

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Бахвалова Елена Сергеевна

**Синтез палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания с
применением в качестве носителей пористых аморфных
ароматических полимеров**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Тверской государственный
технический университет»

Научный руководитель: Кандидат химических наук, доцент
Никошвили Линда Жановна,
доцент кафедры биотехнологии, химии и
стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской
государственный технический университет»

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, доцент
Локтева Екатерина Сергеевна,
профессор кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Доктор химических наук, профессор
Стахеев Александр Юрьевич,
заведующий лабораторией катализа
нанесенными металлами и их оксидами
ФГБУН «Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук»

Защита состоится «23» декабря 2024 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета
РХТУ.2.6.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева» (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте
https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан

« _____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.01
к.х.н.



Воронов М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Известно, что свойства гетерогенных катализаторов зависят от состава и строения активных центров, однако не менее важны природа и структура носителя. В настоящее время разработано множество различных полимеров, которые могут выступать в качестве носителей каталитических систем, но, несмотря на их многообразие, вопрос увеличения активности и стабильности палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания все ещё остается открытым. Преимущество полимерных носителей – возможность их дизайна под особенности конкретной реакции.

Степень разработанности темы исследования. В последние десятилетия количество публикаций в сфере разработки пористых полимерных материалов непрерывно возрастает¹. Аморфные пористые полимеры, сшитые алкановыми цепочками, могут успешно применяться в качестве носителей каталитических систем благодаря своей высокой термической и химической стабильности, а также простоте синтеза из широкого спектра доступных мономеров, что отмечается разными исследовательскими группами²⁻⁴. Несмотря на большое количество публикаций в этой области, синтез пористых функционализированных полимеров как носителей катализаторов реакций кросс-сочетания является мало изученным направлением. В литературе практически отсутствуют данные о взаимодействии полимерной матрицы и активной фазы каталитических систем. Кроме того, недостаточно исследованы возможности дизайна полимерного носителя посредством варьирования состава полимера по элементарным звеньям, а также существуют лишь отрывочные упоминания о синтезе пористых полимеров с применением мономеров нескольких типов, что подтверждает научную новизну проведенных исследований.

Цель работы: создание палладиевых каталитических систем с применением аморфных пористых полимерных матриц и исследование процессов трансформации Pd-содержащей фазы в ходе реакций кросс-сочетания в зависимости от наличия функциональных групп в составе носителя.

Задачи исследования:

1. получение и характеристика экспериментальных образцов пористых аморфных ароматических полимеров путем одностадийной сшивки нефункционализированных мономеров, а также мономеров, содержащих функциональные группы и гетероатомы, и их сочетаний при варьировании природы растворителя, количества катализатора полимеризации и сшивающего агента;

2. синтез палладиевых катализаторов с применением пористых ароматических полимеров в качестве носителей и исследование влияния функциональных групп в составе полимерной матрицы на распределение металла-катализатора;

¹ Yuan Y., Zhu G. Porous Aromatic Frameworks as a Platform for Multifunctional Applications // ACS Cent. Sci. 2019. Vol. 5. Iss. 3. P. 409-418.

² Yadav C., Maka V.K., Payra S., Moorthy J.N. Multifunctional porous organic polymers (POPs): Inverse adsorption of hydrogen over nitrogen, stabilization of Pd(0) nanoparticles, and catalytic cross-coupling reactions and reductions // J. Catal. 2020. Vol. 384. P. 61-71.

³ Wang G., Wu Z., Liang Y., Liu W., et al., Exploring the coordination confinement effect of divalent palladium/zero palladium doped polyaniline-networking: As an excellent-performance nanocomposite catalyst for C-C coupling reactions // J. Catal. 2020. Vol. 384. P. 177-188.

⁴ Yu H., Zhang L., Gao S., Wang H., et al. In situ encapsulated ultrafine Pd nanoparticles in nitrogen-doped porous carbon derived from hyper-crosslinked polymers effectively catalyse hydrogenation // J. Catal. 2021. Vol. 396. P. 342-350.

3. тестирование синтезированных образцов полимеров, содержащих Pd^{II}, а также наночастицы (НЧ) Pd⁰, в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека и оценка стабильности выбранных образцов катализаторов;

4. определение влияния условий проведения реакции кросс-сочетания Сузуки (скорости перемешивания и температуры) на активность Pd-содержащих катализаторов и кажущуюся энергию активации;

5. проведение реакции кросс-сочетания Сузуки в условиях конкурирующих субстратов с различными типами заместителей для выявления закономерностей протекания каталитического процесса.

