 4-броманизола (рисунок 3.21) вследствие необходимости перехода палладия под действием арилгалогенида из состояния Pd(0) в Pd(II).

Таблица 3.5 – Результаты тестирования восстановленных катализаторов серии Pd/MN100, синтезированных с использованием различных прекурсоров Pd (значения указаны на время реакции 180 мин)

Катализатор	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %
Pd/MN100-1-B	60.8	99.2	60.3
Pd/MN100-2-B	88.7	98.0	87.0
Pd/MN100-3-B	80.4	97.5	78.4

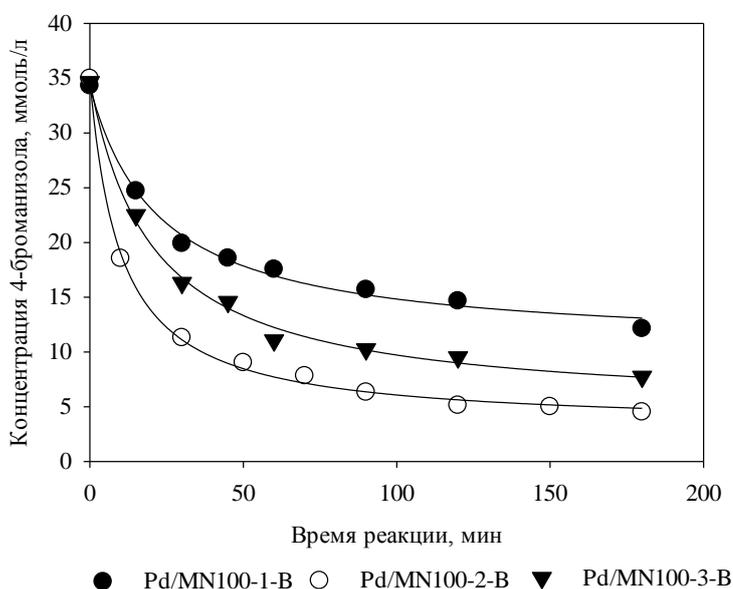


Рисунок 3.20 – Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании природы прекурсора Pd для восстановленных катализаторов

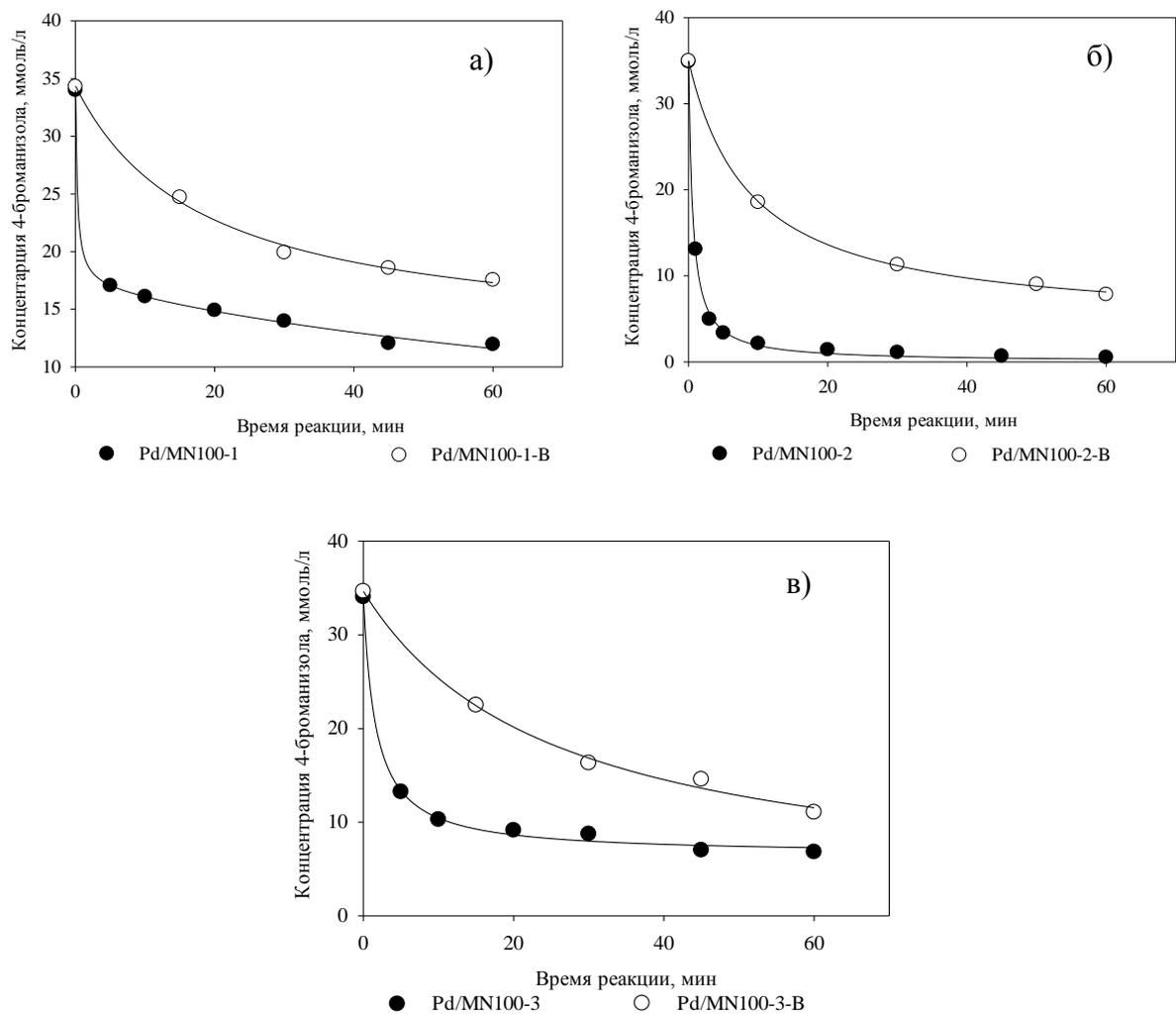
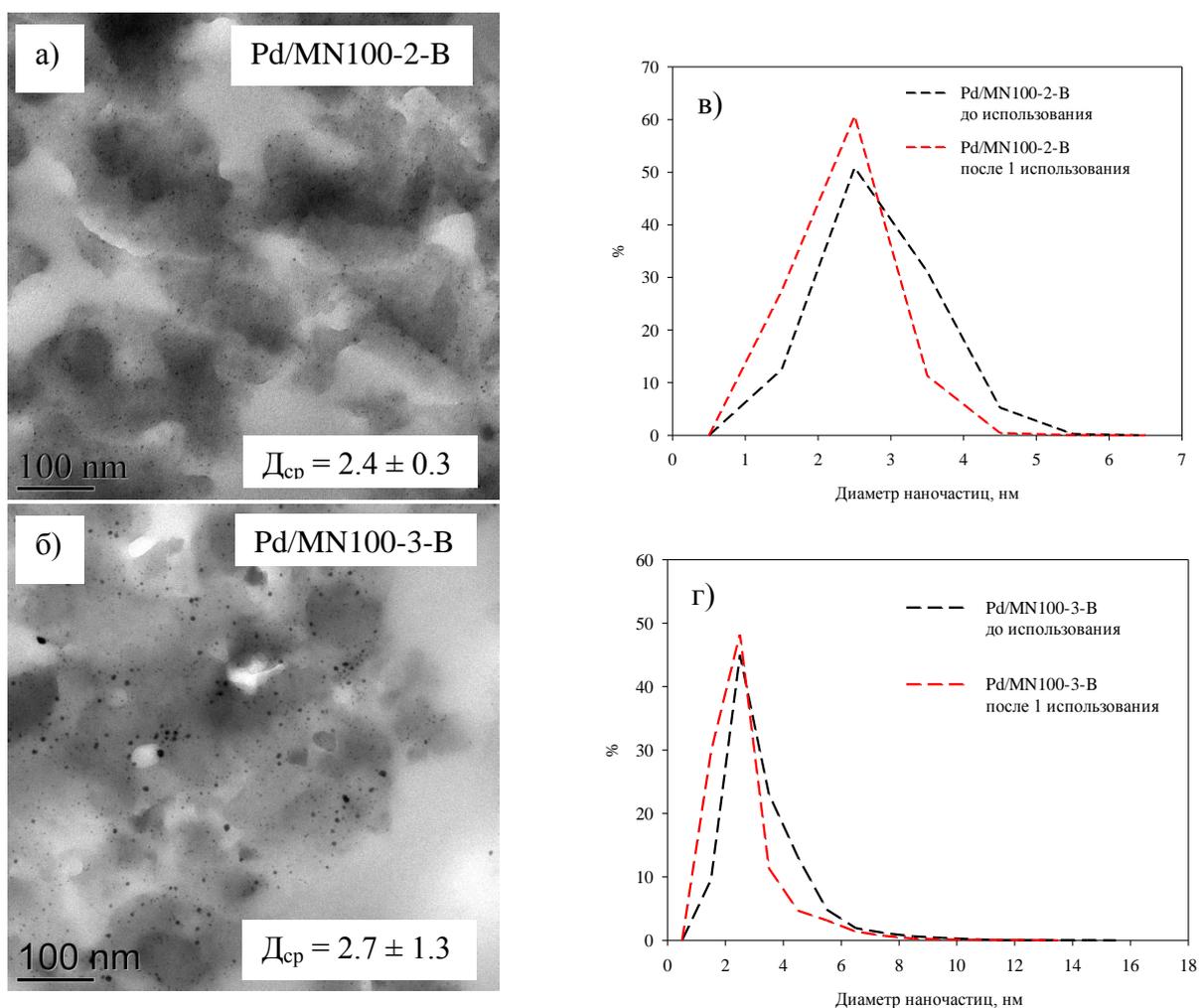


Рисунок 3.21 – Зависимость концентрации 4-броманизола от времени для исходных (невосстановленных) и восстановленных в токе водорода катализаторов

Следует отметить, что предварительное восстановление катализаторов привело к формированию наночастиц палладия диаметром порядка 2 – 4 нм, независимо от природы прекурсора (рисунки 3.4 – 3.6). Таким образом, принимая во внимание размер наночастиц, также невозможно объяснить наблюдаемые различия в активности восстановленных катализаторов на основе СПС марки MN100.



а) ПЭМ микрофотографии катализаторов Pd/MN100-2-B и б) Pd/MN100-3-B, взятых после однократного использования в реакции Сузуки; в, г) гистограммы распределения наночастиц по размерам для катализаторов Pd/MN100-2-B и Pd/MN100-3-B до и после реакции Сузуки

Рисунок 3.22 - Результаты ПЭМ исследования восстановленных катализаторов серии Pd/MN100 после однократного использования в реакции Сузуки

Для образцов Pd/MN100-2-B и Pd/MN100-3-B, как для наиболее активных, также были получены данные ПЭМ микрофотографии после однократного использования в реакции Сузуки (рисунок 3.22 (а) и (б)). Было обнаружено, что после реакции кросс-сочетания средний диаметр наночастиц в обоих катализаторах незначительно уменьшается (рисунок 3.22 (в) и (г)), что свидетельствует о процессе перехода палладия из состава наночастиц в растворимое состояние. Это подтверждает

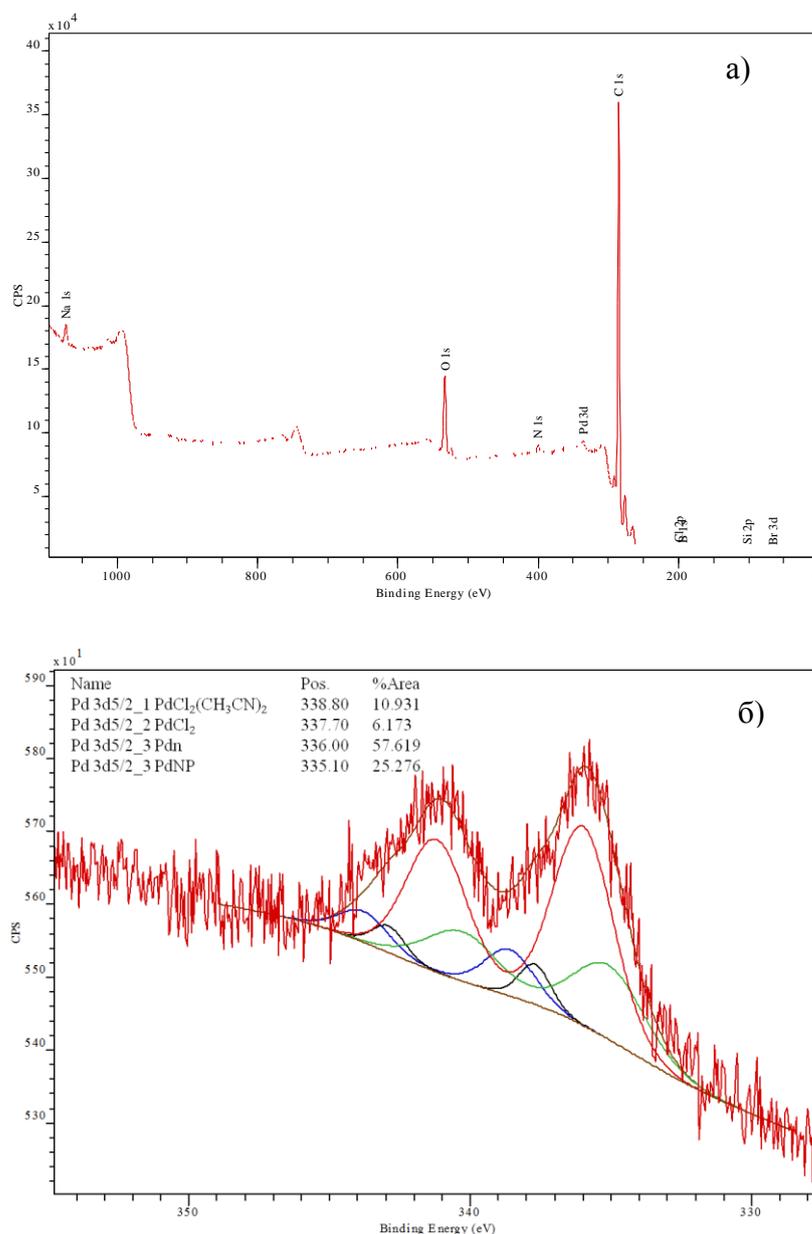
выдвинутое предположение о том, что наночастицы палладия, образовавшиеся в процессе восстановления, служат источником Pd(II), отвечающих за наблюдаемую активность катализаторов.

Принимая допущение, что имеет место гомогенный механизм, и растворимые формы Pd (II), образующиеся в результате взаимодействия наночастиц Pd(0) с 4-броманизолом, отвечают за наблюдаемую каталитическую активность, была найдена противоположная зависимость (рисунок 3.23): чем больше наночастиц на поверхности катализатора, тем выше конверсия 4-броманизола.



Рисунок 3.23 - Зависимость конверсии 4-броманизола от отношения Pd(II) к сумме кластеров и наночастиц на поверхности восстановленного катализатора

Необходимо также отметить, что согласно данным РФЭС (рисунок 3.24) в образце Pd/MN100-2-B после реакции Сузуки увеличилось содержание палладия на поверхности, что, вероятно, связано с процессом вымывания палладия, которое приводит к миграции палладия из объема полимера к его поверхности. В тоже время, после однократного использования катализатора Pd/MN100-2-B снизилось содержание $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и наночастиц палладия на поверхности, при этом доля кластеров увеличилась.



а) обзорный спектр; б) спектр высокого разрешения 3d подуровня Pd

Рисунок 3.24 – Результаты РФЭС исследования образца Pd/MN100-2-V после одного использования в реакции Сузуки

Таким образом, представленные данные позволяют предположить, что низкая скорость процесса осаждения Pd(0) и агрегации наночастиц палладия в ходе проведения реакции Сузуки с использованием исходного (невосстановленного) образца Pd/MN100-2, вероятно, отвечает за наблюдаемую активность данного катализатора. Следовательно, можно предположить, что достаточное количество

NaOH не только позволяет получить более высокую конверсию 4-броманизола, но предотвращает быструю агрегацию наночастиц палладия, что объясняет наличие крупных агрегатов в случае образцов Pd/MN100-1 и Pd/MN100-3 при конверсии 4-броманизола, далекой от 100%.

Необходимо также отметить, что после реакции Сузуки на поверхности всех образцов в 2 – 3 раза увеличилось содержание Pd, что, вероятно, связано с процессом вымывания в ходе реакции растворимых форм палладия, которое сопровождается миграцией палладия из объема полимера к его поверхности. Исходя из выше сказанного, можно предположить, что реакция протекает в растворе (т.е. механизм реакции гомогенный) с последующим переосаждением палладия в виде наночастиц. Следует отметить, что предварительное восстановление катализаторов привело к формированию наночастиц палладия диаметром порядка 2 – 4 нм, независимо от природы прекурсора (рисунки 3.4 – 3.6). Таким образом, принимая во внимание размер наночастиц, также невозможно объяснить наблюдаемые различия в активности восстановленных катализаторов на основе СПС марки MN100. Следовательно, различия в активности восстановленных катализаторов, вероятно, также как и в случае с исходными образцами, связаны с недостаточным количеством основания NaOH. Таким образом, для получения более полной конверсии 4-броманизола при использовании катализаторов Pd/MN100-1 и Pd/MN100-3, вероятно, необходимо большее количество основания.

3.3 Влияние условий проведения реакции Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой

Предварительные опыты, проведенные в отсутствие одного из реагентов, показали, что без фенилбороновой кислоты концентрация 4-броманизола в реакционной смеси не изменяется, означая, что в условиях реакции с использованием катализаторов серии Pd/MN100 процессы дебромирования и гомосочетания 4-броманизола не протекают. С другой стороны, в отсутствие 4-броманизола происходит гомосочетание фенилбороновой кислоты и формируется побочный продукт – бифенил (выход бифенила за 60 минут составил 11%). Таким образом, неселективное поведение катализаторов при изучении реакции Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой является следствием накопления бифенила, что, как будет показано ниже, в свою очередь, зависит от соотношения реагентов.

3.3.1 Варьирование скорости перемешивания

Для подтверждения отсутствия внешнедиффузионных ограничений была проведена реакция Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) в инертной атмосфере (азот) в водном растворе этанола (80.0 об.%, 30 мл) при температуре 60°C в присутствии NaOH (1.5 ммоль) при следующих скоростях перемешивания 800, 600, 400 и 200 двусторонних качаний в минуту. Исследования влияния скорости перемешивания было проведено с применением как невосстановленного (Pd/MN100-2), так и восстановленного (Pd/MN100-2-B) катализаторов (прекурсор $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), проявивший наиболее высокую активность и селективность в ходе предварительного тестирования (см. раздел 3.2). Масса катализатора в каждом опыте составляла 50 мг.

Следует отметить, что в тех случаях, когда мало известен механизм реакции, сравнение активности проводят по начальным скоростям реакции. Однако, в случае реакции Сузуки применять данный метод не целесообразно по двум причинам: неточность графического вычисления скорости быстропротекающей реакции и тот факт, что метод не позволяет описать замедление скорости реакции. Согласно

данным Kedia и Mitchell, изучавших кинетику реакции Сузуки [106], а также экспериментальным данным, полученным в п. 3.2, в реакции кросс-сочетания помимо концентраций субстратов (4-броманизола и фенилбороновой кислоты) при выводе кинетического уравнения следует учитывать еще и концентрацию основания (NaOH). Было установлено [106], что скорость реакции подчиняется кинетическому уравнению с третьим порядком по реагентам.

Предполагая идентичность сравниваемых процессов, что исследуемый нами процесс описывается уравнением:

$$v = k \cdot [4\text{-BrAn}] \cdot [\text{ФБК}] \cdot [\text{NaOH}],$$

где k – это константа скорости реакции, $[4\text{-BrAn}]$, $[\text{ФБК}]$ и $[\text{NaOH}]$ – концентрации 4-броманизола, фенилбороновой кислоты и гидроксида натрия, соответственно.

Действительно, обработка получаемых кинетических данных по изменению концентраций 4-броманизола и 4 метоксибифенила тво времени методом наименьших квадратов, удалось получать хорошее описание экспериментальных точек и расчетных кинетических кривых с высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 \approx 0,95$) расчетных и экспериментальных значений концентраций 4-броманизола и 4-метоксибифенила (например, рис 3.25, 3.26, 3.27 и др.) Полученные константы скорости приведены в соответствующих таблицах.

Результаты тестирования исходного (невосстановленного) катализатора представлены на рисунке 3.26 и в таблице 3.6. Результаты тестирования катализатора Pd/MN100-2-B представлены на рисунке 3.27 и в таблице 3.7. Кроме того, в таблицах 3.6 и 3.7 представлены константы скорости реакции, рассчитанные с использованием интегрального метода Ньютона [130].

На рисунке 3.25 на примере данных опыта, выполненного в инертной атмосфере (под азотом) в водном растворе этанола (80.0 об.%, 30 мл) при температуре 60°C в присутствии NaOH (1.5 ммоль) при скорости перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту с использованием невосстановленного катализатора Pd/MN100-2, представлено сравнение экспериментально измеренных значений концентраций реагентов и расчетных кинетических кривых, полученных, исходя их

предположения о третьем порядке реакции (см. выше). Очевидно, что предложенное кинетическое уравнение способно достаточно точно описать наблюдаемые зависимости. Таким образом, данное уравнение было использовано для расчета констант скоростей во всех последующих экспериментах.

Таблица 3.6 – Результаты тестирования катализатора Pd/MN100-2 при варьировании скорости перемешивания (значения указаны на время реакции 60 мин)

Скорость перемешивания, двустор. качаний в минуту	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %	k $л^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$
200	94.7	95.2	90.2	6.0
400	95.5	97.0	92.6	6.0
600	94.3	95.8	90.4	6.5
800	98.6	98.1	96.7	6.5

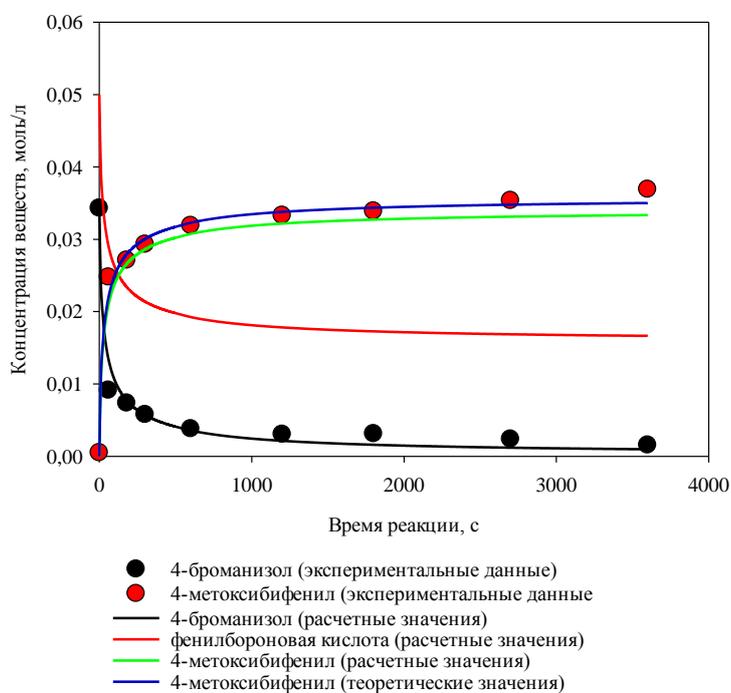


Рисунок 3.25 - Сравнение экспериментально измеренных значений концентраций реагентов и расчетных кинетических кривых, полученных, исходя их предположения о третьем порядке реакции

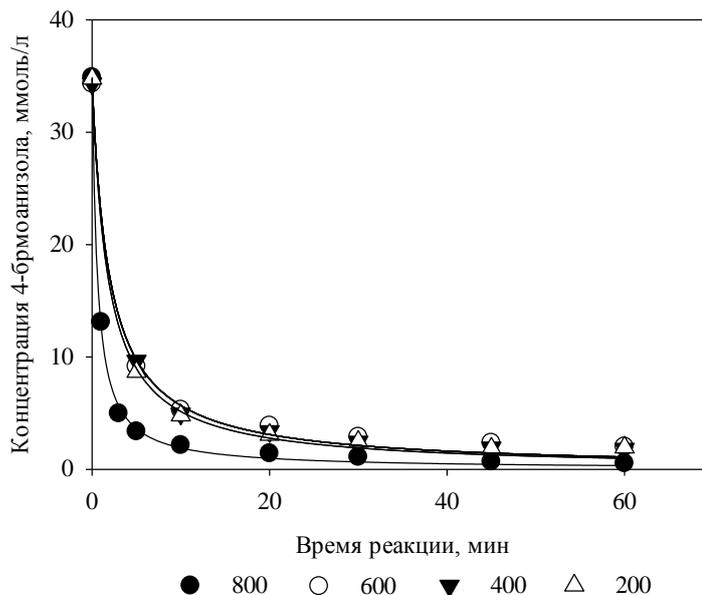


Рисунок 3.26 - Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании скорости перемешивания для исходного (невосстановленного) катализатора Pd/MN100-2

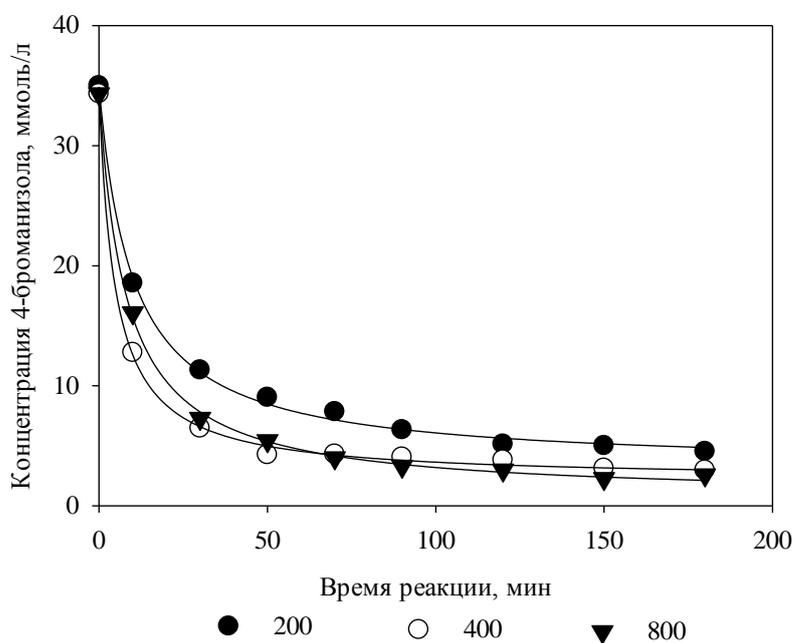


Рисунок 3.27 - Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании скорости перемешивания для восстановленного катализатора Pd/MN100-2-B

Согласно полученным данным можно заключить, что в обоих случаях скорость перемешивания в выбранном диапазоне оказывает слабое влияние на скорость превращения 4-броманизола. При этом константы скорости практически не изменяются в случае использования невосстановленного катализатора и остаются постоянными в случае восстановленного. Таким образом, можно предположить, что в выбранном диапазоне скоростей перемешивания отсутствуют внешнедиффузионные ограничения.

Таблица 3.7 – Результаты тестирования катализатора Pd/MN100-2-B при варьировании скорости перемешивания (значения указаны на время реакции 180 мин)

Скорость перемешивания, двустор. качаний в минуту	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метокси-бифенила, %	k л ² моль ⁻² мин ⁻¹
200	85.3	96.7	82.5	2.5
400	87.4	96.8	84.6	2.5
800	88.7	98.0	87.0	2.5

Таким образом, так как константы скорости остаются постоянными, то, независимо от типа катализатора, скорость перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту гарантирует отсутствие лимитации скорости реакции Сузуки внешней диффузией реагентов.

3.3.2 Влияние изменения концентрации фенилбороновой кислоты на протекание реакции Сузуки

Для исследования влияния начальной концентрации фенилбороновой кислоты была проведена серия экспериментов в инертной атмосфере (азот) в водном растворе этанола (80.0 об.%, общий объем жидкой фазы 30 мл) при температуре 60°C в присутствии NaOH (в каждом эксперименте количество NaOH было равно количеству фенилбороновой кислоты). Для исследования был выбран невосстановленный

катализатор Pd/MN100-2 (прекурсор $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), масса катализатора – 50 мг. Результаты тестирования представлены на рисунке 3.28 и в таблице 3.8.

Было обнаружено, что скорость превращения 4-броманизола (рисунок 3.28), а также скорость образования основного продукта реакции сочетания – 4-метоксибифенила (рисунок 3.29) – хорошо коррелирует с исходным количеством фенилбороновой кислоты. Практически полную остановку реакции после 5 минут при значениях конверсии 4-броманизола, далеких от 100%, в диапазоне количеств фенилбороновой кислоты от 0.3 ммоль до 1 ммоль можно объяснить недостатком последней. При этом во всех случаях кроме накопления целевого продукта (4-метоксибифенила) также наблюдается накопление бифенила (побочного продукта), которое прямо пропорционально количеству вносимой фенилбороновой кислоты в диапазоне 0.3 – 3 ммоль и не зависит от скорости превращения 4-броманизола (рисунок 3.30). В случае использования 1.5 ммоль и 3 ммоль фенилбороновой кислоты сильное замедление скорости накопления целевого продукта при высоких степенях превращения 4-броманизола может быть также связано с недостатком NaOH, вступающим в реакцию с такими побочными продуктами, как борная кислота и бромоводород. При использовании 4 ммоль фенилбороновой кислоты скорость реакции после 5 минут заметно снижается, что, вероятно, связано с деактивацией катализатора в результате блокировки доступа 4-броманизола к каталитически активной фазе в порах полимерного носителя.

Таблица 3.8 – Результаты тестирования катализатора Pd/MN100-2 при варьировании количества фенилбороновой кислоты (значения указаны на время реакции 60 мин)

Количество фенилбороновой кислоты, ммоль	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %	k $\text{л}^2\text{моль}^{-2}\text{мин}^{-1}$
0.3	14.6	93.3	13.7	6.0
1.0	84.7	97.7	82.7	7.0
1.5	98.6	98.1	96.7	6.5
3.0	99.0	88.6	87.6	7.0
4.0	92.4	97.3	89.9	1.1

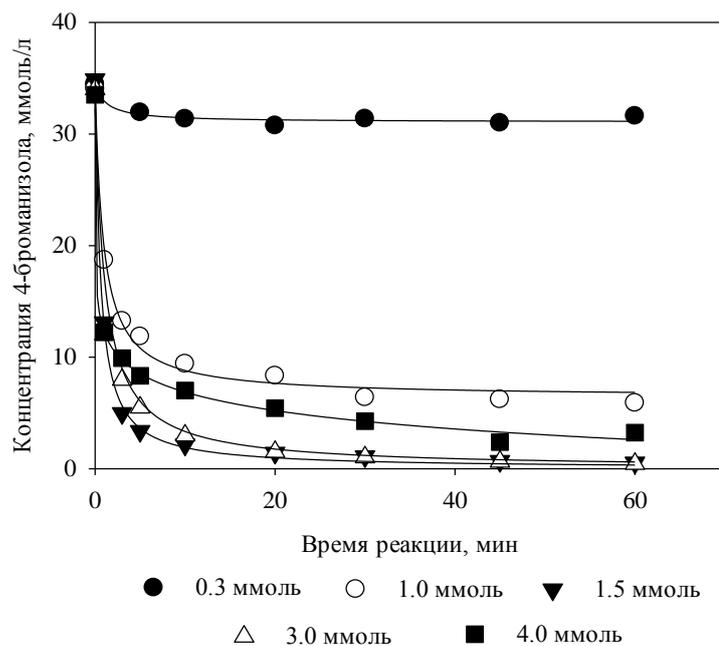


Рисунок 3.28 - Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании начального количества фенилбороновой кислоты для катализатора Pd/MN100-2

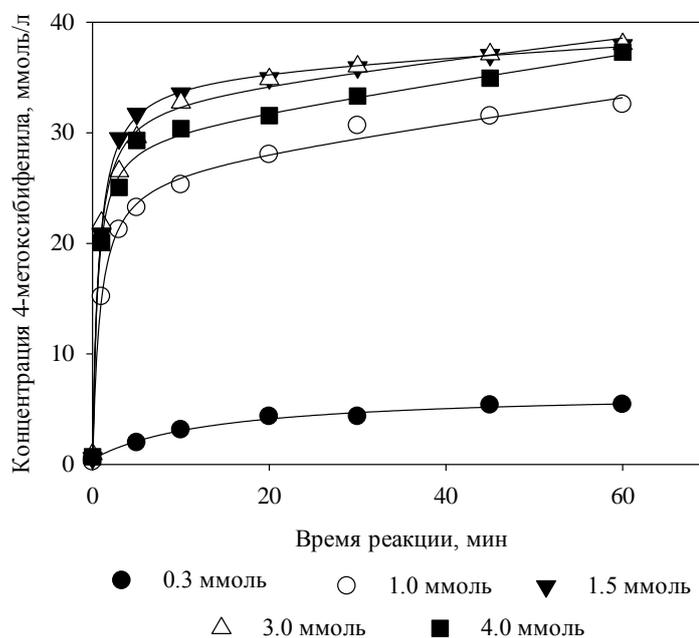


Рисунок 3.29 – Зависимость концентрации 4-метоксибифенила от времени при варьировании начального количества фенилбороновой кислоты для катализатора Pd/MN100-2

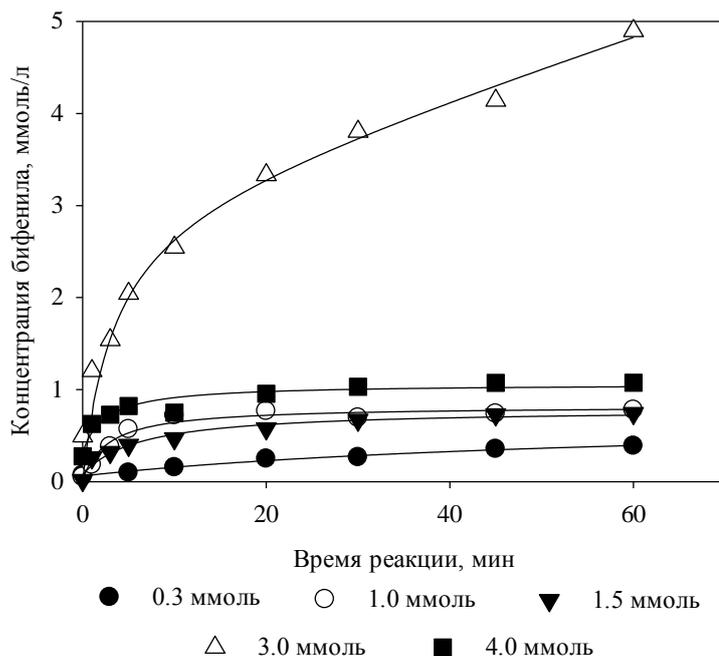


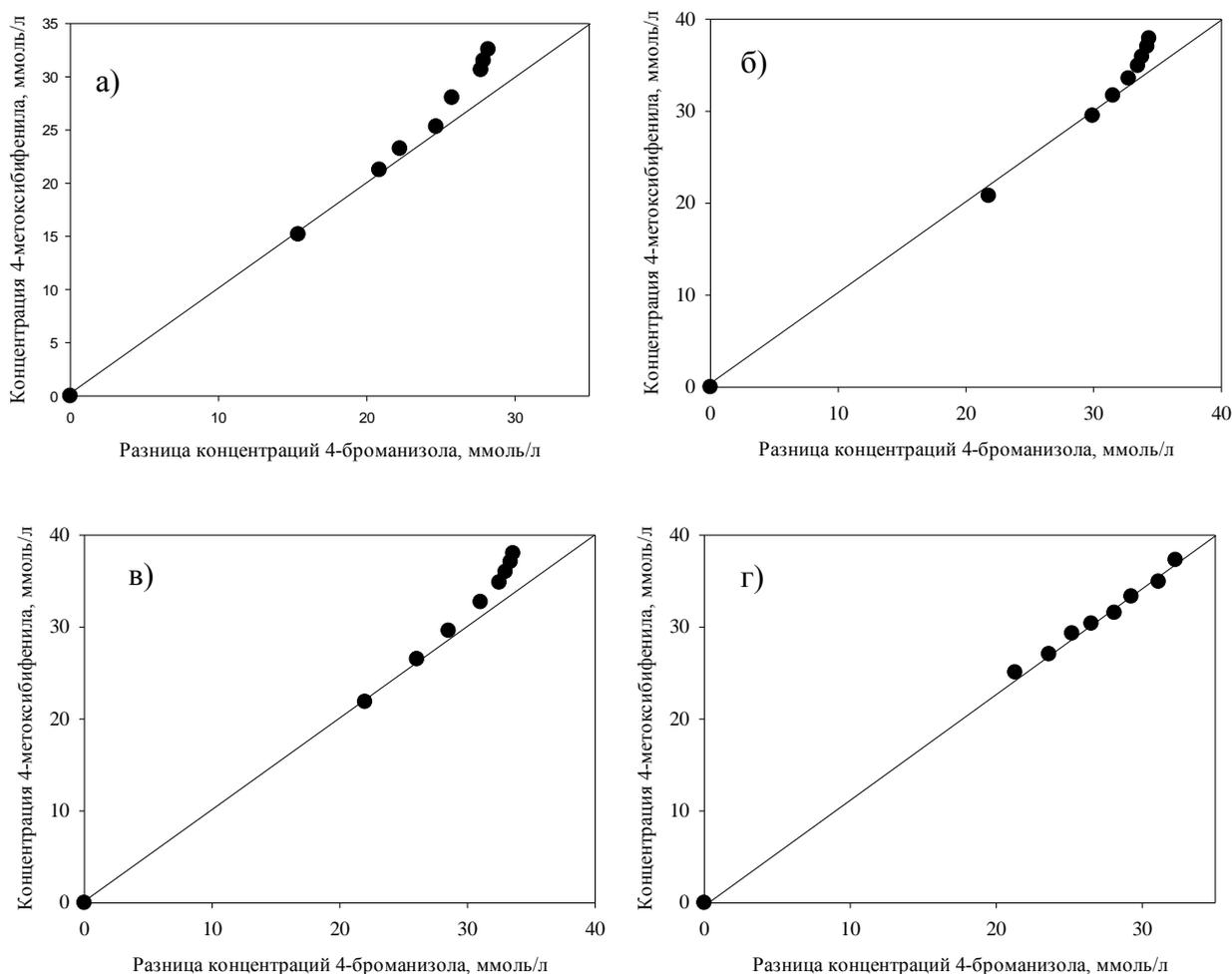
Рисунок 3.30 - Зависимость концентрации бифенила от времени при варьировании начального количества фенилбороновой кислоты для катализатора Pd/MN100-2

Таким образом, максимальная конверсия 4-броманизола (99%) была получена при использовании 3.0 ммоль фенилбороновой кислоты. Однако снизилась селективность по 4-метоксибифенилу, что привело к снижению выхода последнего на 4% по сравнению с опытом, проводимым с 1.5 ммоль фенилбороновой кислоты.