Научная новизна работы:

- путем одностадийной сшивки реакцией Фриделя-Крафтса синтезированы пористые аморфные ароматические полимеры, также с помощью физических методов анализа изучено влияние природы мономеров и их сочетаний, количества катализатора сшивания и сшивающего агента на свойства полученных образцов;

- проведено нитрование и сульфирование полимера на основе нафталина с целью синтеза полимерных матриц, содержащих функциональные группы. Получены данные о влиянии функциональных групп на пористость полимеров, смачиваемость выбранными растворителями, а также распределение палладия;

- получены данные по активности и стабильности новых палладий содержащих каталитических систем на основе синтезированных полимеров в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека;

- для реакций Сузуки и Соногаширы выявлена зависимость активности каталитических систем от размеров НЧ Pd⁰, сформированных в процессе восстановления. Впервые установлено, что активность, проходит через максимум, соответствующий среднему диаметру НЧ 10 нм;

- впервые проведено исследование протекания кросс-сочетания Сузуки в условиях конкурирующих субстратов с различными типами заместителей в присутствии безлигандных катализаторов на основе Pd^{II} или НЧ Pd⁰, стабилизированных в «порах» сульфированного аморфного ароматического полимера на основе нафталина.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в рамках работы результаты вносят вклад в теоретические представления о процессах формирования Pd-содержащей фазы катализатора в матрице пористых ароматических полимеров, что является частью современной тенденции по созданию каталитических систем с целью усовершенствования процессов производства биологически активных веществ. Предложенный способ приготовления каталитических систем с использованием аморфных пористых полимерных носителей может найти свое применение не только для реакций кросс-сочетания, но и для других процессов.

Методология и методы исследования.

В ходе выполнения диссертационной работы были реализованы общие подходы к созданию современных каталитических систем с привлечением теоретических и экспериментальных методов.

Основная идея одностадийного синтеза пористых ароматических полимеров заключается в использовании метилалюля в качестве сшивающего агента и кислот Льюиса (FeCl_3 , AlCl_3) в качестве катализатора сшивания. Синтез каталитических систем осуществлялся методом пропитки полимеров по влагоемкости. Тестирование синтезированных катализаторов проводилось в модельных реакциях кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой, Соногаширы между 4-йоданизолом и фенилацетиленом, Хека между 4-йоданизолом и стиролом. Анализ катализатора производился методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Исследование полученных полимеров и каталитических систем проводили следующими методами физического анализа: термогравиметрический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, инфракрасная Фурье-спектроскопия.

Личный вклад автора. Вся экспериментальная работа по синтезу полимерных носителей и проведению тестирования Pd-содержащих каталитических систем в реакциях кросс-сочетания выполнена автором, также автором были освоены применяемые в работе методы анализа. Автор принимал непосредственное участие в формулировке цели и задач, планировании экспериментов и описании полученных результатов, а также подготовке публикаций и докладов.

Положения, выносимые на защиту:

- подход к созданию Pd-содержащих каталитических систем для реакций кросс-сочетания с применением пористых аморфных ароматических полимеров;
- данные о влиянии условий синтеза полимеров, получаемых одностадийной сшивкой путем реакции Фриделя-Крафтса, на их свойства;
- данные о поведении полученных палладиевых безлигандных катализаторов в модельных реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека;
- закономерности трансформации Pd-содержащей фазы в ходе предварительной обработки каталитических систем, а также в ходе реакций кросс-сочетания в зависимости от условий синтеза носителей: природы мономеров и наличия функциональных групп.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность представленных результатов обеспечена их воспроизводимостью и согласованностью с имеющимися литературными данными, а также комплексным использованием надежных физических методов анализа.

Основные результаты работы были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: Всероссийская научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «XXVIII Каргинские чтения» (Тверь, 2022); VII International scientific school-conference for young scientists «Catalysis: from science to industry» (Томск, 2022); Всероссийская научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «XXIX Каргинские чтения» (Тверь, 2023); VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования,

инновации, технологии» (Омск, 2023); XIII международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2023); VII всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Суздаль, 2023); The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8) (Новосибирск, 2023); II International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World» (Москва, 2023); XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2024); XIV Всероссийская научная конференция с международным участием «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2024); XII Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (Владимир, 2024); XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Иваново, 2024).

Публикации. Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 16 работах, включая 4 статьи, изданных в журналах, входящих в перечни Scopus, Web of Science и ВАК Минобрнауки РФ, а также 12 тезисов докладов на конференциях.

Объём и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, основной части, включающей в себя три главы (литературный обзор, методы и методики экспериментов и анализов, результаты и их обсуждение), заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников (164 наименования), 4 приложений. Общий объём диссертации составляет 140 страниц машинописного текста. Работа содержит 63 рисунка (из них 2 в приложении), 12 таблиц (из них 1 в приложении).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00604).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе рассмотрены современные представления о процессах кросс-сочетания, описаны особенности их протекания и общепринятые механизмы, обобщены литературные данные о палладиевых катализаторах процессов кросс-сочетания и полимерных носителях, рассмотрен подход к одностадийному синтезу аморфных пористых ароматических полимеров путем реакции Фриделя-Крафтса.

Во второй главе приведены методики одностадийного синтеза аморфных пористых ароматических полимеров, их нитрования и сульфирования. Описаны методики приготовления палладиевых катализаторов с применением полученных носителей и их восстановления с целью формирования НЧ Pd⁰. Представлены методики тестирования и оценки стабильности катализаторов в модельных реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека, теста горячей фильтрации и анализа катализата методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Описаны методики низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрического анализа (ТГА), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), инфракрасной спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), светлопольной просвечивающей

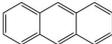
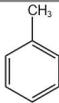
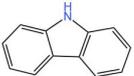
электронной микроскопии (СПЭМ), а также светлопольной и темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии (ТПРЭМ) с регистрацией высокоугловых электронов, совмещенной с энергодисперсионным анализом.