Для подтверждения того факта, что 4-броманизол расходуется только на целевую реакцию, были построены зависимости концентрации 4-метоксибифенила от разницы между начальной концентрацией 4-броманизола и его концентрацией в пробе катализата (рисунок 3.31). Как видно из рисунка 3.31, концентрация образовавшегося 4-метоксибифенила прямо пропорциональна израсходованному 4-броманизолу (тангенс угла наклона равен 1), следовательно, 4-броманизол расходуется только на целевую реакцию. Отклонения точек от прямой линии при малых концентрациях 4-броманизола при использовании 1.5 и 3.0 ммоль фенилбороновой кислоты, вероятно, связаны с небольшой адсорбцией 4-метоксибифенила в порах СПС.

Для подтверждения данного предположения был проведен опыт с 1.0 ммоль 4-броманизола (начальная концентрация составила 34.0 ммоль/л) и 1.5 ммоль

фенилбороновой кислоты в инертной атмосфере (азот) в водном растворе этанола (80.0 об.%, общий объем жидкой фазы 30 мл) при температуре 60°C в присутствии NaOH (количество NaOH было равно количеству фенилбороновой кислоты). Для исследования был выбран невосстановленный катализатор Pd/MN100-2 (прекурсор $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), масса катализатора – 50 мг. Опыт был остановлен после 10 минут реакции (концентрации 4-броманизола и 4-метоксибифенила составили соответственно 9.179 и 27.419 ммоль/л), после чего катализатор был отфильтрован и снова помещен в чистый реактор, содержащий этанол. После перемешивания в течение 60 минут в отобранной пробе был обнаружен 4-метоксибифенил (концентрация составила 1.396 ммоль/л) и незначительное количество 4-броманизола (0.502 ммоль/л), что доказывает адсорбцию продукта в порах СПС.



а) 1.0 ммоль; б) 1.5 ммоль; в) 3.0 ммоль; г) 4.0 ммоль

Рисунок 3.31 – Зависимость накопления 4-метоксибифенила от количества потраченного 4-броманизола для катализатора Pd/MN100-2

Варьирование количества фенилбороновой кислоты также было выполнено с использованием катализатора Pd/MN100-2-B, предварительно восстановленного в токе водорода, в инертной атмосфере (азот) в водном растворе этанола (80.0 об.%, 30 мл) при температуре 60°C в присутствии NaOH (количество NaOH равнялось количеству фенилбороновой кислоты). Масса катализатора в каждом опыте составляла 50 мг. Результаты тестирования представлены на рисунке 3.32 и в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты тестирования катализатора Pd/MN100-2-B при варьировании количества фенилбороновой кислоты (значения указаны на время реакции 180 мин)

Количество фенилбороновой кислоты, ммоль	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %	k л ² моль ⁻² мин ⁻¹
1.5	88.7	98.0	87.0	2.5
3.0	96.0	94.3	90.4	2.0

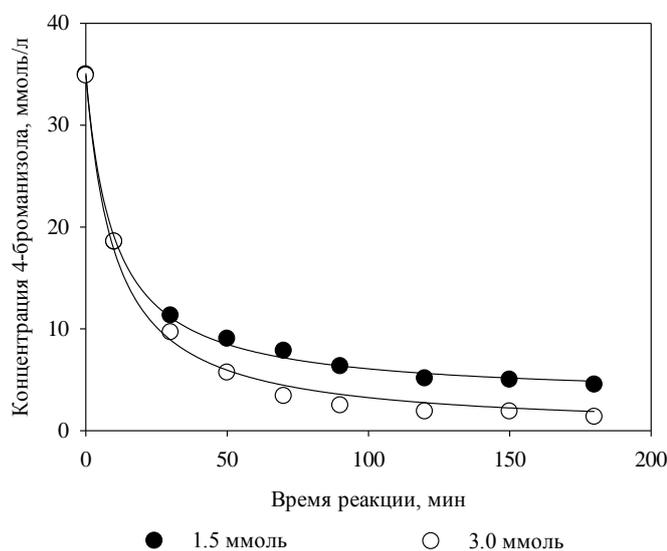


Рисунок 3.32 - Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании начального количества фенилбороновой кислоты для восстановленного катализатора Pd/MN100-2-B

В результате было обнаружено, что при использовании 3.0 ммоль фенилбороновой кислоты конверсия 4-броманизола достигает 96.0%, что на 7.3% выше, чем в опыте с 1.5 ммоль фенилбороновой кислоты. Поскольку заметные различия начинают наблюдаться при степенях превращения 4-броманизола выше 50%, то более низкая скорость реакции кросс-сочетания в случае эксперимента с 1.5 ммоль фенилбороновой кислоты может быть связано с недостаточным количеством NaOH. Однако выход 4-метоксибифенила отличался незначительно (на 3.4%), что связано со снижением селективности по целевому продукту при использовании 3.0 ммоль фенилбороновой кислоты (рисунки 3.33 и 3.34).

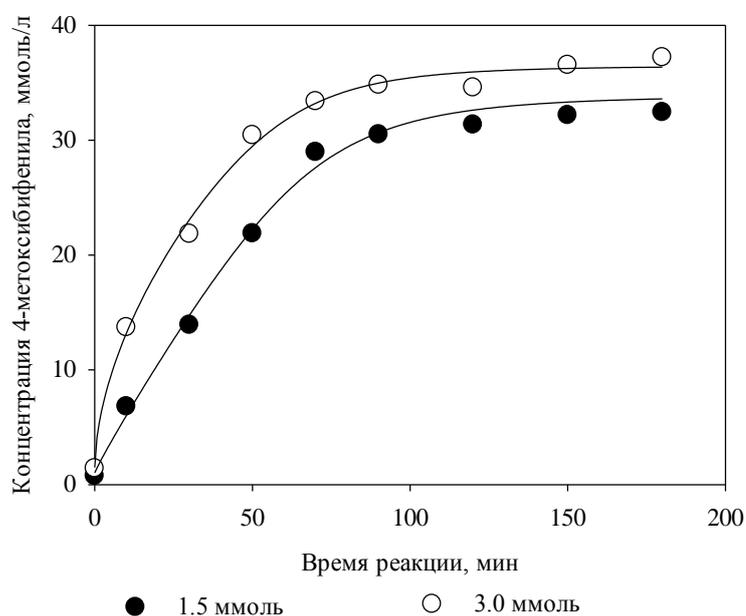


Рисунок 3.33– Зависимость концентрации 4-метоксибифенила от времени при варьировании начального количества фенилбороновой кислоты для катализатора Pd/MN100-2-B

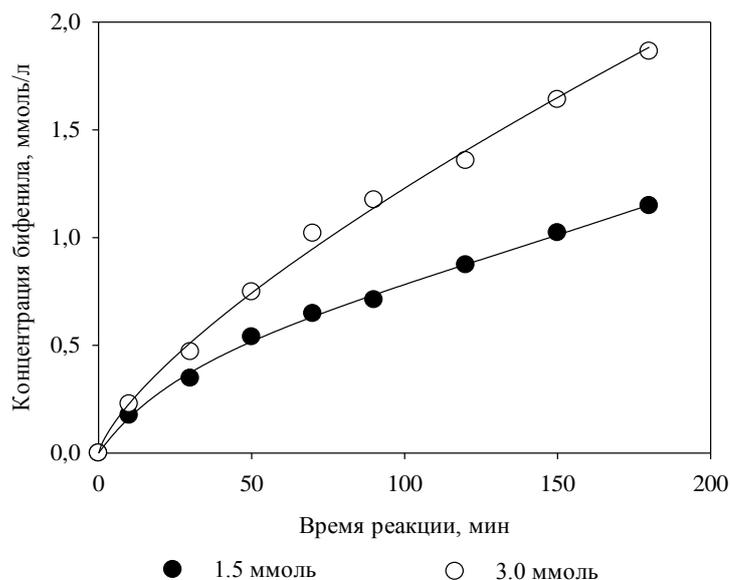


Рисунок 3.34 – Зависимость концентрации бифенила от времени при варьировании начального количества фенолбороновой кислоты для катализатора Pd/MN100-2-B

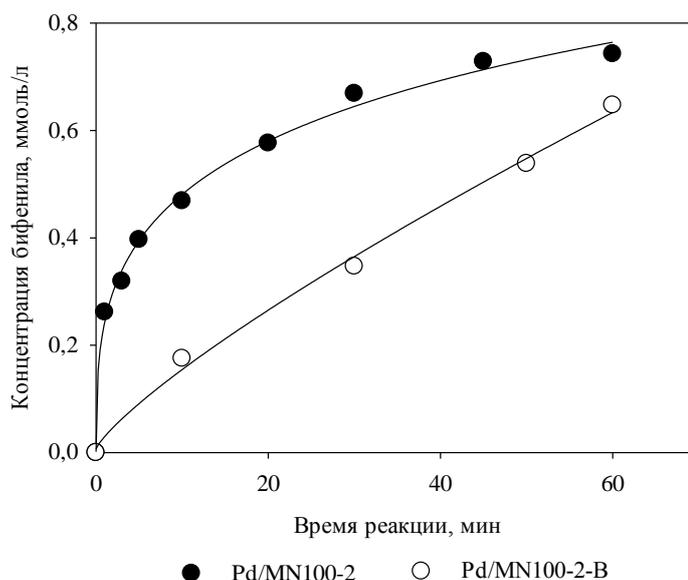


Рисунок 3.35 - Зависимость концентрации бифенила от времени при использовании исходного (невосстановленного) и восстановленного катализатора Pd/MN100-2-B

Важно отметить, что при использовании невосстановленного катализатора Pd/MN100-2 скорость накопления бифенила была выше, чем при использовании восстановленного катализатора Pd/MN100-2-B (рисунок 3.35). Вероятно, это связано с

тем, что при восстановлении формируются наночастицы Pd(0), которые выступают в качестве каталитически активной фазы и в начальный момент времени взаимодействуют с 4-броманизолом, переводя палладий в состояние Pd(II), в отличие от исходного образца, в составе которого преобладает Pd(II), способный образовывать комплексы с фенилбороновой кислотой, приводящие к быстрому накоплению бифенила сразу же после начала реакции.

Таким образом, оптимальное соотношение 4-броманизола и фенилбороновой кислоты составляет 1:1.5 ммоль. При использовании меньшего количества фенилбороновой кислоты замедляется скорость превращения 4-броманизола в 4-метоксибифенил из-за ее недостатка. При увеличении количества фенилбороновой кислоты до 3 ммоль и более, несмотря на рост скорости превращения 4-броманизола, выход целевого продукта – 4-метоксибифенила – не повышается из-за заметного снижения селективности в связи с формированием побочного продукта – бифенила.

3.3.3 Исследование влияния концентрации палладия

В ходе исследования влияния концентрации палладия с использованием как невосстановленного (Pd/MN100-2), так и восстановленного (Pd/MN100-2-B) образцов (прекурсор $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) варьировалась масса катализатора от 10 мг до 50 мг. Реакция Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) проводилась в инертной атмосфере (азот) в водном растворе этанола (80.0 об.%, 30 мл) при температуре 60°C в присутствии NaOH (1.5 ммоль) при скорости перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту. Результаты тестирования исходного (невосстановленного) катализатора представлены на рисунке 3.36 и в таблице 3.10. Результаты тестирования восстановленного катализатора представлены на рисунке 3.37 и в таблице 3.11.

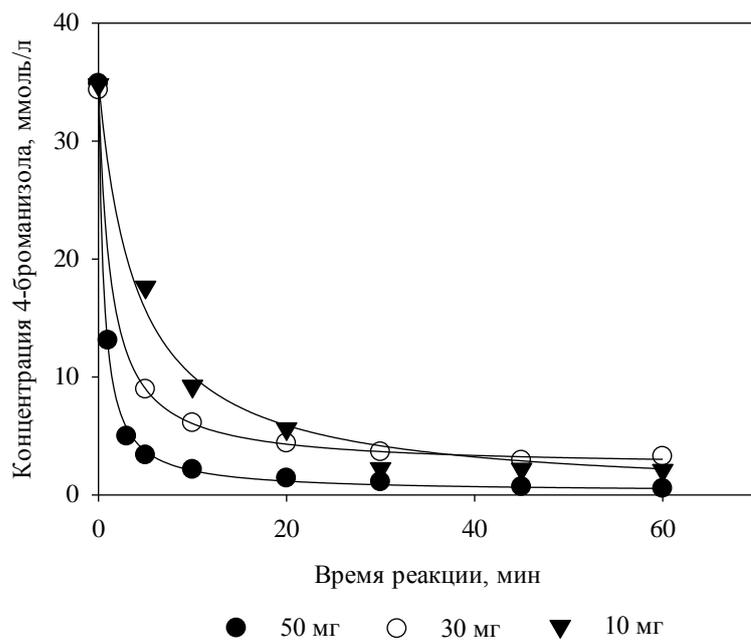


Рисунок 3.36 – Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании массы катализатора для невосстановленного катализатора Pd/MN100-2

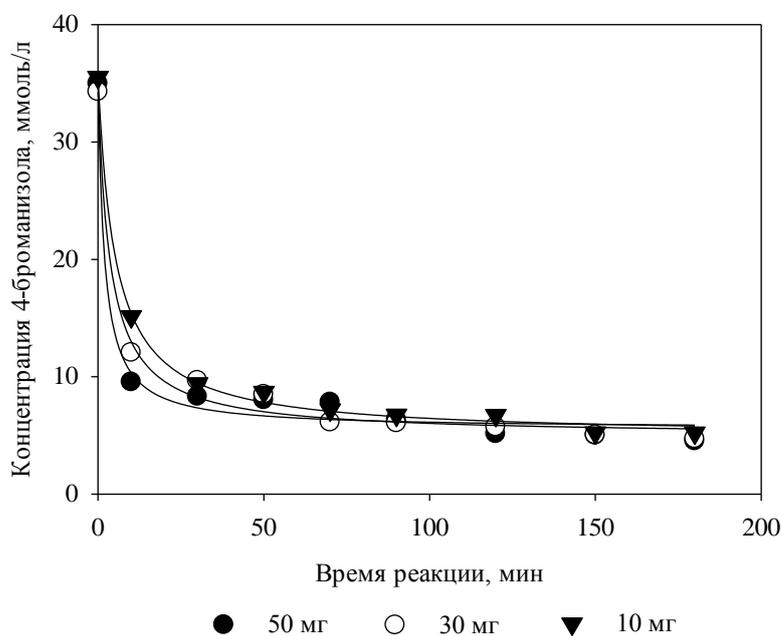


Рисунок 3.37 – Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании массы катализатора для восстановленного катализатора Pd/MN100-2-B

Таблица 3.10 – Результаты тестирования катализатора Pd/MN100-2 при варьировании массы катализатора (значения указаны на время реакции 60 мин)

Масса катализатора, мг	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %	к л ² моль ⁻² мин ⁻¹
50	98.6	98.1	96.7	6.5
30	92.4	97.8	90.4	4.1
10	86.4	97.0	83.8	1.3

Таблица 3.11 – Результаты тестирования катализатора Pd/MN100-2-B при варьировании массы катализатора (значения указаны на время реакции 60 мин)

Масса катализатора, мг	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %	к л ² моль ⁻² мин ⁻¹
50	88.7	98.0	87.0	2.5
30	88.3	97.7	86.3	1.5
10	87.6	96.1	84.2	0.5

В случае как невозстановленного, так и восстановленного в токе водорода катализатора было обнаружено (рисунки 3.36 и 3.37), что скорость реакции прямо пропорциональна количеству вносимого металла-катализатора (константы скорости равны 6.5, 4.1 и 1.3 при использовании невозстановленного катализатора и 2.5, 1.6 и 0.5 при использовании восстановленного катализатора), что является косвенным подтверждением отсутствия как внешне-, так и внутридиффузионных ограничений [131]. Необходимо отметить, что данный критерий используется в случае, если образцы имеют одинаковый состав и морфологию каталитически активной фазы (например, одинаковый средний диаметр частиц и распределение по размерам) [131]. В описываемом случае образцы катализаторов серии Pd/MN100 брались из одной партии, что позволило применить факт пропорциональности скорости реакции

количеству вносимого палладия как доказательство протекания процесса в кинетической области.

3.3.4 Исследование влияния температуры

Для исследования влияния температуры была выполнена реакция Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (3.0 ммоль) в инертной атмосфере (азот) в водном растворе этанола (80.0 об.%, 30 мл) в диапазоне температур 40 – 60 °С в присутствии NaOH (количество NaOH соответствовало количеству фенилбороновой кислоты) при скорости перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту. Для исследования был выбран невосстановленный катализатор Pd/MN100-2 (прекурсор $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), масса катализатора составила 50 мг. Результаты тестирования исходного (невосстановленного) катализатора представлены на рисунке 3.38 и в таблице 3.12.

При сравнении экспериментальных данных, полученных при варьировании температуры реакции, становится очевидным, что при понижении температуры до 50 °С скорость превращения 4-броманизола снижается почти в два раза по сравнению с опытом, выполненным при 60 °С. При этом дальнейшее снижение температуры до 40 °С не вносит существенных изменений в скорость реакции. Данный наблюдаемый эффект можно отнести на счет многостадийности самого каталитического цикла реакции Сузуки, то есть наблюдаемые скорости реакции включают в себя скорости процессов перехода палладия из окисленного состояния в восстановленное и обратно, а также скорости кластерообразования и агрегации наночастиц палладия и их растворения.

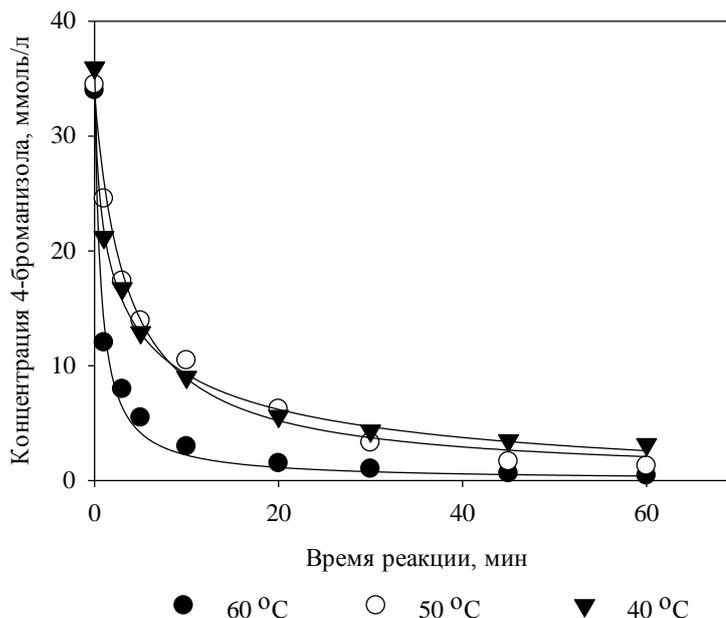


Рисунок 3.38 – Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании температуры с использованием катализатора Pd/MN100-2

Таблица 3.12 – Результаты тестирования катализатора Pd/MN100-2 при варьировании температуры (значения указаны на время реакции 60 мин)

Температура, °C	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %	k л ² моль ⁻² мин ⁻¹
60	99.0	88.6	87.6	7.0
50	97.2	87.6	85.3	4.0
40	92.5	91.7	84.8	3.2

Таким образом, 60 °C является наиболее оптимальной температурой для проведения реакции Сузуки с использованием катализаторов на основе СПС. Однако, необходимо отметить, что незначительное различие в скорости реакции при температуре ниже 60°C не позволяет произвести корректную оценку энергии активации процесса.

3.3.5 Исследование влияния типа и концентрации основания

Для исследования влияния основания была выполнена реакция Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) в инертной атмосфере (азот) в водном растворе этанола (80.0 об.%, 30 мл) при температуре 70 °С в присутствии следующих соединений: NaOH, Na₂CO₃ и K₂CO₃ (количество основания соответствовало количеству фенилбороновой кислоты) при скорости перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту. Для исследования был выбран невосстановленный катализатор Pd/MN100-2 (прекурсор PdCl₂(CH₃CN)₂), масса катализатора составила 50 мг. Результаты тестирования исходного (невосстановленного) катализатора представлены на рисунке 3.39 и в таблице 3.13.

Было обнаружено, что конверсия 4-броманизола возрастает с 95.6% до 98.6% с увеличением силы основания в ряду K₂CO₃ < Na₂CO₃ < NaOH. Это можно объяснить тем, что основание играет двойственную роль в реакции Сузуки. С одной стороны оно ускоряет стадию трансметаллирования, а с другой – ограничивает формирование нереакционноспособных анионов [132]. Таким образом, увеличивая концентрацию OH⁻, можно повысить полноту конверсии 4-броманизола [132].

Таблица 3.13 - Результаты проведения реакции Сузуки при варьировании типа и количества основания с использованием катализатора Pd/MN100-2 (значения указаны на время реакции 60 мин)

Тип основания	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %	k л ² моль ⁻² мин ⁻¹
K ₂ CO ₃	95.0	98.5	93.7	12.0
Na ₂ CO ₃	97.7	98.3	96.0	12.5
NaOH	98.6	98.1	96.7	11.0

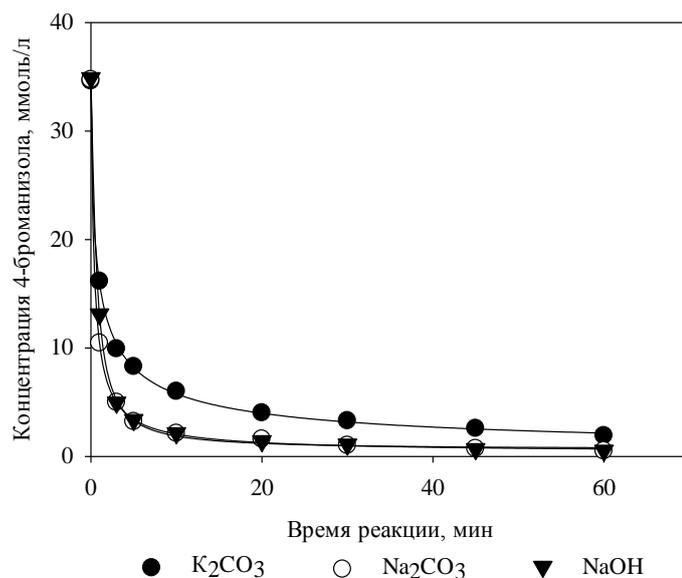


Рисунок 3.39 – Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании основания с использованием катализатора Pd/MN100-2

Для исследования влияния концентрации основания была выполнена реакция Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) в инертной атмосфере (азот) в водном растворе этанола (80.0 об.%, 30 мл) при температуре 60°C в присутствии NaOH (количество NaOH составило 1.0, 1.5 и 2.0 ммоль) при скорости перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту. Для исследования выбран невосстановленный катализатор Pd/MN100-2 (прекурсор PdCl₂(CH₃CN)₂), масса катализатора составила 50 мг. Результаты тестирования исходного (невосстановленного) катализатора представлены на рисунке 3.40 и в таблице 3.14.

Очевидно, что снижение количества NaOH с 1.5 ммоль до 1.0 ммоль приводит к соответствующему уменьшению конверсии 4-броманизола с 98.6% до 78.4%, что доказывает тот факт, что недостаток основания может приводить к преждевременной остановке кросс-сочетания. Вероятно, это связано с тем, что основание необходимо для активации фенилбороновой кислоты и нейтрализации борной кислоты, образующейся в процессе реакции, но при относительно высокой селективности по продукту кросс-сочетания эквимолярного количества основания достаточно для обеспечения высокой скорости трансформации 4-броманизола, [133]. При повышении

количества NaOH с 1.5 ммоль до 2.0 ммоль конверсия 4-броманизола остается практически неизменной (таблица 3.14, рисунок 3.40). Данный факт является подтверждением того, что доступность фенолбороновой кислоты и ее активация эквимолярным количеством основания является необходимым условием протекания реакции Сузуки.

Таблица 3.14 – Результаты тестирования катализатора Pd/MN100-2 при варьировании количества основания (значения указаны на время реакции 60 мин)

Количество основания, ммоль	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %	k л ² моль ⁻² мин ⁻¹
1.0	91.0	98.6	89.7	7.5
1.5	98.6	98.1	96.7	6.5
2.0	98.8	97.0	95.8	6.0

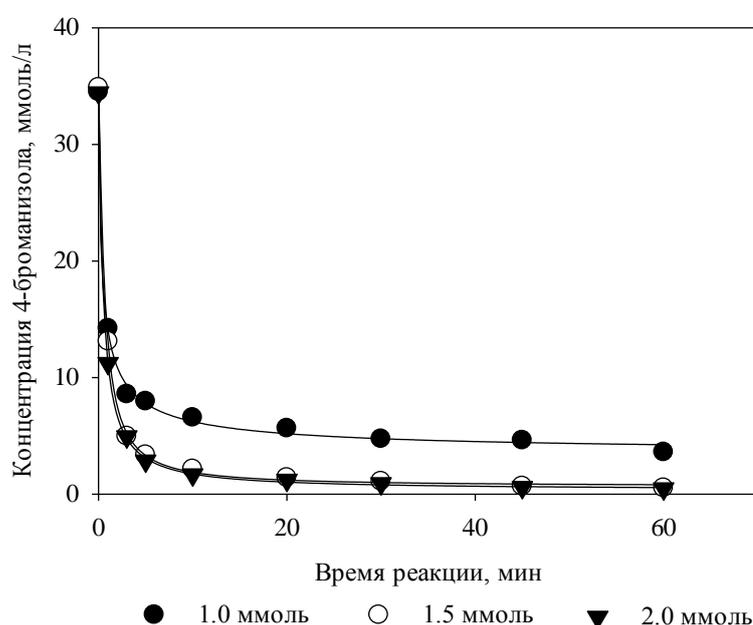


Рисунок 3.40 – Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании количества основания (NaOH) с использованием катализатора Pd/MN100-2

3.3.6 Влияние состава растворителя

Для исследования влияния состава растворителя была выполнена реакция Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) в инертной атмосфере (азот) в водном растворе этанола (содержание этанола составило 96.6 об.%, 80.0 об.%, 64.4 об.%, 50.0 об.% и 32.2 об.%, общий объем жидкой фазы 30 мл) при температуре 60 °С в присутствии NaOH (количество NaOH соответствовало количеству фенилбороновой кислоты) при скорости перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту. Для исследования был выбран невосстановленный катализатор Pd/MN100-2 (прекурсор $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), масса катализатора составила 50 мг. Результаты тестирования исходного (невосстановленного) катализатора представлены на рисунке 3.41 и в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Результаты тестирования катализатора Pd/MN100-2 при варьировании состава растворителя (значения указаны на время реакции 60 мин)

Содержание этанола, %	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %	k л ² моль ⁻² мин ⁻¹
96.6	57.5	96.6	55.6	7.0
80.0	98.6	98.1	96.7	6.5
64.4	96.5	97.3	93.9	7.5
50.0	93.8	96.2	90.2	7.0
32.2	87.5	90.4	79.1	7.0

Было показано, что повышение содержания воды с 3.4 об.% до 20 об.% позволяет повысить конверсию 4-броманизола с 57.5% до 98.6%, соответственно (таблица 3.15). Однако, дальнейшее увеличение содержания воды в смеси этанол/вода отрицательно повлияло на скорость реакции. Важно отметить, что, с одной стороны, вода обеспечивает растворимость основания и позволяет полностью избежать нежелательного образования в реакционном растворе тримера фенилбороновой кислоты (арилбороксина) [134]. С другой стороны, с увеличением объемной доли воды в реакционной смеси выше 50% преобладающим процессом, вероятно,

становится взаимодействие фенолбороновой кислоты и Pd(II) (стадия трансметаллирования), что приводит к ускорению гомосочетания фенолбороновой кислоты, и, как следствие, снижению селективности по 4-метоксибифенилу (таблица 3.15).

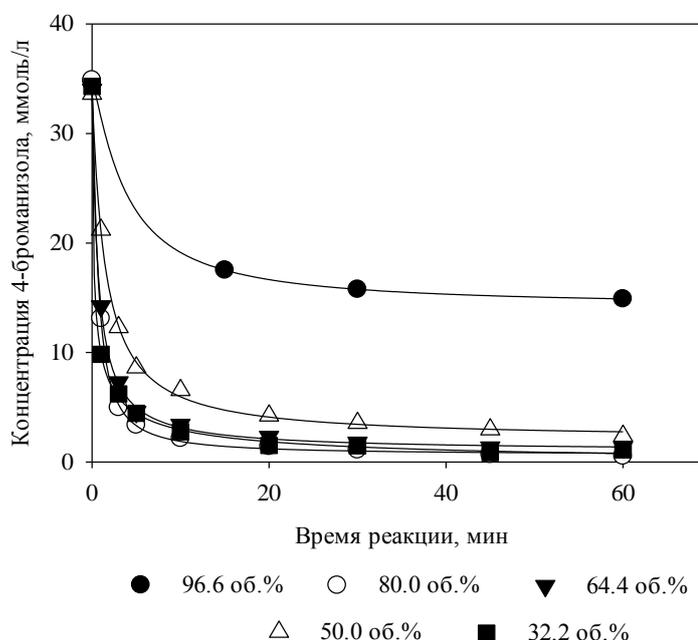


Рисунок 3.41 - Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании состава растворителя с использованием катализатора Pd/MN100-2

3.3.7 Влияние состава газовой фазы

Для исследования влияния состава газовой фазы была выполнена реакция Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенолбороновой кислотой (1.5 ммоль) в водном растворе этанола (содержание этанола составило 80.0 об.%, 30 мл) при температуре 60 °С в присутствии NaOH (количество NaOH соответствовало количеству фенолбороновой кислоты) при скорости перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту. Для исследования выбран невосстановленный катализатор Pd/MN100-2 (прекурсор $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), масса катализатора составила 50 мг. Результаты тестирования исходного (невосстановленного) катализатора представлены на рисунке 3.42.

Было обнаружено, что конверсия 4-броманизола меняется незначительно

(98.4% и 96.9%) при замене инертной атмосферы (азота) на воздух. Использование восстанавливающей атмосферы (водорода) привело к резкому снижению конверсии 4-броманизола, почти в четыре раза по сравнению с инертной атмосферой (конверсия 4-броманизола составила 28.4%).

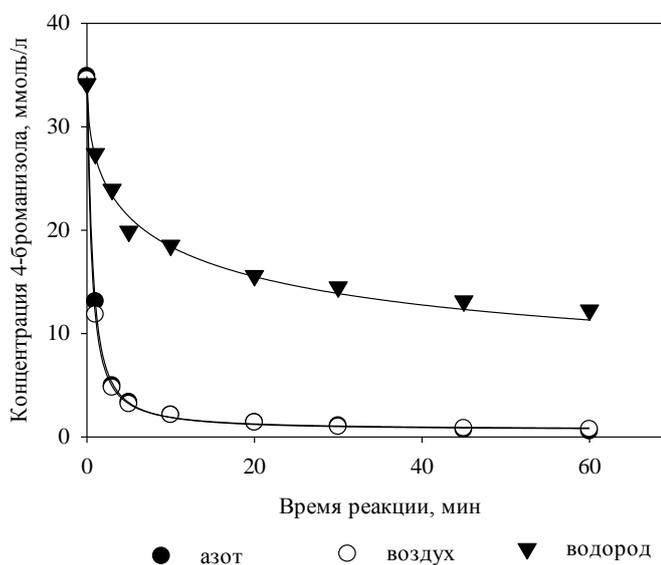
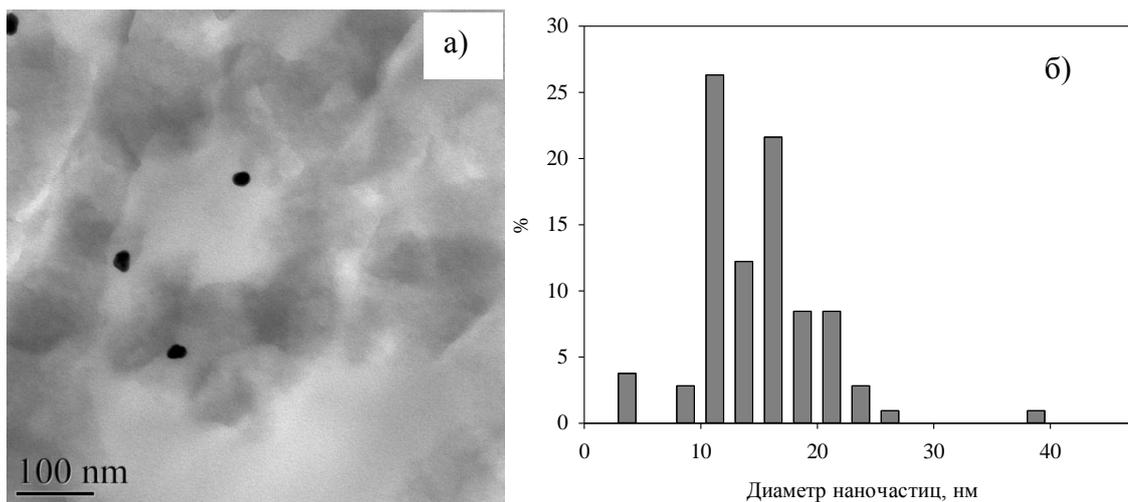


Рисунок 3.42 - Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при изменении состава газовой фазы с использованием катализатора Pd/MN100-2

Следует отметить, что по данным ПЭМ было обнаружено (рисунок 3.43), что использование водорода приводит к быстрому восстановлению палладия и его осаждению в виде крупных наночастиц (более 10 нм), что, вероятно, осложняет переход Pd(0) в Pd(II) и затрудняет стадию трансметаллирования.



а) - ПЭМ микрофотография катализатора Pd/MN100-2; б) - гистограмма распределения наночастиц по размерам

Рисунок 3.43 – Результаты ПЭМ исследования катализатора Pd/MN100-2 после проведения реакции Сузуки в восстанавливающей атмосфере

3.3.8 Оценка стабильности катализатора Pd/MN100-2 при повторном использовании

Для исследования влияния трехкратного повторного использования была выполнена реакция Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) в инертной атмосфере (азот) в водном растворе этанола (содержание этанола составило 80.0 об.%, 30 мл) при температуре 60 °С в присутствии NaOH (количество NaOH соответствовало количеству фенилбороновой кислоты) при скорости перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту. Для исследования выбран невосстановленный катализатор Pd/MN100-2 (прекурсор $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), масса катализатора составила 50 мг. Результаты тестирования исходного (невосстановленного) катализатора представлены на рисунке 3.44 и в таблице 3.16.