В третьей главе проведено исследование влияния параметров синтеза и наличия функциональных групп в составе полимерных носителей каталитических систем на их свойства. С применением выбранных носителей синтезирован ряд катализаторов, содержащих 1 масс.% Pd^{II} или Pd^0 . Приведены результаты тестирования каталитических систем в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека. Было проведено исследование влияния скорости перемешивания и температуры на протекание реакции Сузуки в присутствии катализаторов синтезированных с применением полимера, содержащего сульфогруппы, также была проведена серия экспериментов с конкурирующими субстратами.

Синтез полимерных носителей каталитических систем

Синтез полимеров проводили одностадийным сшиванием путем реакции Фриделя-Крафтса из широкого спектра мономеров и их смесей. Некоторые образцы полимеров и их кажущаяся удельная площадь поверхности (УПП) и объем пор (V), полученные методом низкотемпературной адсорбции азота, приведены таблице 1.

Таблица 1 – Полученные в рамках работы полимеры и условия их синтеза

Мономер								
Полимер	БЗ	НФ	АНТ	ФНН	ТЛ	НЛ	ИНД	КРБ
УПП БЭТ, м ² /г	1066	943	649	660	614	489	601	754
$V_{\text{пор общ.}}$, см ³ /г	0.832	0.844	0.438	0.303	0.428	0.337	0.404	0.388
$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	0.256	0.246	0.158	0.215	0.160	0.155	0.214	0.205
Условия синтеза: мономер 20 ммоль, метилаль 60 ммоль, FeCl_3 60 ммоль, 1,2-дихлорэтан 20 мл, 45°C (5 ч), затем 80°C (19 ч)								

Методом РФЭС обнаружено, что все синтезированные полимеры содержат углерод, кислород и хлор на поверхности. Независимо от количества метилала, используемого для синтеза полимера, содержание кислорода и хлора на поверхности находится в диапазоне 4-6 ат.% и 2-4 ат.% соответственно. Источником галогенов, присутствующих в структуре полимера, является не только катализатор сшивания, но и растворитель, принимающий участие в сшивке.

Результаты исследования полимеров методом ТГА для всех образцов были схожи. Полимеры проявляли устойчивость в среднем до 200°C.

Введение функциональных групп в состав полимера на основе нафталина

Для исследования влияния функциональных групп в составе полимера на его свойства проводилось сульфирование и нитрование полимера, полученного из нафталина, сшитого в присутствии 120 ммоль метилала (НФ120). Введение в

структуру полимера НФ120 нитрогрупп (NHФ120) и сульфогрупп (SHФ120) улучшило его смачиваемость водой и другими полярными растворителями.

Каталитические системы, синтезированные на основе полученных полимеров

В рамках работы синтезированы 1% (масс.) Pd-содержащие катализаторы путем пропитки полимеров по влагоемкости раствором $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: 1%-Pd/НЛ60, 1%-Pd/НФ60, 1%-Pd/НФ120, 1%-Pd/ННФ120, 1%-Pd/SHФ120, 1%-Pd/ФНН, 1%-Pd/КРБ, 1%-Pd/ИНД, 1%-Pd/НЛ+ФНН, 1%-Pd/КРБ+ФНН, 1%-Pd/ИНД+ФНН. Содержание палладия подтверждено методом РФА. Катализаторы, восстановленные раствором NaBH_4 , обозначены с постфиксом -R.

Результаты исследования восстановленных образцов каталитических систем методом просвечивающей электронной микроскопии

С целью определения размеров и формы НЧ Pd^0 для восстановленных катализаторов 1%-Pd/НЛ60-R, 1%-Pd/НФ60-R, 1%-Pd/НФ120-R, 1%-Pd/SHФ120-R и 1%-Pd/ННФ120-R были проведены исследования методом ПЭМ (рисунок 1).

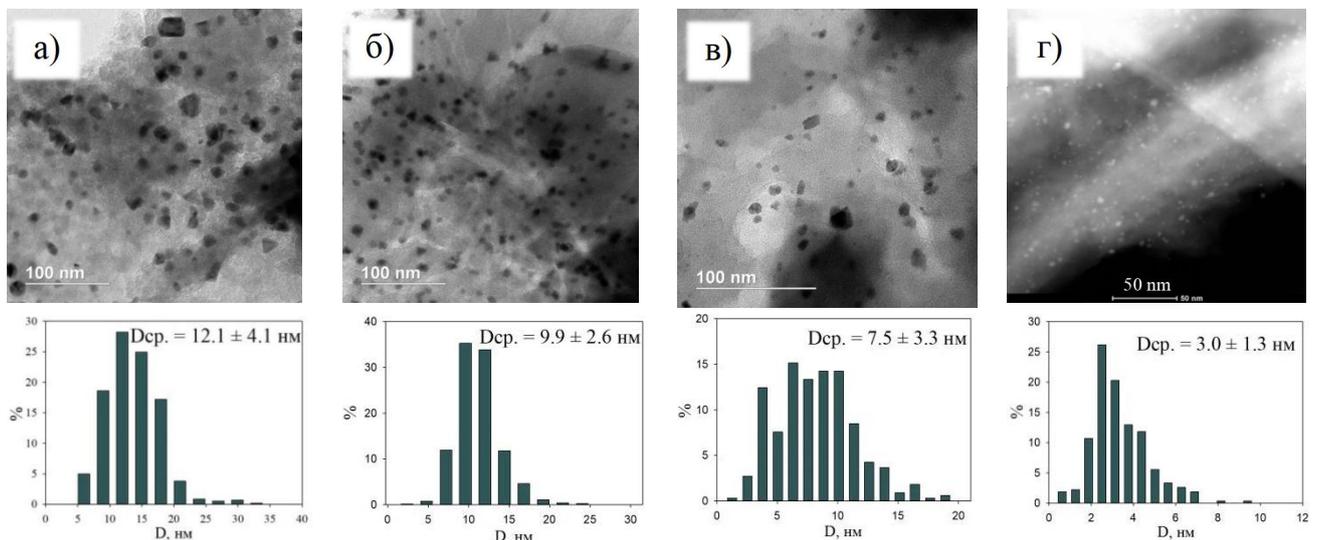


Рисунок 1 – СПЭМ изображения образцов 1%-Pd/НФ120-R (а), 1%-Pd/НЛ60-R (б), 1%-Pd/SHФ120-R (в), а также ТПЭМ изображение 1%-Pd/ННФ120-R (г)

Было обнаружено, что в случае 1%-Pd/НФ60-R имело место неравномерное распределение палладия, а в ходе восстановления образовались огромные агрегаты полидисперсных НЧ Pd^0 со средним диаметром 16.5 ± 7.3 нм. Катализаторы 1%-Pd/НФ120-R, а также 1%-Pd/НЛ60-R характеризовались более равномерным распределением палладия по сравнению с образцом Pd/НФ60-R и содержали НЧ меньшего диаметра: 12.1 ± 4.1 нм и 9.9 ± 2.6 нм соответственно.

Меньший диаметр НЧ в случае 1%-Pd/НЛ60-R может быть обусловлен относительно более высоким содержанием кислорода (6.9 ат.%) по сравнению с 1%-Pd/НФ120-R (4.1 ат.%). НЧ Pd^0 наименьшего диаметра (3.0 ± 1.3 нм) с наиболее узким распределением по размерам были обнаружены в случае 1%-Pd/ННФ120-R. В случае 1%-Pd/SHФ120-R образовались НЧ Pd^0 со средним диаметром 7.5 ± 3.3 нм и широким распределением по размерам.

В ходе исследования была обнаружена следующая зависимость: чем больше кислорода в составе полимерной матрицы, тем меньше средний диаметр НЧ Pd⁰, образующихся в ходе восстановления каталитических систем.

Результаты каталитического тестирования в реакции Сузуки

В ходе выполнения работы было проведено тестирование полученных катализаторов в кросс-сочетании 4-броманизола (4-BrAn) и фенилбороновой кислоты (ФБК), результаты которого представлены в таблице 2.

Выяснено, что невосстановленные катализаторы, содержащие Pd^{II}, активнее по сравнению с восстановленными. Значения конверсии (X) 4-BrAn достигают в большинстве случаев более 90% с высокой долей выхода (S) целевого продукта реакции кросс-сочетания – 4-метоксибифенила (4-МБФ).

Таблица 2 – Результаты тестирования катализаторов в реакции Сузуки

Катализатор	X_{4-BrAn} , %	$S_{4-МБФ}$, %	R , МОЛЬ _{4-BrAn} /(МОЛЬPd·МИН)	X_{4-BrAn} , %	$S_{4-МБФ}$, %	R , МОЛЬ _{4-BrAn} /(МОЛЬPd·МИН)
	<i>исходные образцы</i>			<i>восстановленные образцы</i>		
1%-Pd/НЛ60	92	96	41	93	97	31
1%-Pd/НФ60	96	90	89	74	97	9
1%-Pd/НФ120	90	96	15	81	98	13
1%-Pd/SHФ120	96	96	64	73	97	10
1%-Pd/ННФ120	98	96	77	70	97	11
1%-Pd/ФНН	63	97	23	33	97	14
1%-Pd/ИНД	> 99	92	56	94	93	27
1%-Pd/КРБ	> 99	94	92	93	94	19
1%-Pd/НЛ+ФНН	93	94	80	98	98	31
1%-Pd/ИНД+ФНН	93	94	80	83	96	17
1%-Pd/КРБ+ФНН	97	93	47	85	95	33

Условия: воздух, растворитель – этанол/вода (5:1), 900 об./мин, 60°C, 0.2 мольн.% Pd, 2 ммоль NaOH, 1 ммоль 4-BrAn, 1.5 ммоль ФБК, время реакции 60 мин

Расчет материального баланса реакций показал, что накопление продукта кросс-сочетания происходит пропорционально количеству прореагировавшего субстрата. Таким образом, 4-BrAn расходуется только в целевой реакции.

Катализаторы, синтезированные с применением полимеров на основе гетероциклических мономеров, показали высокую активность (R), позволяя достичь практически во всех случаях конверсии 4-BrAn более 90%.

Однако их использование оказалось возможным только в рамках одного цикла, поскольку было обнаружено, что полимеры на основе индола и карбазола не стабильны в щелочной среде реакции.

Активность была рассчитана как тангенс угла наклона начального линейного участка на кинетических кривых зависимости концентрации арилгалогенида от времени, отнесенный к концентрации всего Pd в реакционной смеси.