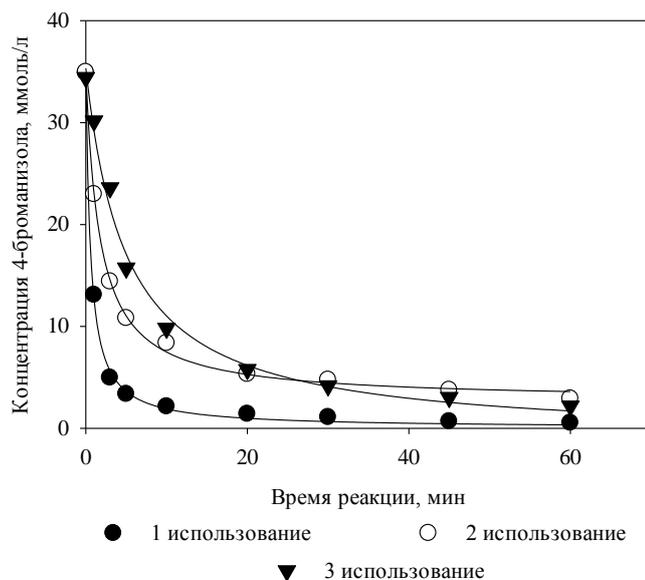


Рисунок 3.44 – Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при трехкратном повторном использовании катализатора Pd/MN100-2

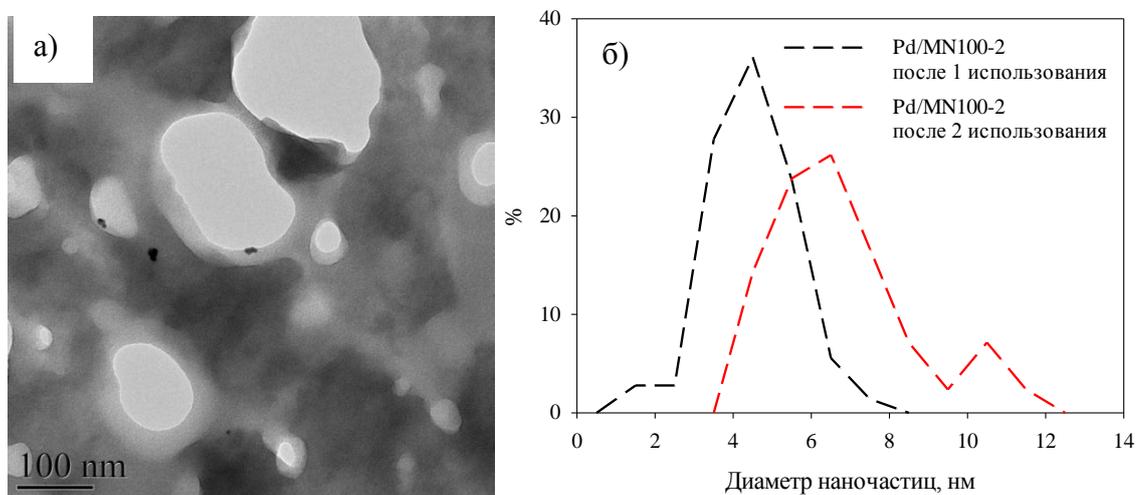
Было обнаружено, что при повторном использовании катализатора Pd/MN100-2 скорость превращения 4-броманизола постепенно снижается. Вероятно, это связано с тем, что палладий постепенно вымывается из носителя (таблица 3.16).

Таблица 3.16 - Результаты проведения реакции Сузуки при трехкратном повторном использовании катализатора Pd/MN100-2 (значения указаны на время реакции 60 мин)

Использование	Содержание Pd, масс. %	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4-метоксибифенилу, %	Выход 4-метоксибифенила, %
1	1.54	98.6	98.1	96.7
2	1.12	92.4	98.3	90.8
3	0.90	94.2	98.2	92.5

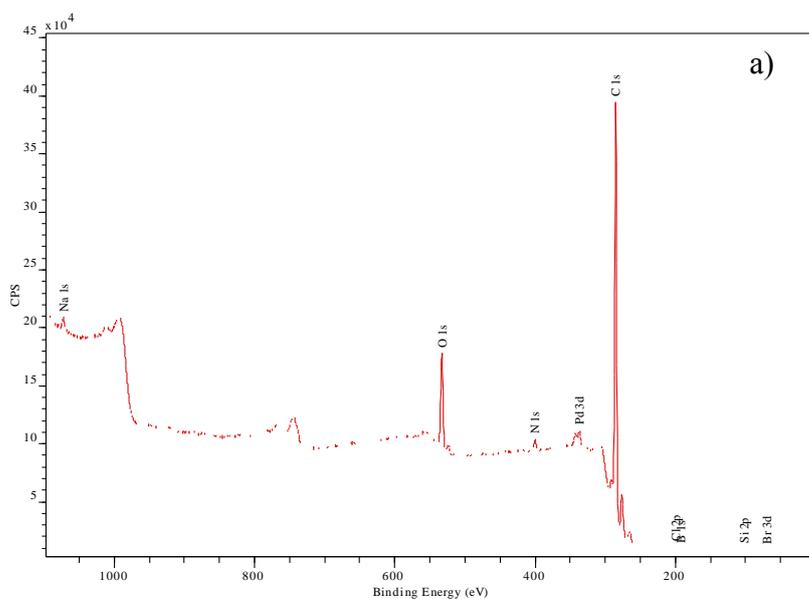
Кроме того, согласно данным ПЭМ (рисунок 3.45) для катализатора, взятого после двукратного использования в реакции Сузуки, происходит увеличение среднего диаметра наночастиц до 6.7 ± 3.2 нм. По данным РФЭС (рисунок 3.46) было

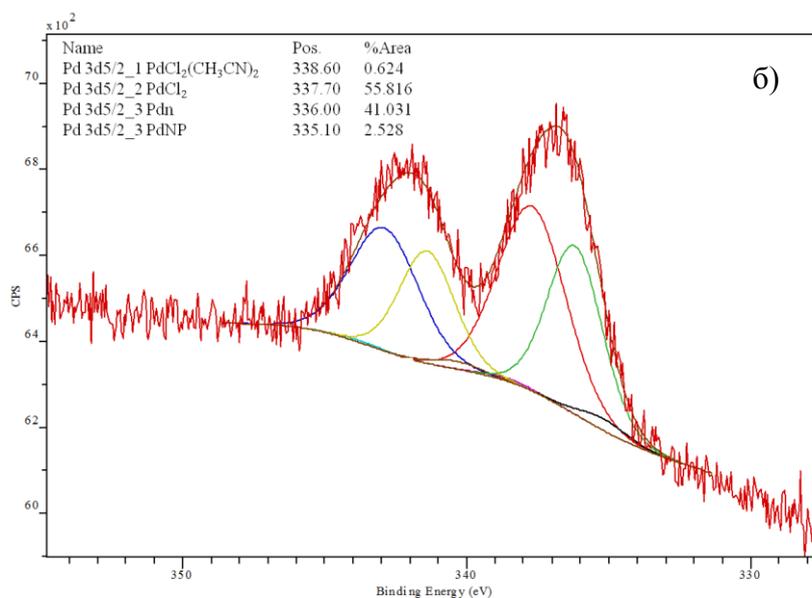
обнаружено, что доля сформировавшихся в процессе реакции наночастиц увеличилась примерно в восемь раз по сравнению с образцом, взятым после однократного использования (см. рисунок 3.16).



а) ПЭМ микрофотография катализатора Pd/MN100-2, взятого после двукратного использования; б) гистограмма распределения наночастиц по размерам для катализатора Pd/MN100-2 после одно- и двукратного использования

Рисунок 3.45 - Результаты ПЭМ исследования невосстановленного катализатора Pd/MN100-2 после двукратного использования в реакции Сузуки





а) обзорный спектр; б) спектр высокого разрешения 3d подуровня Pd

Рисунок 3.46 – Результаты РФЭС исследования образца Pd/MN100-2 после двукратного использования в реакции Сузуки

Таким образом, происходит так называемое созревание Оствальда [135] из-за перераспределения между различными формами палладия. Вероятно, некоторая доля частиц Pd(0), образовавшихся после первого использования катализатора в реакции Сузуки, превращается в Pd(II) в ходе окислительного присоединения 4-броманизола, за которым следует трансметаллирование с фенилбороновой кислотой, приводящее к формированию и осаждению Pd(0) на уже существующие наночастицы палладия. Кроме того, на сформировавшиеся в ходе реакции наночастицы палладия может осаждаться Pd(0), образующийся из распределенной в полимере соли Pd(II), которая является преобладающей формой палладия по данным РФЭС даже после двукратного использования катализатора (рисунок 3.46).

Таким образом, оптимальными условиями проведения реакции Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой являются: инертная атмосфера (азот), температура 60 °С, сильное основание (NaOH) в количестве 1.5 ммоль и водной раствор этанола (содержание этанола составило 80.0 об.%, 30 мл) в качестве растворителя. В этих условиях была получена максимальная конверсия 4-

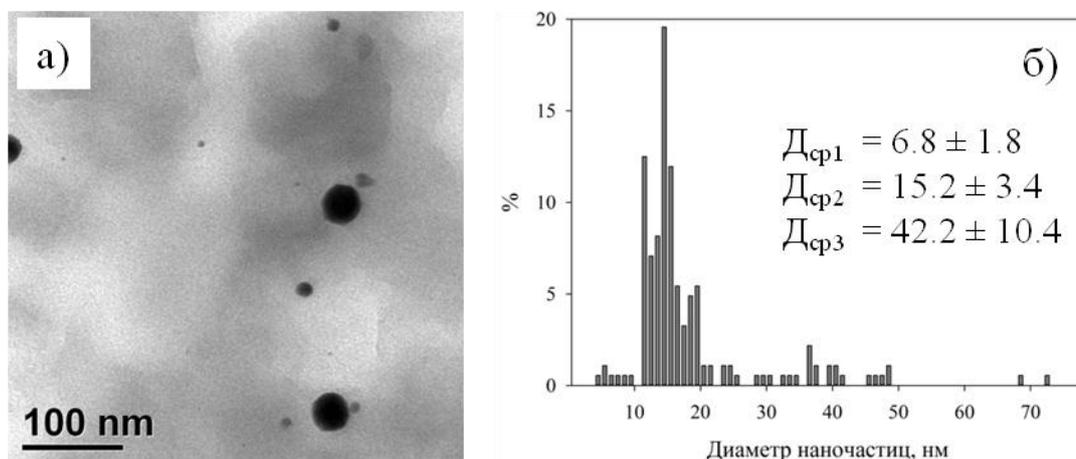
броманизола 98.6% (константа скорости $k = 6.5 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$), при этом выход 4-метоксибифенила составил 93.0%. Кроме того, как при использовании невосстановленного, так и в случае восстановленного катализаторов предполагается, что преобладающим является гомогенный механизм реакции Сузуки. При этом, в случае восстановленного катализатора наночастицы Pd(0), вероятно, служат источником растворимых форм палладия, отвечающих за наблюдаемую активность катализатора. Однако вопрос о том, активна ли сама поверхность наночастиц палладия в реакции Сузуки или она играет роль исключительно «резервуара» каталитически активных форм (другими словами, возможен ли смешанный гомогенно-гетерогенный механизм) остается открытым. Чтобы ответить на данный вопрос, был синтезирован ряд биметаллических катализаторов и протестирован в выбранных оптимальных условиях.

3.4 Результаты исследования биметаллических Au-Pd катализаторов на основе СПС марки MN100

Катализатор Au-Pd/MN100-1-БГН, восстановленный водным раствором NaBH_4 , был охарактеризован методом ПЭМ. Полученные ПЭМ микрофотографии, а также распределение наночастиц по размерам представлены на рисунке 3.47. Как видно на рисунке 3.47 после восстановления в катализаторе образуются частицы с полимодальным распределением по размеру. Следует, однако, отметить, что ПЭМ не дает представления о том, сформировал ли палладий отдельную фракцию (не на поверхности наночастиц золота) в процессе приготовления биметаллического катализатора.

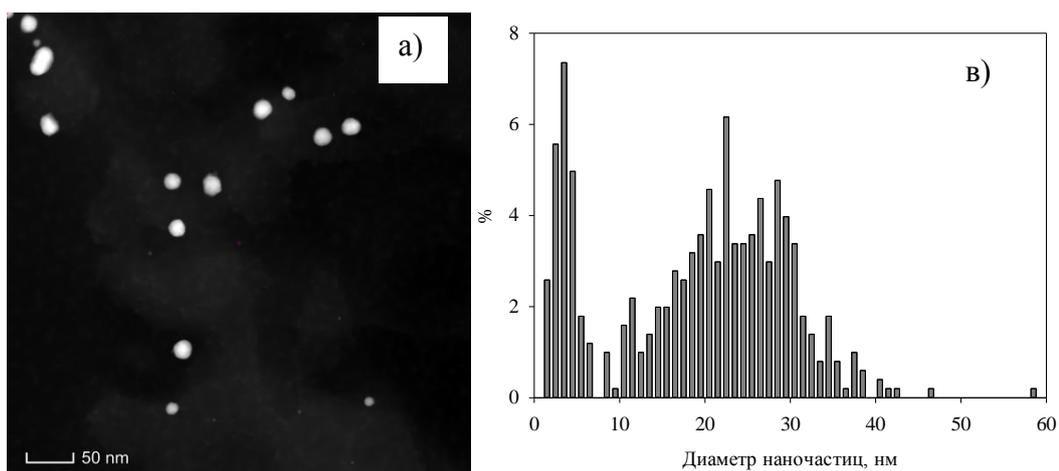
Катализаторы Au-Pd/MN100-2-БГН и Au-Pd/MN100-3-БГН, восстановленные водным раствором NaBH_4 , были исследованы методами ПРЭМ и ЭДРС. Кроме того, был выполнен рентгеноструктурный анализ катализаторов Au-Pd/MN100-2-БГН и Au/MN100-В. На рисунке 3.48 представлены ПРЭМ микрофотографии и распределение наночастиц по размерам катализаторов Au-Pd/MN100-2-БГН и Au-Pd/MN100-3-БГН. Очевидно, что распределение наночастиц по размерам двух катализаторов практически не отличается, что позволяет предположить, что весь палладий распределился равномерно по поверхности наночастиц золота в ходе

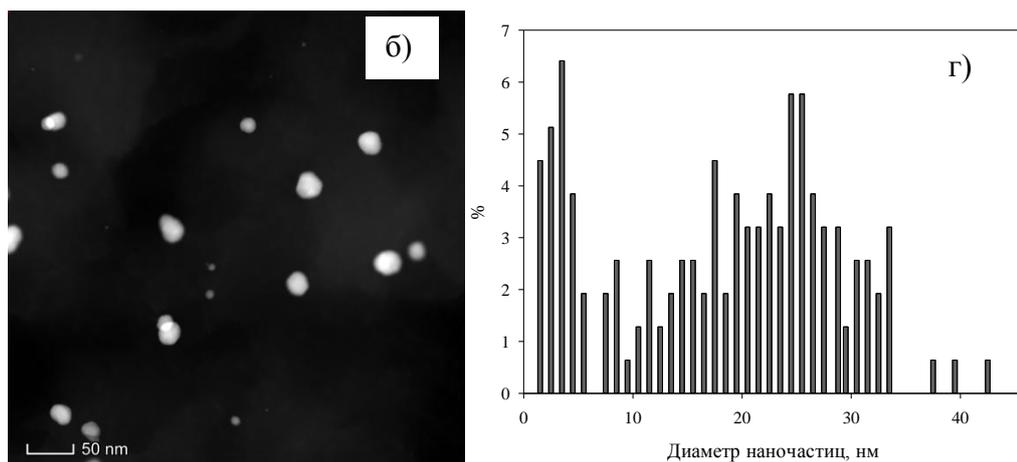
синтеза данных образцов. При этом частицы распределены равномерно в матрице СПС и не образуют скоплений. Однако точный ответ на вопрос о распределении фазы палладия в составе катализаторов Au-Pd/MN100-2-БГН и Au-Pd/MN100-3-БГН был получен на основании данных ЭДРС (рисунки 3.49 и 3.50).



а) ПЭМ микрофотография; б) распределение наночастиц по размерам

Рисунок 3.47 - Результаты ПЭМ исследования катализатора Au-Pd/MN100-1-БГН, восстановленного водным раствором боргидрида натрия





а), б) ПРЭМ микрофотографии; в), г) распределение наночастиц по размерам

Рисунок 3.48 - Результаты ПРЭМ исследования катализаторов Au-Pd/MN100-2-БГН и Au-Pd/MN100-3-БГН

На рисунке 3.49 представлена ПРЭМ микрофотография отдельной наночастицы Au-Pd (а) в составе образца Au-Pd/MN100-3-БГН и картирование по содержанию золота (б) и палладия (в).

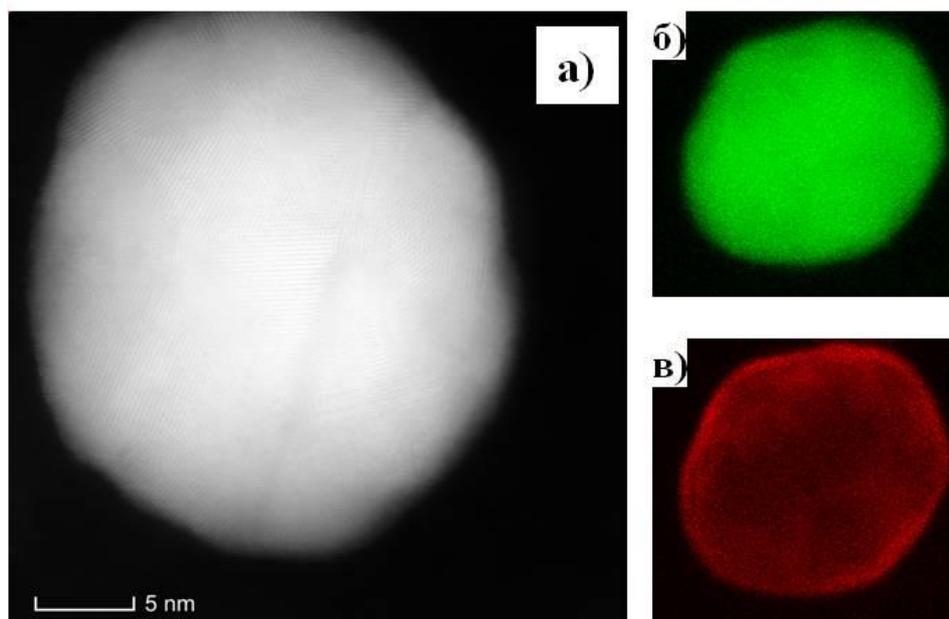
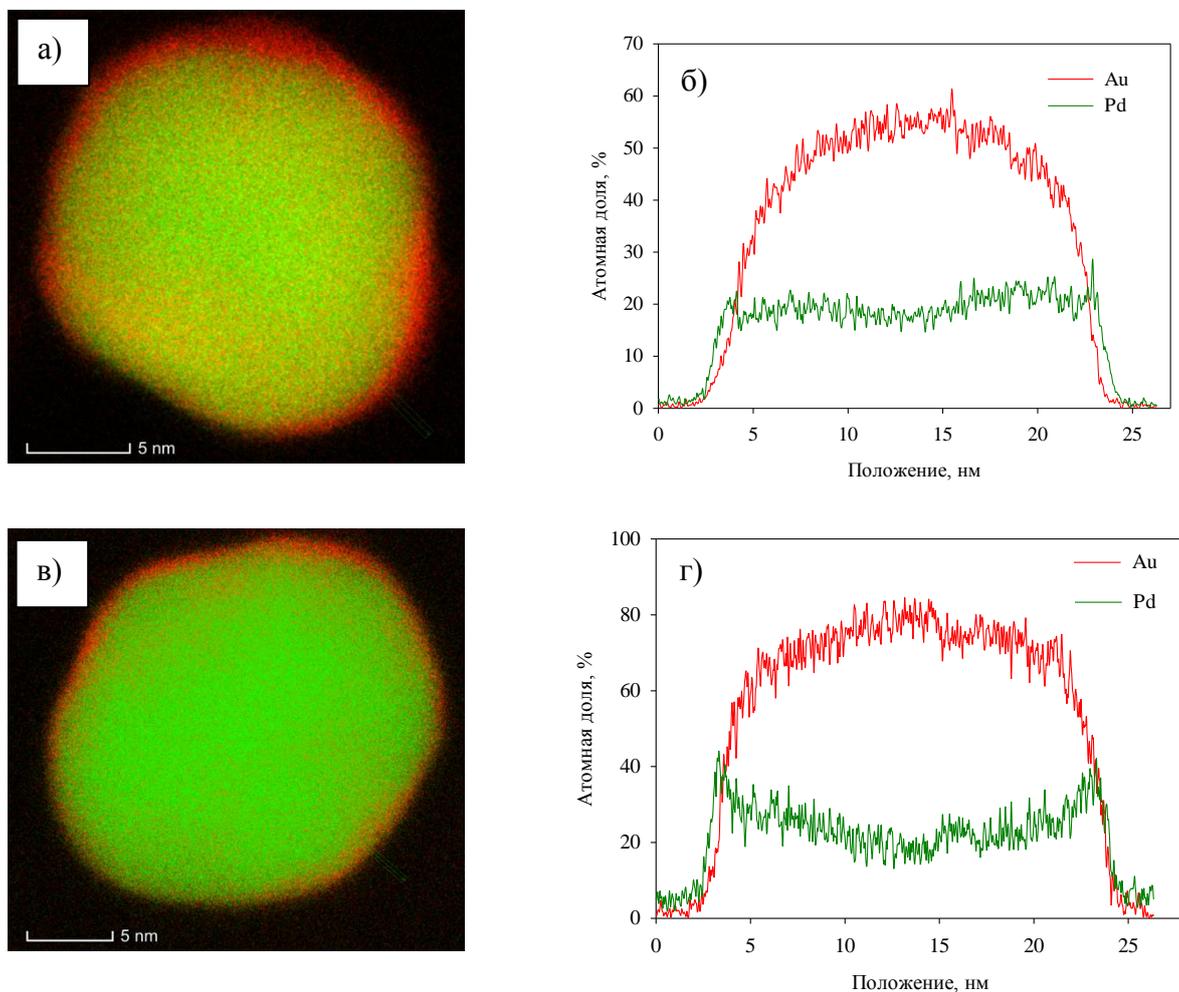


Рисунок 3.49 - ПРЭМ микрофотография отдельной наночастицы Au-Pd (а) и картирование по содержанию золота (б) и палладия (в)

Профиль линейного сканирования поперечного сечения биметаллических частиц (рисунок 3.50) также показывает, что в катализаторах Au-Pd/MN100-2-БГН и Au-Pd/MN100-3-БГН образуются наночастицы со структурой ядро-оболочка, в которых сигнал палладия определяется на поверхности наночастицы, а сигнал золота – в ядре.



а), б) Au-Pd/MN100-2-БГН; в), г) Au-Pd/MN100-3-БГН

Рисунок 3.50 - Комбинированное изображение отдельных наночастиц и профили линейного сканирования поперечного сечения частиц

Следует отметить, что в случае частиц со структурой ядро-оболочка важную роль играет толщина слоя палладия [91]. Для катализатора Au-Pd/MN100-3-БГН было обнаружено, что толщина слоя палладия составляет менее 1 нм (рисунок 3.50 (г)), что соответствует приблизительно 2-3 монослоям атомов Pd. Тогда как для катализатора Au-Pd/MN100-2-БГН толщина слоя палладия составила 1 – 2 нм (рисунок 3.50 (б)),

что соответствует приблизительно 5 монослоям атомов палладия. Согласно данным Fang с соавт. [91], оптимальной для биметаллических наночастиц Au-Pd, применяемых в качестве катализаторов реакции Сузуки, является толщина палладиевой оболочки, равная трем атомным слоям.

По результатам РФА анализа было показано, что рентгенограмма биметаллического катализатора Au-Pd/MN100-2-БГН (рисунок 3.51) практически совпадает по положению и форме пиков с рентгенограммой монометаллического образца Au/MN100-В. Такая особенность типична для частиц, имеющих четкую структуру Au_{ядро}-Pd_{оболочка}. Известно, что аналитический сигнал, получаемый при РФА, главным образом, определяется элементами, которые находятся в центре кластера, чем элементами, находящимися на периферии [136].

Также, по результатам РФА было обнаружено, что частицы золота, составляющего ядро, имеют форму, близкую к икосаэдрической, о чем свидетельствует преобладание граней (111) (угол 2θ составляет приблизительно 38°) и (200) (угол 2θ составляет приблизительно 44°), что хорошо согласуется с данными ПРЭМ.

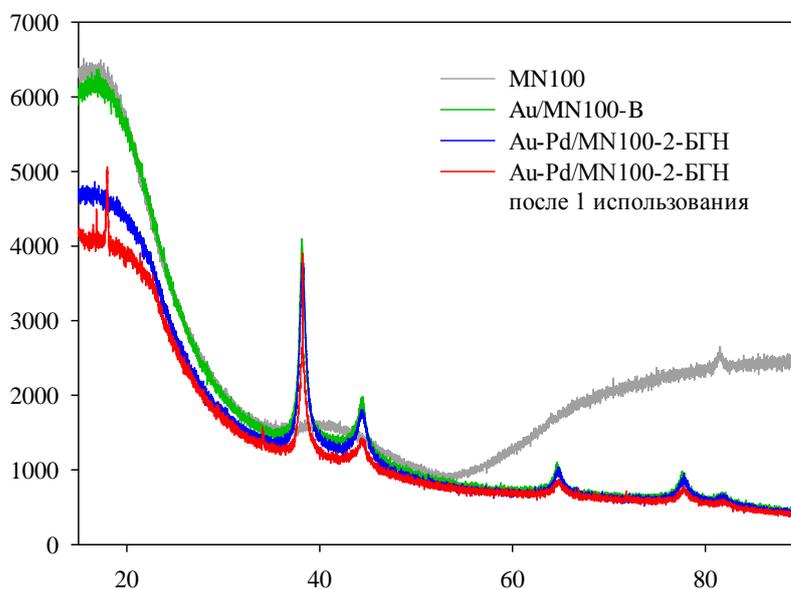


Рисунок 3.51 – Результаты рентгеноструктурного анализа катализаторов Au/MN100-В и Au-Pd/MN100-2-БГН

Биметаллические катализаторы, синтезированные при варьировании содержания Pd были протестированы в реакции Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) при следующих условиях: основание NaOH (1.5 ммоль), температура 60 °С, растворитель – водный раствор этанола (80 об.%, общий объем жидкой фазы 30 мл), инертная атмосфера (азот), масса катализатора – 50 мг. Кроме того, в целях выявления синергетического эффекта от присутствия золота, были протестированы монометаллические катализаторы с содержанием Pd, эквивалентным биметаллическим образцам, так же предварительно восстановленные водным раствором NaBH₄. Результаты тестирования представлены на рисунке 3.52 и в таблице 3.17.

Таблица 3.17 - Результаты тестирования моно- (Pd/MN100-БГН) и биметаллических (Au-Pd/MN100-БГН) катализаторов, синтезированных при варьировании содержания Pd (значения указаны на время реакции 180 мин)

Катализатор	Конверсия 4-броманизола, %	Селективность по 4- метоксибифенилу, %	Выход 4- метоксибифенила, %
Au-Pd/MN100-1-БГН	97.82	97.97	95.83
Pd/MN100-4-БГН	93.80	98.38	92.28
Au-Pd/MN100-2-БГН	94.39	98.86	93.32
Pd/MN100-5-БГН	89.09	98.43	87.69
Au-Pd/MN100-3-БГН	78.81	99.04	78.06
Pd/MN100-6-БГН	38.43	99.37	38.19

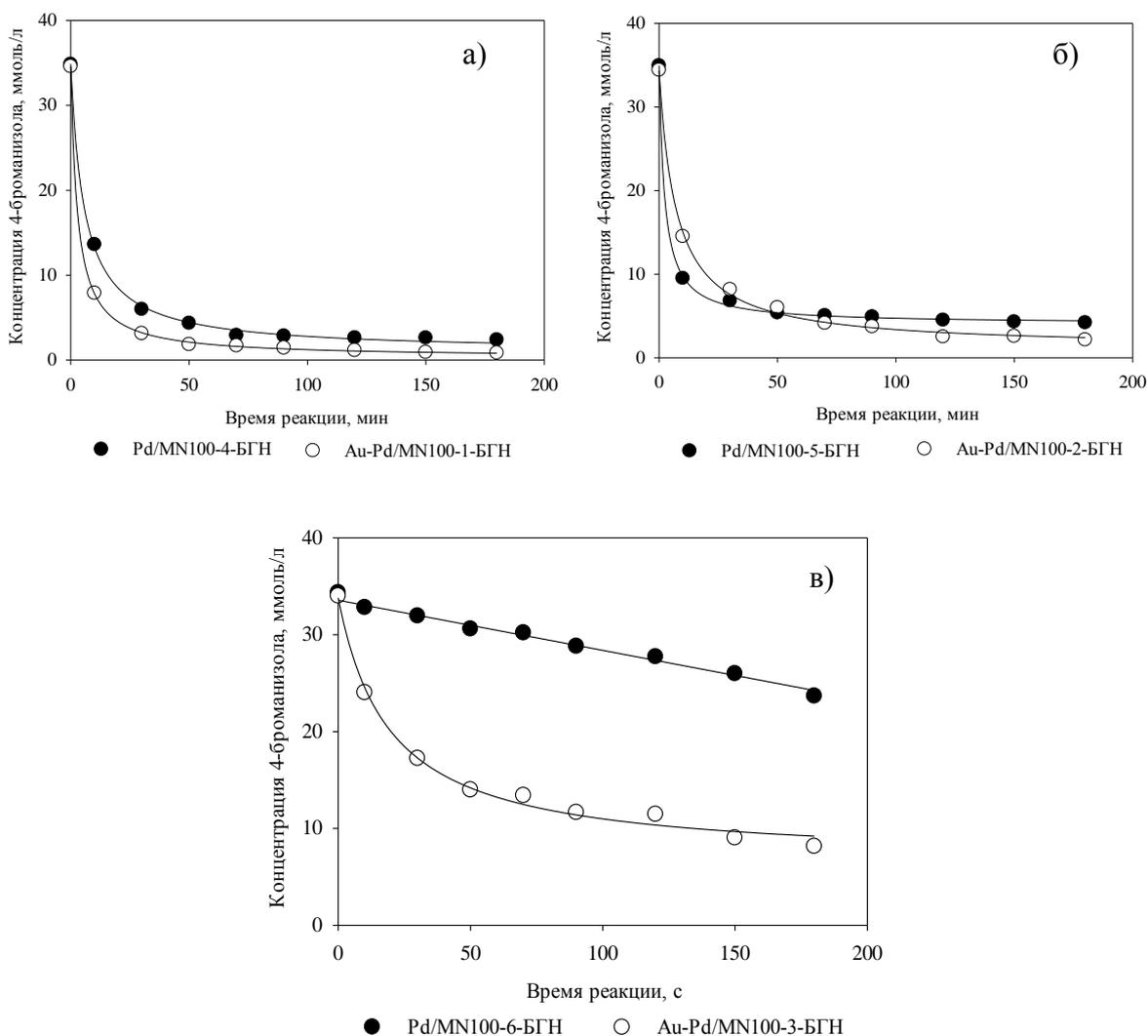


Рисунок 3.52 - Зависимость концентрации 4-броманизола от времени при варьировании содержания Pd для моно- и биметаллических катализаторов

Следует отметить, что скорость превращения 4-броманизола была очень низкой при использовании катализатора Au/MN100 (за 3 часа конверсия 4-броманизола составила 7.8% в случае предварительного восстановления в токе H_2 и 1.1% в случае восстановления водным раствором $NaBH_4$).

Согласно рисунку 3.52 и таблице 3.17 положительное влияние золота в биметаллических образцах наиболее заметно при использовании катализатора с содержанием Pd 0.35%(масс.) (Au-Pd/MN100-3-BГН). Этот факт согласуется с данными ПРЭМ и ЭДРС (рисунок 3.47), показывая, что чем меньше толщина Pd оболочки, тем выше активность катализатора. В случае Au-Pd/MN100-1-BГН с

содержанием палладия 1.2%(масс.) активности монометаллического и биметаллического образцов слабо отличаются, что косвенно свидетельствует о формировании слоя палладия, близкого по характеристикам к сплошному металлическому палладию. Можно предположить, что повышение скорости превращения 4-броманизола при использовании образцов Au-Pd/MN100-2-БГН и Au-Pd/MN100-3-БГН по сравнению с их монометаллическими аналогами (Pd/MN100-5-БГН и Pd/MN100-6-БГН) связано с ускорением присоединения арилгалогенида к палладию, что сопряжено с переходом палладия из состояния Pd(0) в Pd(II) [101].

Для подтверждения данного предположения реакция Сузуки между 4-броманизолом (0.5 ммоль) и фенилбороновой кислотой (0.75 ммоль) с использованием катализаторов Au/MN100-В, восстановленного водородом, Pd/MN100-6-БГН и Au-Pd/MN100-3-БГН, восстановленных водным раствором NaBH₄, была выполнена в темноте и на свету при следующих условиях: основание NaOH (0.75 ммоль), температура 60 °С, растворитель – водный раствор этанола (80 об.%, общий объем жидкой фазы 15 мл), масса катализатора – 25 мг. Результаты тестирования представлены в таблице 3.18. Важно отметить, что исследование влияния света на активность моно- и биметаллических катализаторов проводилась в реакторе второго типа (см. п. 2.2, рисунок 2.3).

Таблица 3.18 - моно- (Pd/MN100-БГН, Au/MN100-В) и биметаллических (Au-Pd/MN100-БГН) катализаторов на свету и в темноте (значения указаны на время реакции 180 мин)

Катализатор	Конверсия 4-броманизола, %		Селективность по 4-метоксибифенилу, %		Выход 4-метоксибифенила, %	
	На свету	В темноте	На свету	В темноте	На свету	В темноте
Au/MN100	3.1	2.3	89.1	94.1	2.8	2.1
Pd/MN100-6	23.2	25.1	96.9	97.4	22.5	24.4
Au-Pd/MN100-3	73.7	56.1	97.1	98.5	71.6	55.3

По результатам тестирования моно- (Au, Pd) и биметаллических (Au-Pd) катализаторов было обнаружено (таблица 3.18), что при проведении реакции кросс-сочетания на свету с использованием Au-Pd/MN100-3-БГН конверсия 4-броманизола составила 74%, что на 18% превышает значение конверсии 4-броманизола, достигаемой в аналогичных условиях в темноте (56%). При этом облучение светом в видимой области спектра практически не повлияло на поведение монометаллических образцов. Данный факт, по всей видимости, связан с тем, что наночастицы золота, стабилизированные СПС, изначально обладают низкой активностью в реакции кросс-сочетания Сузуки, тогда как палладий не является плазмонным металлом в видимой области спектра. Повышение каталитической активности биметаллического образца при проведении реакции на свету, вероятно, связано с возникновением локального поверхностного плазмонного резонанса на поверхности Au, доступной действию излучения, что позволяет ускорить стадию окислительного присоединения 4-броманизола к Pd за счет переноса на палладий возбужденных электронов.

3.5 Гипотеза о механизме

В результате данного исследования было выяснено, что Pd-содержащие катализаторы на основе СПС принадлежат к катализаторам так называемого «коктейльного» типа, так как в них содержится несколько форм палладия, согласно данным РФЭС. Таким образом, в зависимости от того, какой тип палладия (Pd(II) или Pd(0)) преобладает в составе исходного катализатора, он может либо отвечать за наблюдаемую каталитическую активность либо являться источником каталитически активных форм.

В случае невозстановленных катализаторов серии Pd/MN100, катализатор, вероятно, вступает в реакционный цикл на стадии формирования комплекса между Pd(II) и фенилбороновой кислотой, предварительно активированной эквимольным количеством гидроксида натрия (стадия трансметаллирования), за которым следует формирование 4-метоксибифенила (стадия восстановительного элиминирования). При этом сформировавшийся Pd(0) осаждается в порах полимерного носителя в форме наночастиц, что подтверждено данными ПЭМ для катализатора Pd/MN100-2, взятого после одно- и двухкратного повторных использований (рисунки 3.16 и 3.46).

При этом предполагается, что трансметаллирование, которое происходит при участии фенолбороновой кислоты, отвечает за формирование не только 4-метоксибифенила, но также и побочного продукта – бифенила.

В случае восстановленного катализатора Pd/MN100, содержащего преимущественно палладий в форме наночастиц Pd(0), также предполагается гомогенный механизм реакции. Однако катализатор в данном случае вступает в каталитический цикл со стадии окислительного присоединения 4-броманизола к Pd(0) из-за чего скорость превращения 4-броманизола при использовании восстановленных катализаторов серии Pd/MN100 существенно ниже по сравнению с невосстановленными (рисунок 3.21). Кроме того, согласно данным ПЭМ, после однократного использования в реакции Сузуки уменьшается диаметр наночастиц, что, вероятно связано с переходом Pd(0) в Pd(II) (рисунок 3.22).

В случае использования биметаллических Au-Pd катализаторов реакция Сузуки, вероятно, начинается на поверхности наночастиц (НЧ) со стадии окислительного присоединения 4-броманизола к Pd(0). При этом при проведении реакции на свету эта стадия ускоряется за счет переноса на палладий возбужденных электронов. Кроме того, золото способствует ускорению переосаждения Pd на поверхность биметаллических частиц (рисунок 3.53).

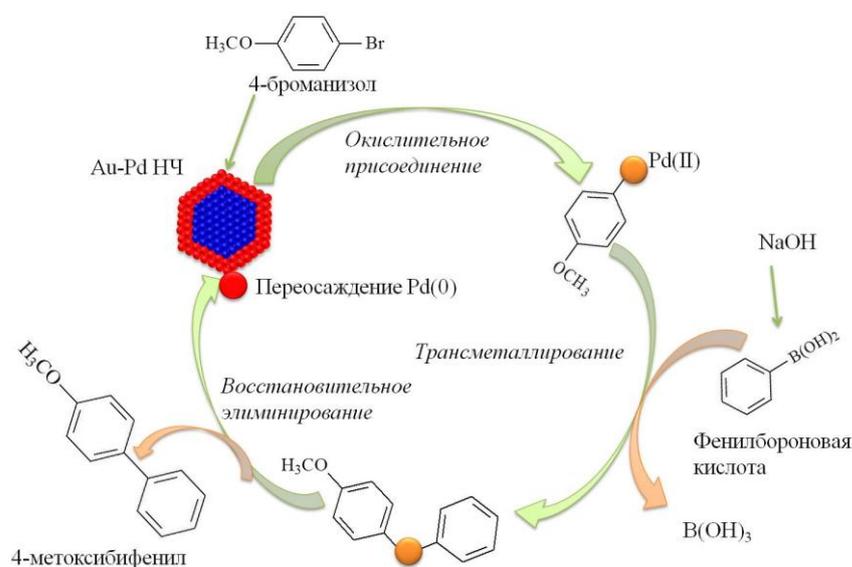


Рисунок 3.53– Упрощенная схема участия биметаллических катализаторов Au-Pd/MN100 в реакции Сузуки

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе СПС марки MN100 синтезирован ряд монометаллических катализаторов при варьировании природы прекурсора (PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$) и содержания палладия. Показано, что выбранная методика позволяет синтезировать катализаторы, содержащие после восстановления наночастицы палладия диаметром 2-4 нм. Кроме того, выявлено, что все синтезированные катализаторы (как исходные, так и восстановленные водородом) содержат одновременно различные формы палладия (наночастицы, малые кластеры Pd_n , исходный прекурсор и продукт его частичного гидролиза в случае $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$), каждая из которых может принимать участие в каталитическом цикле.