Исследование стабильности каталитических систем

В ходе исследования стабильности выбранных образцов каталитических систем в реакции Сузуки была обнаружена зависимость остаточной активности катализаторов от содержания кислорода в полимере (рисунок 2). Остаточная активность оценивалась как отношение конверсии 4-BrAn, достигнутой во втором опыте к 60 мин, к исходной конверсии (в первом опыте).

После применения катализаторы теряли значительную часть своей активности, что может быть связано с адсорбцией реагентов, вымыванием Pd и его дезактивацией из-за формирования агломератов НЧ. Исследование катализаторов методом ПЭМ показало, что в случае невосстановленных образцов, взятых после повторного использования в реакции Сузуки, образуется множество НЧ Pd⁰, средний диаметр которых обратно пропорционален содержанию кислорода в полимере. При этом размеры НЧ Pd⁰ коррелировали с остаточной активностью катализаторов. В случае восстановленных образцов средний диаметр НЧ Pd⁰ снижался после использования.

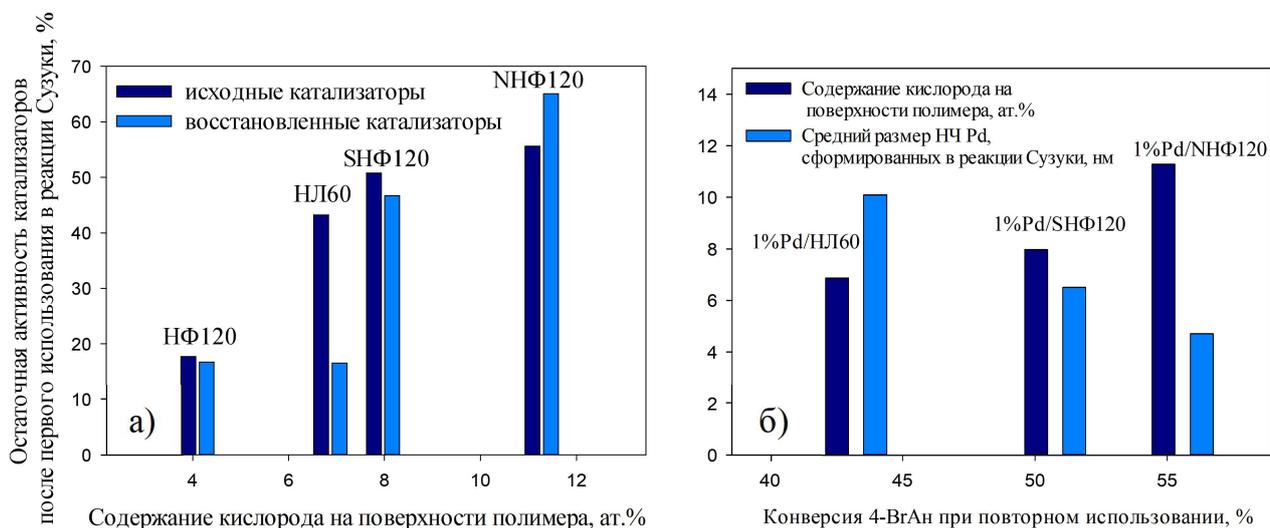


Рисунок 2 – Зависимость остаточной активности катализаторов (а), а также среднего диаметра НЧ Pd⁰, сформированных после использования в реакции Сузуки (б), от содержания кислорода на поверхности полимеров

Для 1%-Pd/NHФ120-R был проведен тест горячей фильтрации, в ходе которого обнаружено увеличение конверсии 4-BrAn в фильтрате с 7% до 14.4%, говорящее о частичном вымывании палладия.

Исследование влияния скорости перемешивания на протекание реакции

Все полимеры являются тонкодисперсными и хорошо смачиваются выбранными растворителями. Средний размер гранул полимера ШФ120 равен 10.8 ± 8.1 мкм. В ходе установления границ внешнедиффузионной области выяснено, что приведенная скорость реакции кросс-сочетания 4-BrAn и ФБК в присутствии 1%-Pd/ШФ-R перестает зависеть от скорости перемешивания в диапазоне 900-1200 об./мин.

Исследование влияния температуры на протекание реакции

При повышении температуры в диапазоне от 40 до 60°C скорость реакции в присутствии 1%-Pd/SHФ120 или 1%-Pd/SHФ120-R возрастает пропорционально увеличению температуры, что позволило оценить значения кажущейся энергии активации (74 ± 5 кДж/моль и 45 ± 5 кДж/моль соответственно).

Исследование закономерностей поведения катализаторов в условиях конкурирующих субстратов

Для исследования протекания реакции Сузуки в присутствии 1%-Pd/SHФ120 или 1%-Pd/SHФ120-R (0.1 мольн.% Pd) в условиях конкурирующих субстратов были выбраны следующие пары веществ: 4-броманизол и 4-йоданизол; 4-броманизол и 4-бромнитробензол; 4-бромнитробензол и 4-бромбензальдегид. Субстраты вносили в реактор одновременно в количестве по 1 ммоль каждого, количества ФБК и NaOH были увеличены в 2 раза.

Для пары 4-йоданизол и 4-броманизол в условиях конкурирующих субстратов наблюдалось ускорение конверсии арилгалогенидов по сравнению с опытами с индивидуальными веществами (рисунок 3а). При этом в обоих случаях 4-йоданизол активнее 4-броманизола, а фазовая траектория, построенная в координатах «конверсия 4-йоданизола – конверсия 4-броманизола», является линейной, что говорит о неизменности природы каталитически активной формы палладия, отвечающей за превращение арилгалогенидов.