Также впервые синтезированы биметаллические Au-Pd катализаторы с различным содержанием палладия с использованием $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и HAuCl_4 в качестве прекурсоров. Обнаружено, что в случае биметаллических катализаторов Au-Pd происходит формирование наночастиц со структурой ядро(Au)-оболочка(Pd). При этом в зависимости от соотношения двух металлов варьируется толщина слоя палладия, что позволяет создавать структуры, оптимальные для достижения эффекта локального поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) при проведении реакции Сузуки в диапазоне волн в видимой области спектра.

2. Разработана методика и проведено тестирование синтезированных монометаллических катализаторов на основе СПС в реакции кросс-сочетания между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой. В результате, согласно данным тестирования выбран оптимальный катализатор Pd/MN100-2 (прекурсор $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$). Для катализатора Pd/MN100-2 проведено исследование влияния скорости перемешивания, массы катализатора, температуры, природы и концентрации основания, состава растворителя и состава газовой фазы, на основании которого определены оптимальные условия проведения реакции, обеспечивающие максимальную конверсию 4-броманизола (98.6% в случае невосстановленного образца и 88.6% в случае катализатора, предварительно восстановленного в токе водорода): скорость перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту, масса

катализатора 50 мг, инертная атмосфера (азот), температура 60 °С, 1.5 ммоль NaOH в качестве основания, растворитель – водный раствор этанола (80.0 об.%).

3. Рассчитаны константы скорости реакции Сузуки с использованием интегрального метода Ньютона, исходя из предположения, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов (4-броманизола, фенилбороновой кислоты и гидроксида натрия), взятых в первой степени, что хорошо описывает полученные кинетические кривые.

4. По результатам РФЭС и ПЭМ выявлено, что Pd-содержащие катализаторы на основе СПС принадлежат к катализаторам так называемого «коктейльного» типа, то есть содержат несколько форм палладия, которые претерпевают взаимные превращения в ходе реакции Сузуки. В случае невосстановленных образцов (каталитически активной формой палладия служит соль Pd(II)) имеет место формирование частиц Pd(0) в порах полимерного носителя и происходит так называемое созревание Оствальда. В случае предварительно восстановленных катализаторов, которые содержат преимущественно наночастицы Pd(0), происходит постепенный переход палладия из состава частиц в раствор в процессе реакции, и имеет место гомогенный механизм: наночастицы Pd(0) служат источником Pd(II), отвечающего за наблюдаемую активность катализаторов.

5. Для биметаллических катализаторов серии Au-Pd/MN100 обнаружено, что максимальный эффект от присутствия золота проявляется при использовании катализатора с содержанием Pd 0.35%(масс.) с наименьшей толщиной Pd оболочки среди исследованных образцов. Показано, что при облучении биметаллических образцов волнами в видимой области спектра конверсия 4-броманизола увеличивается в 1.3 раза по сравнению с опытом в темноте. Данный факт связан с возникновением ЛППР на поверхности Au, что, вероятно, позволяет ускорить стадию окислительного присоединения 4-броманизола к палладию за счет переноса на палладий возбужденных электронов.

6. Выдвинута гипотеза о механизме протекания реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой в присутствии моно- и биметаллических катализаторов на основе СПС. Независимо от того, какой катализатор используется (невосстановленный или предварительно обработанный в токе водорода), предполагается гомогенный механизм реакции Сузуки. Однако, в

случае применения биметаллических Au-Pd катализаторов реакция Сузуки, вероятно, начинается на поверхности наночастиц со стадии окислительного присоединения 4-броманизола к Pd(0), а затем уже продолжается с участием растворенных форм палладия.

7. По результатам проведенных исследований получено два патента РФ на изобретение: № 2580107 «Способ получения 4-метоксибифенила реакцией Сузуки-Мияура» и № 2627165 «Способ получения полимерсодержащего катализатора реакции Сузуки».

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jung J.-Y., Taher A., Hossain S., Jin M.-J. Highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki reaction of heteroaryl chlorides // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2010. V. 31. Iss. 10. P. 3010 - 3012.
2. Pan C., Liu M., Zhang L., Wu H., Ding J., Cheng J. Palladium catalyzed ligand-free Suzuki cross-coupling reaction // *Catalysis Communications*. 2008. V. 9. P. 321 – 323.
3. Method for producing (2,4-dimethylbiphenyl-3-yl)acetic acids, the esters there of and intermediate compounds: Pat. US20120116118. USA; Pub. Date: May 10, 2012.
4. Gujral S.S., Khatri S., Riyal P., Gahlot V. Suzuki cross coupling reaction- a review // *Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2012. V. 2. Iss. 4. P. 351 - 367.
5. Jung J.-Y., Kim J.-B., Taher A., Jin M.-J. Pd(OAc)₂ immobilized on Fe₃O₄ as magnetically separable heterogeneous catalyst for Suzuki reaction in water // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2009. V. 30. Iss. 12. P. 3082 – 3084.
6. Pagliaro M., Pandarus V., Ciriminna R., Beland F., Cara P. D. Heterogeneous versus homogeneous palladium catalysts for cross-coupling reactions // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. P. 432 – 445.
7. Method for carrying out-CC-coupling reactions: Pat. US20030181748. USA; Pub. Date: September 25, 2003.
8. Liu C., Ni Q., Bao F., Qiu J. A simple and efficient protocol for a palladium-catalyzed ligand-free Suzuki reaction at room temperature in aqueous DMF // *Green chemistry*. 2011. V. 13. P. 1260 – 1266.
9. Sołoducho J., Olech K., Świst A., Zajac D., Cabaj J. Recent advances of modern protocol for C-C bonds - the Suzuki cross-coupling // *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2013. V. 3. P. 19 – 32.
10. Phan N.T.S., Brown D.H., Styring P. A polymer-supported salen-type palladium complex as a catalyst for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction // *Tetrahedron Letters*. 2004. V. 45. Iss. 42. P. 7915 – 7919.
11. Alimardanov A., Schmieder-van de Vondervoort L., de Vries A. H. M., de Vries J.G. Use of “homeopathic” ligand-free palladium as catalyst for aryl-aryl coupling reactions // *Adv. Synth. Catal.* 2004. V. 346. P. 1812 – 1817.

12. Shi Y., Li X., Liu J., Jiang W., Sun L. PdCl₂-catalyzed cross-coupling reaction of arylacetylene iodides with arylboronic acids to diarylacetylenes // *Tetrahedron Letters*. 2010. V. 51. P. 3626 – 3628.
13. Zarei A., Khazdooz L., Hajipour A.R., Rafiee F., Azizi G., Abrishami F. Suzuki-Miyaura cross-coupling of aryldiazonium silica sulfates under mild and heterogeneous conditions // *Tetrahedron Letters*. 2012. V. 53. P. 406 – 408.
14. Liu C., Li X., Gao Z., Wang X., Jin Z. In situ-generated nano-palladium-catalyzed ligand-free Suzuki-Miyaura reaction of potassium aryltrifluoroborates at room temperature // *Tetrahedron*. 2015. V. 71. Is. 23. P. 3954 – 3959.
15. Mahanta A., Mandal M., Thakur A. J., Bora U. An improved Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction with the aid of in-situ generated PdNPs: evidence for enhancing effect with biphasic system // *Tetrahedron Letters*. 2016. V. 57. Is. 59. P. 3091 – 3095.
16. Zhou Q., Wei S., Han W. In situ generation of palladium nanoparticles: ligand-free palladium catalyzed pivalic acid assisted carbonylative Suzuki reactions at ambient conditions // *J. Org. Chem.* 2014. V. 79. P. 1454 – 1460.
17. Saha D., Chattopadhyay K., Ranu B.C. Aerobic ligand-free Suzuki coupling catalyzed by in situ-generated palladium nanoparticles in water // *Tetrahedron Letters*. 2009. V. 50. P. 1003 – 1006.
18. Kumbhar A., Kamble S., Jadhav S., Rashinkar G., Salunkhe R. Silica tethered Pd–DABCO complex: an efficient and reusable catalyst for Suzuki-Miyaura reaction // *Catal Lett*. 2012. V. 142. P. 1388 – 1396.
19. Pandarus V., Desplantier-Giscard D., Gingras G., Béland F., Ciriminna R., Pagliaro M. Greening the valsartan synthesis: scale-up of key Suzuki-Miyaura coupling over SiliaCat DPP-Pd // *Org. Process Res. Dev.* 2013. V. 17. P. 1492 – 1497.
20. Lemay M., Pandarus V., Simard M., Marion O., Tremblay L., Beland F. SiliaCat® S-Pd and SiliaCatDPP-Pd: highly reactive and reusable heterogeneous silica-based palladium catalysts // *Top Catal.* 2010. V. 53. P. 1059 – 1062.
21. Pandarus V., Gingras G., Béland F., Ciriminna R., Pagliaro M. Process intensification of the Suzuki-Miyaura reaction over sol-gel entrapped catalyst SiliaCat DPP-Pd under conditions of continuous flow // *Org. Process Res. Dev.* 2014. V. 18. P. 1550 – 1555.

22. Hejipour A.R., Shirdashtzade Z., Azizi G. Silica-acac-supported palladium nanoparticles as an efficient and reusable heterogeneous catalyst in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction in water // *J. Chem. Sci.* Vol. 2014. V. 126. N. 1 P. 85 – 93.
23. Jana S., Haldar S., Koner S. Heterogeneous Suzuki and Stille coupling reactions using highly efficient palladium (0) immobilized MCM-41 catalyst // *Tetrahedron Letters*. 2009. V. 50. P. 4820 – 4823.
24. Kim M., Heo E., Kim A., Chan Park J., Song H., Hyun Park K. Synthesis of Pd/SiO₂ nanobeads for use in Suzuki coupling reactions by reverse micelle sol-gel process // *Catal Lett*. 2012. V. 142. P. 588 – 593.
25. Huang L., Chen F., Wang Y., Wong P. K. Suzuki chemistry – a promising ligand-free metal catalyst system *in situ* generated from Pd^{II} supported on MgO // *Physical Chemistry*. 2013. V. 3(1). P. 21 – 28.
26. Amoroso F., Colussi S., Del Zotto A., Llorca J., Trovarelli A. An efficient and reusable catalyst based on Pd/CeO₂ for the room temperature aerobic Suzuki-Miyaura reaction in water/ethanol // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010. V. 315. P. 197 – 204.
27. Estrada G.O.D., Blanco A.L.P., da Silva J. F.M., Alonso C.G., Fernandes-Machado N.R.C., Cardozo-Filho L., de Souza R.O.M.A., e Miranda L.S.M. Pd/Nb₂O₅: efficient supported palladium heterogeneous catalyst in the production of key intermediates for the synthesis of ‘sartans’ via the Suzuki reaction // *Tetrahedron Letters*. 2012. V. 53. P. 1089 – 1093.
28. Mandai K., Korenaga T., Ema T., Sakai T., Furutani M., Hashimoto H., Takada J. Biogenous iron oxide-immobilized palladium catalyst for the solvent-free Suzuki-Miyaura coupling reaction // *Tetrahedron Letters*. 2012. V. 53. P. 329 – 332.
29. Ouyang X., Li J., Seshadri R., Scott S.L. A highly active and reusable catalyst for Suzuki couplings BaCe_{1-x}Pd_xO_{3-x} (0 < x < 0.1) // *Catal. Org. react.* 2009. V. 123. P. 233 – 241.
30. Lakshmi Kantam M., Shiva Kumar K.B., Srinivas P., Sreedhar B. Fluorapatite-supported palladium catalyst for Suzuki and Heck coupling reactions of haloarenes // *Adv. Synth. Catal.* 2007. V. 349. P. 1141 – 1149.

31. Mora M., Jimenez-Sanchidrian C., Ruiz J. R. Suzuki cross-coupling reactions over Pd(II)-hydrotalcite catalysts in water // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008. V. 285. P. 79 – 83.
32. Kumbhar A., Kamble S., Mane A., Jha R., Salunkhe R. Modified zeolite immobilized palladium for ligand-free Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2013. V. 738. P. 29 - 34.
33. 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 // *Angewandte Chemie, International Edition*. 2009. V. 48. Iss. 20. P. 3673 – 3676.
34. Cai M., Xu Q., Huang Y. Heterogeneous Suzuki reaction catalyzed by MCM-41-supported sulfur palladium(0) complex // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. V. 271. Iss. 1-2. P. 93 - 97.
35. Artok L., Bulut H. Heterogeneous Suzuki reactions catalyzed by Pd(0)-Y zeolite // *Tetrahedron Letters*. 2004. V. 45. Iss. 20. P. 3881 - 3884.
36. Corma A., Garcia H., Leyva A. Bifunctional palladium-basic zeolites as catalysts for the Suzuki reaction // *Applied Catalysis, A: General*. 2002. V. 236. Iss. 1-2. P. 179 - 185.
37. Zeolite-palladium complex, method for producing the same, catalyst containing the same, and method of producing coupling compound by using the catalyst: Pat. US2012059191. USA; Pub. Date: March 8, 2012.
38. Okumura K., Tomiyama T., Okuda S., Yoshida H., Niwa M. Origin of the excellent catalytic activity of Pd loaded on ultra-stable Y zeolites in Suzuki–Miyaura reactions // *Journal of Catalysis*. 2010. V. 273. P. 156 – 166.
39. Okumura K., Matsui H., Sanada T., Arao M., Honma T., Hirayama S., Niwa M. Generation of the active Pd cluster catalyst in the Suzuki–Miyaura reactions: effect of the activation with H₂ studied by means of quick XAFS // *Journal of Catalysis*. 2009. V. 265. P. 89 – 98.
40. Schaetz A., Zeltner M., Stark W.J. Carbon modifications and surfaces for catalytic organic transformations // *ACS Catal*. 2012. V. 2. P. 1267 – 1284.
41. Shi Z., Bai X.-F. Novel Pd nanocubes supported on activated carbon as a catalyst for the Suzuki-Miyaura coupling reaction // *The Open Materials Science Journal*. 2015. V. 9. P. 173 – 177.

42. Rumi L., Scheuermann G.M., Mülhaupt R., Bannwarth W. Palladium nanoparticles on graphite oxide as catalyst for Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck, and Sonogashira reactions // *Helvetica Chimica Acta*. 2011. V. 94. P. 966 – 976.
43. Santra S., Kumar Hota P., Bhattacharyya R., Bera P., Ghosh P., Mandal S.K. Palladium nanoparticles on graphite oxide: a recyclable catalyst for the synthesis of biaryl cores // *ACS Catal*. 2013. V. 3. P. 2776 – 2789.
44. Moussa S., Siamaki A.R., Gupton B. F., El-Shall M. S. Pd-partially reduced graphene oxide catalysts (Pd/PRGO): laser synthesis of Pd nanoparticles supported on PRGO nanosheets for carbon-carbon cross-coupling reactions // *ACS Catal*. 2012. V. 2. P. 145 – 154.
45. Rana S., Maddila S., Yalagala K., Jonnalagadda S.B. Organo functionalized graphene with Pd nanoparticles and its excellent catalytic activity for Suzuki coupling reaction // *Applied Catalysis A: General*. 2015. V. 505. P. 539 – 547.
46. Siamaki A.R., Khder A.E.R.S., Abdelsayed V., El-Shall M. S., Gupton B. F. Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon-carbon cross-coupling reactions // *Journal of Catalysis*. 2011. V. 279. P. 1 – 11.
47. Zhou L., Zhang W.D., Jiang H.F. Carbon nanotubes-supported palladium nanoparticles for the Suzuki reaction in supercritical carbon dioxide: a facile method for the synthesis of tetrasubstituted olefins // *Sci China Ser B-Chem*. 2008. V. 51. N. 3. P. 241 – 247.
48. Yang F., Chi C., Dong S., Wang C., Jia X., Ren L., Zhang Y., Zhang L., Li Y. Pd/PdO nanoparticles supported on carbon nanotubes: a highly effective catalyst for promoting Suzuki reaction in water // *Catalysis Today*. 2015. V. 256. P. 186 – 192.
49. Zhang P.-P., Zhang X.-X., Sun H.-X., Liu R.-H., Wang B., Lin Y.-H. Pd-CNT-catalyzed ligandless and additive-free heterogeneous Suzuki-Miyaura cross-coupling of arylbromides // *Tetrahedron Letters*. 2009. V. 50. P. 4455 – 4458.
50. Kaur H., Shah D., Pal U. Resin encapsulated palladium nanoparticles: an efficient and robust catalyst for microwave enhanced Suzuki–Miyaura coupling // *Catalysis Communications*. 2011. V. 12. P. 1384 – 1388.

51. Borkowski T., Zawartka W., Pospiech P., Mizerska U., Trzeciak A.M., Cypryk M., Tylus W. Reusable functionalized polysiloxane-supported palladium catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling // *Journal of Catalysis*. 2011. V. 282. P. 270 – 277.
52. Sin E., Yi S.-S., Lee Y.-S. Chitosan-g-mPEG-supported palladium (0) catalyst for Suzuki cross-coupling reaction in water // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010. V. 315. P. 99 – 104.
53. Martina K., Leonhardt S.E.S., Ondruschka B., Curini M., Binello A., Cravotto G. *In situ* cross-linked chitosan Cu(I) or Pd(II) complexes as a versatile, eco-friendly recyclable solid catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. V. 334. P. 60 – 64.
54. Trzeciak A.M., Mieczyska E., Ziolkowski J.J., Bukowski W., Bukowska A., Noworól J., Okal J. Palladium(0) nanoparticles encapsulated in diamine-modified glycidyl methacrylate polymer (GMA-CHDA) applied as catalyst of Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction // *New J. Chem*. 2008. V. 32. P. 1124 – 1130.
55. Wang J., Song G., Peng Y. Reusable Pd nanoparticles immobilized on functional ionic liquid co-polymerized with styrene for Suzuki reactions in water-ethanol solution // *Tetrahedron Letters*. 2011. V. 52. P. 1477 – 1480.
56. de Luna Martins D., Alvarez H.M., Aguiar L. C. S. Microwave-assisted Suzuki reaction catalyzed by Pd(0)-PVP nanoparticles // *Tetrahedron Letters*. 2010. V. 51. P. 6814 – 6817.
57. Hariprasad E., Radhakrishnan T. P. Palladium nanoparticle-embedded polymer thin film «dip catalyst» for Suzuki-Miyaura reaction // *ACS Catal*. 2012. V. 2. P. 1179 – 1186.
58. Ma H., Bao Zh., Han G., Yang N., Xu Y., Yang Z., Cao W., Ma Y. Nanoparticulate palladium catalyst stabilized by supported on feather keratin for Suzuki coupling reaction // *Chinese Journal of Catalysis*. 2013. V. 34. P. 578- 584.
59. Liew K.H., Samad W. Z., Nordin N., Loh P.L., Juan J.C., Yarmo M. A., Yahaya B.H., Yusop R.M. Preparation and characterization of HypoGel-supported Pd nanocatalysts for Suzuki reaction under mild conditions // *Chinese Journal of Catalysis*. 2015. V. 36. P. 771 – 777.
60. Ohtaka A., Teratani T., Fujii R., Ikeshita K., Kawashima T., Tatsumi K., Shimomura O., Nomura R. Linear polystyrene-stabilized palladium nanoparticles-catalyzed C-C coupling reaction in water // *J. Org. Chem*. 2011. V. 76. P. 4052 – 4060.

61. Quasi homogeneous magnetic nanoparticle supported palladium catalyst and preparation method: Pat. CN103506163. China; Pub. Date: January 15, 2014.
62. Shokouhimehr M., Lee J.E., Han S.I., Hyeon T. Magnetically recyclable hollow nanocomposite catalysts for heterogeneous reduction of nitroarenes and Suzuki reactions // *Chemical Communications*. 2013. V. 49. Iss. 42. P. 4779 - 4781.
63. Choi K.-H., Shokouhimehr M., Sung Y.-E. Heterogeneous Suzuki-coupling reaction catalyzed by magnetically recyclable nanocatalyst // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2013. V. 34. Iss. 5. P. 1477 - 1480.
64. Yinghuai Z., Peng S.C., Emi A., Zhenshun S., Monalisa, Kemp R. A. Supported ultra small palladium on magnetic nanoparticles used as catalysts for Suzuki cross-coupling and Heck reactions // *Adv. Synth. Catal.* 2007. V. 349. P. 1917 – 1922.
65. Rosario-Amorin D., Wang X., Gaboyard M., Clerac R., Nlate S., Heuze K. Dendron-functionalized core-shell superparamagnetic nanoparticles: magnetically recoverable and reusable catalysts for Suzuki C-C cross-coupling reactions // *Chem.Eur. J.* 2009. V. 15. P. 12636 – 12643.
66. Senapati K. K., Roy S., Borgohain C., Phukan P. Palladium nanoparticle supported on cobalt ferrite: an efficient magnetically separable catalyst for ligand free Suzuki coupling // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012. V. 352. P. 128 – 134.
67. Gao Z., Feng Y., Cui F., Hua Z., Zhou J., Zhu Y., Shi J. Pd-loaded superparamagnetic mesoporous NiFe_2O_4 as a highly active and magnetically separable catalyst for Suzuki and Heck reactions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. V. 336. P. 51 – 57.
68. Corma A., Garcia H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. P. 2096 – 2126.
69. Zhao J., Jin R. Heterogeneous catalysis by gold and gold-based bimetal nanoclusters // *Nano Today*. 2018. V. 18. P. 86 – 102.
70. Li Y., Fan X., Qi J., Ji J., Wang S., Zhang G., Zhang F. Gold nanoparticles-graphene hybrids as active catalysts for Suzuki reaction // *Materials Research Bulletin*. 2010. V. 45. P. 1413 – 1418.
71. Gonzalez-Arellano C., Corma A., Iglesias M., Sanchez F. Gold (I) and (III) catalyze Suzuki cross-coupling and homocoupling, respectively // *Journal of Catalysis*. 2006. V. 238. P. 497 – 501.

72. Han J., Liu Y., Guo R. Facile synthesis of highly stable gold nanoparticles and their unexpected excellent catalytic activity for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction in water // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 2060 – 2061.
73. Mondal P., Salam N., Mondal A., Ghosh K., Tuhina K., Manirul Islam Sk. A highly active recyclable Gold-Graphene nanocomposite material for oxidative esterification and Suzuki cross-coupling reactions in green pathway // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2015. V. 459. P. 97 – 106.
74. Dumbre D.K., Yadav P.N., Bhargava S.K., Choudhary V.R. Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction between aryl halides and phenylboronic acids over gold nano-particles supported on MgO (or CaO) and other metal oxides // *Journal of Catalysis.* 2013. V. 301. P. 134 – 140.
75. Shah D., Kaur H. Resin-trapped gold nanoparticles: An efficient catalyst for reduction of nitro compounds and Suzuki-Miyaura coupling // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2014. V. 381. P. 70 – 76.
76. Liu X., Wang D., Li Y. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures // *Nano Today.* 2012. V. 7. P. 448 – 466.
77. Zhang H., Watanabe T., Okumura M., Haruta M., Toshima N. Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster // *Nature materials.* 2012. V. 11. P. 49 – 52.
78. Tan C., Chen J., Wu X.-J., Zhang H. Epitaxial growth of hybrid nanostructures // *Nature Reviews Materials.* 2018. V. 3. P. 1 – 13.
79. Dang-Bao T., Pla D., Favier I., Gomez M. Bimetallic nanoparticles in alternative solvents for catalytic purposes // *Catalysts.* 2017. V. 7. P. 207 – 240.
80. Toshima N., Yan H., Shiraishi Y. Recent progress in bimetallic nanoparticles: their preparation, structures and functions // *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control.* – Amsterdam (the Netherlands): Elsevier B.V., 2008.- P. 49 – 75.
81. Zaleska-Medynska A., Marchelek M., Diak M., Grabowska E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2016. V. 229. P. 80 – 107.

82. Zhan G., Huang J., Du M., Abdul-Rauf I., Ma Y., Li Q. Green synthesis of Au–Pd bimetallic nanoparticles: single-step bioreduction method with plant extract // *Materials Letters*. 2011. V. 65. P. 2989 – 2991.
83. Nasrollahzadeh M., Sajadi S. M., Rostami-Vartooni A., Khalaj M. Journey on greener pathways: use of *Euphorbia condylocarpa* M. bieb as reductant and stabilizer for green synthesis of Au/Pd bimetallic nanoparticles as reusable catalysts in the Suzuki and Heck coupling reactions in water // *RSC Adv*. 2014. V. 4. P. 43477 – 43484.
84. Heugebaert T.S.A., De Corte S., Sabbe T., Hennebel T., Verstraete W., Boon N., Stevens C.V. Biodeposited Pd/Au bimetallic nanoparticles as novel Suzuki catalysts // *Tetrahedron Letters*. 2012. V. 53. P. 1410 – 1412.
85. Nasrollahzadeh M., Azarian A., Maham M., Ehsani A. Synthesis of Au/Pd bimetallic nanoparticles and their application in the Suzuki coupling reaction // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 21. P. 746 – 748.
86. Speziali M.G., da Silva A.G.M., Vaz de Miranda D.M., Monteiro A.L., Robles-Dutenhefner P.A. Air stable ligandless heterogeneous catalyst systems based on Pd and Au supported in SiO₂ and MCM-41 for Suzuki-Miyaura cross-coupling in aqueous medium // *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 462 – 463. P. 39 – 45.
87. Zheng Z., Li H., Liu T., Cao R. Monodisperse noble metal nanoparticles stabilized in SBA-15: Synthesis, characterization and application in microwave-assisted Suzuki-Miyaura coupling reaction // *Journal of Catalysis*. 2010. V. 270. P. 268 – 274.
88. Tan L., Wu X., Chen D., Liu H., Meng X., Tang F. Confining alloy or core-shell Au-Pd bimetallic nanocrystals in silica nanorattles for enhanced catalytic performance // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. P. 10382 – 10388.
89. Gawande M.B., Goswami A., Asefa T., Guo H., Biradar A.V., Peng D.-L., Zboril R., Varma R.S. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis // *Chem. Soc. Rev*. 2015. V. 44. P. 7540 – 7590.
90. Nutt M.O., Heck K.N., Alvarez P., Wong M.S. Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for aqueous-phase trichloroethene hydrodechlorination // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006. V. 69. P. 115 – 125.
91. Fang P.-P., Jutand A., Tian Z.-Q., Amatore C. Au–Pd core-shell nanoparticles catalyze Suzuki-Miyaura reactions in water through Pd leaching // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2011. V. 50. P. 12184 – 12188.

92. Yang C.-W., Chanda K., Lin P.-H., Wang Y.-N., Liao C.-W., Huang M.H. Fabrication of Au-Pd core-shell heterostructures with systematic shape evolution using octahedral nanocrystal cores and their catalytic activity // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 19993 – 20000.
93. Wang F., Li C., Sun L.-D., Wu H., Ming T., Wang J., Yu J.C., Yan C.-H. Heteroepitaxial growth of high-index-faceted palladium nanoshells and their catalytic performance // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 1106 – 1111.
94. Venkatesan P., Santhanalakshmi J. Synthesis of gold-palladium bimetallic nanoparticles and surface catalytic activity in Suzuki coupling reactions using in FTIR spectroscopy // *American Journal of Materials Science.* 2012. V. 2(3). P. 82 – 86.
95. Han J., Zhou Z., Yin Y., Luo X., Li J., Zhang H., Yang B. One-pot, seedless synthesis of flowerlike Au-Pd bimetallic nanoparticles with core-shell-like structure via sodium citrate coreduction of metal ions // *CrystEngComm.* 2012. V.14. P. 7036 – 7042.
96. Zhang S., Chang C.-R., Huang Z.-Q., Ma Y., Gao W., Li J., Qu Y. Visible-light-activated Suzuki-Miyaura coupling reactions of aryl chlorides over the multifunctional Pd/Au/porous nanorods of CeO₂ catalysts // *ACS Catal.* 2015. V. 5(11). P. 6481 – 6488.
97. Wen M., Takakura S., Fuku K., Mori K., Yamashita H. Enhancement of Pd-catalyzed Suzuki-Miyaura coupling reaction assisted by localized surface plasmon resonance of Au nanorods // *Catalysis Today.* 2015. V. 242. P. 381 – 385.
98. Wang F., Li C., Chen H., Jiang R., Sun L.-D., Li Q., Wang J., Yu J.C., Yan C.-H. Plasmonic harvesting of light energy for Suzuki coupling reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 5588 – 5601.
99. Sarina S., Zhu H., Jaatinen E., Xiao Q., Liu H., Jia J., Chen C., Zhao J. Enhancing catalytic performance of palladium in gold and palladium alloy nanoparticles for organic synthesis reactions through visible light irradiation at ambient temperatures // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 5793 – 5801.
100. Xiao Q., Sarina S., Jaatinen E., Jia J., Arnold D. P., Liu H., Zhu H. Efficient photocatalytic Suzuki cross-coupling reactions on Au-Pd alloy nanoparticles under visible light irradiation // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 4272 – 4285.
101. Han D., Bao Z., Xing H., Yang Y., Ren Q., Zhang Z. Fabrication of plasmonic Au-Pd alloy nanoparticles for photocatalytic Suzuki-Miyaura reactions under ambient conditions // *Nanoscale.* 2017. V. 9. P. 6026 – 6032.

102. Soomro S. S. C-C coupling reactions catalyzed by supported palladium in liquid phase: doctoral dissertation. Munich, 2009. P. 134.
103. Sołoducho J., Olech K., Świst A., Zajac D., Cabaj J. Recent advances of modern protocol for C-C bonds - the Suzuki cross-coupling // *Advances in chemical engineering and science*. 2013. V. 3. P. 19 – 32.
104. Carrow B.P., Hartwig J.F. Distinguishing Between Pathways for Transmetalation in Suzuki-Miyaura Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 2116 – 2119.
105. Schmidt A. F., Kurokhtina A.A., Smirnov V.V., Larina E.V., Chechil E.V. Competing reaction method for identification of fast and slow steps of catalytic cycles: application to Heck and Suzuki reactions // *Kinetics and Catalysis*. 2012. V. 53. N. 2. P. 214 – 221.
106. Kedia S.B., Mitchell M.B. Reaction progress analysis: powerful tool for understanding Suzuki-Miyaura reaction and control of polychlorobiphenyl impurity // *Organic Process Research & Development*. 2009. V. 13. P.420 – 428.
107. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. Simple kinetic method for distinguishing between homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis, illustrated by the example of “ligand-free” Suzuki and Heck reactions of aryl iodides and aryl bromides // *Kinetics and Catalysis*. 2012. V. 53. N. 1. P. 84 – 90.
108. Kurokhtina A.A., Schmidt A.F. Suzuki reaction: mechanistic multiplicity versus exclusive homogeneous or exclusive heterogeneous catalysis // *ARKIVOC*. 2009. V. 11. P. 185 – 203.
109. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A. Schmidt, A.F. Distinguishing between the homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis in the Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura reactions: problems and prospects // *Kinetics and Catalysis*. 2012. V. 53. N. 6. P.714 – 730.
110. Kashin A.S., Ananikov V.P. Catalytic C–C and C–heteroatom bond formation reactions: *in situ* generated or preformed catalysts? Complicated mechanistic picture behind well-known experimental Procedures // *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. P. 11117 – 11125.
111. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: from molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “cocktails” of catalysts and dynamic systems // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. V. 346. P. 2 – 19.

112. Pérez-Lorenzo M. Palladium nanoparticles as efficient catalysts for Suzuki cross-coupling reactions // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 167–174.
113. Kurokhtina A.A., Larina E.V., Schmidt A.F., Malaika A., Krzyzyska B., Rechnia P., Kozłowski M. Mechanistic studies of the Suzuki-Miyaura reaction with aryl bromides using Pd supported on micro- and mesoporous activated carbons // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2013. V. 379. P. 327 – 332.
114. Collins G., Schmidt M., O'Dwyer C., Holmes J. D., McGlacken G. P. The origin of shape sensitivity in palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross coupling reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 4142 – 4145.
115. Soomro S.S., Ansari F.L., Chatziapostolou K., Köhler K. Palladium leaching dependent on reaction parameters in Suzuki-Miyaura coupling reactions catalyzed by palladium supported on alumina under mild reaction conditions // *Journal of Catalysis.* 2010. V. 273. P. 138 – 146.
116. Microencapsulated catalyst methods of preparation and method of use there of: Pat. US20040254066. USA. Pub. Date: December 16, 2004.
117. Method of carrying out CC-coupling reactions using oxide supported Pd-catalysts: Pat. US2014163283. USA. Pub. Date: May 14, 2014.
118. Polymeric salts and poly-NHC-metal complexes: Pat. US20090227740. USA. Pub. Date: September 10, 2009.
119. Tong J., Wang H., Cai X., Zhang Q., Ma H., Lei Z. Suzuki coupling reaction catalyzed heterogeneously by Pd(salen)/polyoxometalate compound: another example for synergistic effect of organic/inorganic hybrid // *Applied Organometallic Chemistry.* 2014. V. 28. Iss. 2. P. 95-100.
120. Lv G., Mai W., Jin R., Gao L. Immobilization of Dipyridyl Complex to Magnetic Nanoparticle via Click Chemistry as a Recyclable Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions // *Synlett.* 2008. V. 9. P. 1418-1422.
121. Jin M.-J., Lee D.-H. A Practical Heterogeneous Catalyst for the Suzuki, Sonogashira, and Stille Coupling Reactions of Unreactive Aryl Chlorides // *Angew. Chem.* 2010. V. 122. P. 1137-1140.
122. Pagliaro M., Ciriminna R., Palmisano G. The chemical effects of molecular sol-gel entrapment // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 932-940.

123. Quasi homogeneous magnetic nano-particle supported palladium catalyst and preparation method: Pat. CN103506163. China. Pub. Date: January 15, 2014.
124. Shokouhimehr M., Lee J.E., Han S.I., Hyeon T. Magnetically recyclable hollow nanocomposite catalysts for heterogeneous reduction of nitroarenes and Suzuki reactions // *Chemical Communications*. 2013. V. 49. Iss. 42. P. 4779-4781.
125. Choi K.-H. Shokouhimehr M., Sung Y.-E. Heterogeneous Suzuki-coupling reaction catalyzed by magnetically recyclable nanocatalyst // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2013. V. 34. Iss. 5. P. 1477-1480.
126. Tsvetkova I.B., Matveeva V.G., Doluda V.Y., Bykov A.V., Sidorov A.I., Schennikov S.V., Sulman M.G., Valetsky P.M., Stein B.D., Chen C.-H., Sulman E.M., Bronstein L.M. Pd(II) nanoparticles in porous polystyrene: factors influencing the nanoparticle size and catalytic properties // *J. Mater. Chem*. 2012. Vol. 22. P. 6441-6448.
127. Wu T., Kaden W.E., Kunkel W.A., Anderson, S.L. Size-dependent oxidation of Pd_n ($n \leq 13$) on alumina/NiAl(110): Correlation with Pd core level binding energies // *Surface Science*. 2009. V. 603. P. 2764 – 2770.
128. Wagner, C.D.; Rigs, W.M. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation; NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5, 1979.
129. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2003) [Электронный ресурс] / *Электрон. дан.* – [Б.м. 2003]. – Режим доступа: <http://srdata.nist.gov/xps/>.
130. Краснов М.Л. Интегральные уравнения. Введение в теорию. М.: Наука, 1975. 302 с.
131. Singh U.K., Vannice M.A., Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts – a review // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 213. P. 1-24.
132. Lima C.F.R.A.C, Rodrigues A.S.M.C., Silva V.L.M., Silva A.M.S., Santos L.M.N.B.F. Role of base and control of selectivity in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction // *ChemCatChem*. 2014. V. 6. P. 1291 – 1302.
133. Smith G.B., Dezeny G.C., Hughes D.L., King A.O., Verhoeven T.R. Mechanistic studies of the Suzuki cross-coupling reaction // *J. Org. Chem*. 1994. V. 59. P. 8151 – 8156.
134. Лагода Н.А., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Чечиль Е.В., Шмидт А.Ф. Состояние фенилбороновой кислоты в реакционных растворах в ходе реакции Сузуки-Мияуры // *Вестник ИрГТУ*. 2013. № 2 (73). С. 143 – 147.

135. Hansen T.W., Delariva A.T., Challa S.R., Datye A.K. Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or Ostwald ripening? // *Accounts of chemical research*. 2013. V. 46. N. 8. P. 1720 – 1730.
136. Kaszkar Z., Juszczyk W., Lomot D. Self-diffusion in nanocrystalline alloys // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 42. P. 28250 - 28255.