На кинетических кривых (рисунок 3а) заметно, что в условиях конкурирующих субстратов происходит замедление превращения 4-броманизола после полного исчерпания 4-йоданизола, а в случае двух арилбромидов (рисунок 3б) после достижения 100% конверсии более активного 4-бромнитробензола происходила практически полная остановка превращения 4-броманизола.

Относительно низкая активность арилбромидов в реакциях кросс-сочетания может быть связана с их неспособностью эффективно удерживать молекулярные комплексы Pd⁰ в растворе. Ранее в ходе расчетов энергий адсорбции бензольного кольца на маленьких кластерах Pd⁰ (состоящих из четырех или девяти атомов) было установлено, что адсорбция 4-йоданизола в отличие от 4-броманизола происходит диссоциативно и безактивационно, что объясняет высокую активность арилыодидов в реакции кросс-сочетания Сузуки, а также склонность палладиевых катализаторов к быстрой дезактивации в присутствии арилыодидов.

На примере пары 4-броманизол и 4-бромнитробензол проведены эксперименты с добавками NaCl, NaBr, CH₃COONa (50 экв. по отношению к Pd), анионы которых могут входить в состав активных комплексов Pd. Во всех случаях добавки солей позволили предотвратить остановку превращения 4-броманизола (рисунок 3в). Электроноакцепторная -NO₂ группа способствует ускорению окислительного присоединения, что объясняет более высокую активность 4-бромнитробензола по сравнению с 4-броманизолом, однако, данный арилбромид не способен сам

генерировать активные формы палладия из НЧ, присутствующих в 1%-Pd/SHФ120-R, и нуждается в образовании активных форм палладия с участием ФБК.

Исследование пары субстратов 4-бромнитробензол и 4-бромбензальдегид с электроноакцепторными заместителями показало, что фазовые траектории в случае применения 1%-Pd/SHФ120 и 1%-Pd/SHФ120-R отличаются. Отклонение от линейной зависимости в случае 1%-Pd/SHФ120, вероятно, говорит об одновременном вкладе нескольких форм палладия. В случае повторного использования 1%-Pd/SHФ120 траектория становится более сглаженной (возможный рост вклада НЧ Pd⁰), тогда как в случае 1%-Pd/SHФ120-R, наоборот, наблюдается отклонение от линейной зависимости (появление гомогенных форм палладия в ходе первого использования катализатора).

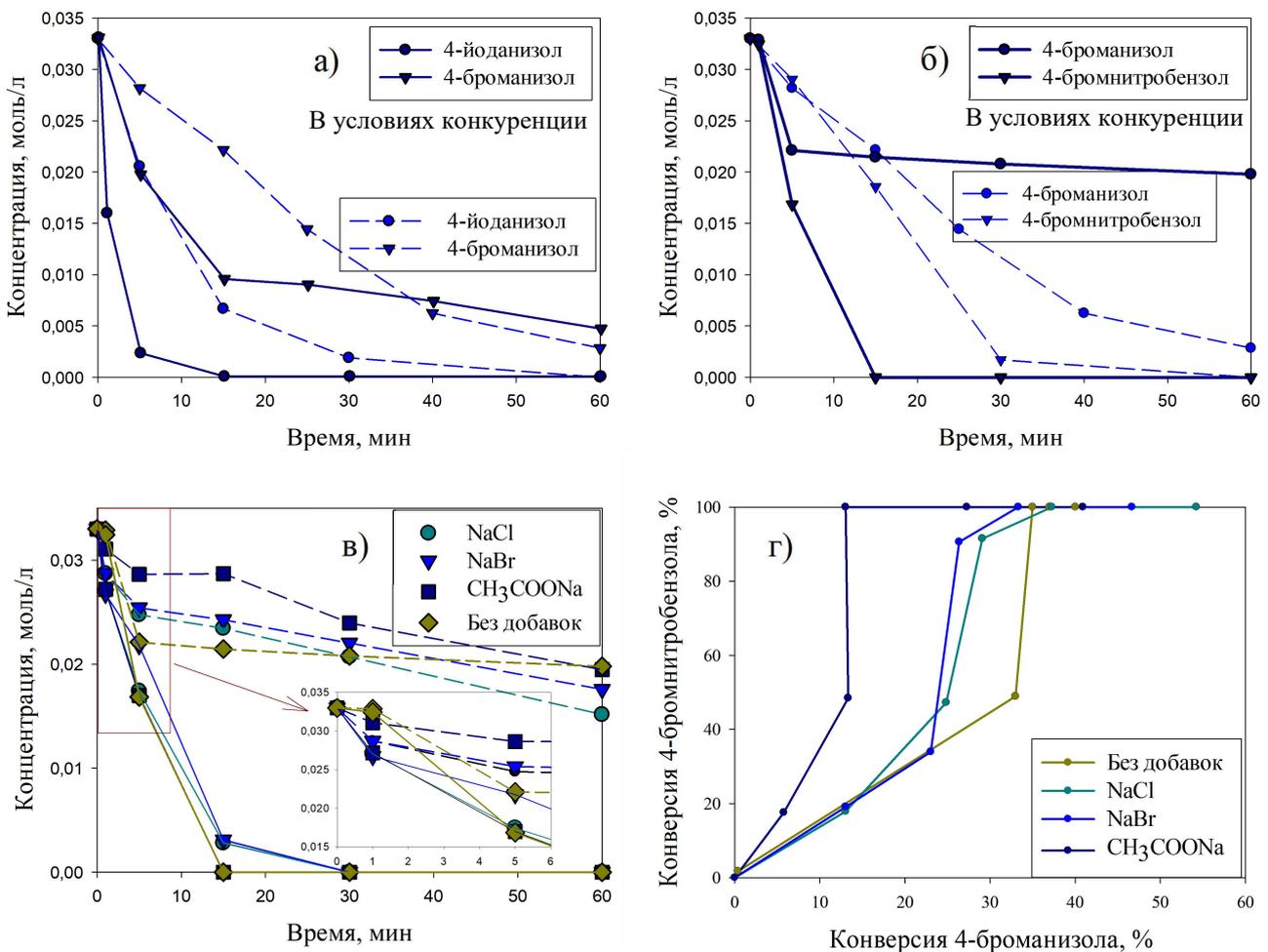


Рисунок 3 – Кинетические кривые зависимости концентрации арилгалогенидов от времени в условиях конкурирующих субстратов (4-йоданизола и 4-броманизола (а); 4-бромнитробензола и 4-броманизола (б)), а также влияние добавок солей натрия на зависимость концентрации 4-бромнитробензола (сплошная линия) и 4-броманизола (пунктирная линия) от времени (в) и фазовые траектории реакции (г) в присутствии 1%-Pd/SHФ-R

Для подтверждения данной гипотезы было проведено исследование образцов катализаторов методом ПЭМ, взятых после использования в реакции с одновременным участием 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида. После использования в реакции образца 1%-Pd/SHФ120-R средний диаметр НЧ Pd⁰ незначительно снижается с 8.3 ± 2.7 нм до 7.9 ± 3.8 нм. При этом распределение НЧ по размерам нарушается: появляется фракция НЧ диаметром порядка 3 нм, а также наблюдаются крупные агрегаты НЧ, размеры которых доходят до 20-25 нм, что свидетельствует о процессах растворения, миграции и переосаждения палладия в полимерном окружении SHФ120. В образце 1%-Pd/SHФ120, взятом после реакции присутствуют крупные НЧ Pd⁰ диаметром 10.7 ± 4.0 нм, образующие агрегаты. Тот факт, что растворение и переосаждение палладия происходит гораздо менее интенсивно в случае реакции с конкурирующими 4-бромнитробензолом и 4-бромбензальдегидом в присутствии 1%-Pd/SHФ120-R, хорошо коррелирует с наблюдаемой низкой активностью.

Результаты каталитического тестирования в реакции Соногаширы

В результате тестирования каталитических систем в реакции Соногаширы в безмедных условиях (растворитель – диметилсульфоксид, 900 об./мин, аргон, 90°C, 0.2 мольн.% Pd, 1.5 ммоль CH₃COONa, 10 мольн. % тетрабутиламмония бромида (ТБАБ), 1 ммоль 4-йоданизола (4-ИАН), 1.5 ммоль фенилацетилена) было обнаружено, что в случае невозстановленных катализаторов за 60 мин наиболее высокая конверсия 4-ИАН (>80%) и активность катализатора наблюдались при использовании каталитических систем на основе функционализированных полимеров. Также было обнаружено, что, как и в случае реакции Сузуки, среди восстановленных катализаторов наиболее высокой активностью обладал образец 1%-Pd/НЛ60-R. Вторым по активности был образец 1%-Pd/SHФ120-R. При этом во всех опытах наблюдалась доля выхода целевого продукта – 1-метокси-4-(фенилэтинил)бензола от 96 до 100%.

Исследование стабильности образца 1%-Pd/SHФ120-R показало, что за 60 мин при повторном использовании катализатора достигается конверсия 4-ИАН 61% при доле выхода продукта кросс-сочетания 94%. Относительно высокая стабильность данного катализатора может говорить о перспективности дальнейшей разработки функционализированных полимерных носителей.

Результаты каталитического тестирования в реакции Хека

В рамках работы также проводилось тестирование каталитических систем 1%-Pd/НЛ60, 1%-Pd/НЛ60-R, 1%-Pd/SHФ120 и 1%-Pd/SHФ120-R в модельной реакции кросс-сочетания Хека (растворитель – диметилформамид, 900 об./мин, аргон, 90°C, 0.2 мольн.% Pd, стирол 1.5 ммоль, 4-ИАН 1 ммоль, 1.5 ммоль CH₃COONa, триэтиламин 3 ммоль и 10 мольн. % ТБАБ). Выяснено, что среди восстановленных образцов наибольшей активностью обладает катализатор 1%-Pd/SHФ120-R, обеспечивающий за 180 мин реакции конверсию 4-ИАН 82% с селективностью по целевому продукту – 1-метокси-4-(2-фенилэтинил)бензолу 89%. Катализатор 1%-Pd/НЛ60 позволил за 180 мин достичь значений конверсии 4-ИАН 92% при селективности 90%, в то время как 1%-Pd/НЛ60-R – 18% и 91% соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно поставленной цели диссертационной работы разработаны и синтезированы катализаторы реакций кросс-сочетания, представляющие собой НЧ Pd⁰ или соединения Pd^{II}, нанесенные на аморфные пористые ароматические полимеры.

Комплексное применение физических и кинетических методов анализа позволило провести исследование закономерностей протекания кросс-сочетания в присутствии полученных катализаторов. По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Были получены экспериментальные образцы пористых аморфных ароматических полимеров путем одностадийной сшивки нефункционализированных мономеров и их различных сочетаний, а также мономеров, содержащих функциональные группы и гетероатомы. В зависимости от природы и сочетания мономеров кажущаяся УПП варьировалась от 500 м²/г до 1000 м²/г. Наиболее высокое значение УПП наблюдалось для полимера на основе бензола – 1066 м²/г. При переходе от моноциклического мономера (бензола) к полициклическим конденсированным структурам таким, как нафталин, фенантрен и антрацен, кажущаяся УПП постепенно снижалась до 648 м²/г. Кроме того, было показано, что УПП полимеров зависит от количества сшивающего агента, количества и типа катализатора, а также растворителя. Среди полимеров, полученных при варьировании природы заместителей, наиболее хороший выход и высокую кажущуюся УПП показали полимеры, синтезированные с применением нафтола (489 м²/г), а также его смесей с другими мономерами. Применение гетероциклических мономеров (индол, карбазол) привело к получению полимеров с УПП более 600 м²/г;

2. Синтезированы новые катализаторы, содержащие Pd^{II} или НЧ Pd⁰, сформированные в ходе жидкофазного восстановления катализаторов водородом, с применением в качестве носителей пористых аморфных полимеров. На примере катализаторов, полученных с помощью полимеров на основе нафталина и его производных, установлено, что наличие функциональных групп (-ОН, -SO₃H, -NO₂) влияет на формирование НЧ Pd⁰ в ходе восстановления: с увеличением содержания кислорода в составе полимера средний диаметр НЧ снижается с 12 до 3 нм;

3. Тестирование новых палладиевых катализаторов как исходных, так и предварительно восстановленных водородом в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека показало, что в присутствии полученных каталитических систем конверсия арилбромидов и арилыодидов достигает высоких значений (80-100%). На примере ряда катализаторов, синтезированных с применением в качестве носителей полимеров на основе нафталина и его функционализированных (-ОН, -SO₃H, -NO₂) производных, показано, что в случае невосстановленных катализаторов в ходе реакции Сузуки между 4-BrAn и ФБК в смеси этанол/вода в отсутствие лигандов и агентов фазового переноса происходит формирование НЧ Pd⁰, средний диаметр которых обратно пропорционален содержанию кислорода в носителе. Для предварительно восстановленных образцов наблюдалось незначительное снижение среднего диаметра НЧ Pd⁰ в ходе реакции Сузуки, что, вероятно, связано с процессами перехода палладия в гомогенную форму. Для исходных образцов каталитических систем, содержащих в

начальный момент реакции Pd^{II}, с увеличением содержания кислорода в составе носителя активность возрастала, а в случае предварительно восстановленных катализаторов активность проходила через максимум, соответствующий среднему диаметру НЧ Pd⁰ порядка 10 нм. Аналогичные зависимости для исходных и восстановленных катализаторов были обнаружены и для реакции Соногаширы между 4-ИАн и фенилацетиленом, осуществляемой в среде диметилсульфоксида в отсутствие соединений меди и аминов. Кроме того, показано, что введение функциональных групп в состав полимерного носителя приводит к повышению стабильности образцов в реакциях кросс-сочетания. Высокую активность проявили катализаторы, синтезированные с применением в качестве носителей полимеров на основе индола и карбазола, однако обнаружено, что в условиях реакции Сузуки происходит частичная деструкция носителей, требующая оптимизации синтеза указанных полимеров;

4. Для исходной и предварительно восстановленной каталитических систем, синтезированных с применением сульфированного полимера (SHФ120) в отсутствие диффузионных ограничений была проведена серия опытов с варьированием температуры, что позволило рассчитать кажущуюся энергию активации реакции Сузуки между 4-BrAn и ФБК. В присутствии 1%-Pd/SHФ120 и 1%-Pd/SHФ120-R значение E_a , *каж* составило 74 ± 5 кДж/моль и 45 ± 5 кДж/моль, соответственно;

5. Впервые проведено исследование поведения безлигандных катализаторов на основе Pd^{II} или НЧ Pd⁰, стабилизированных в матрице SHФ120, в реакции кросс-сочетания Сузуки в условиях конкурирующих субстратов с различными заместителями (4-броманизол, 4-йоданизол, 4-бромнитробензол, 4-бромбензальдегид). Обнаружено, что 4-броманизол и 4-йоданизол в присутствии 1%-Pd/SHФ120-R взаимно ускоряют друг друга, не меняя в то же время механизм кросс-сочетания. Тогда как 4-бромнитробензол в смеси с 4-броманизолом после взаимного ускорения в начале реакции приводит к полной остановке превращения последнего. Выяснено, что конверсия 4-броманизола в условиях конкуренции с 4-бромнитробензолом может быть увеличена за счет добавок солей натрия (NaCl, NaBr, CH₃COONa), которые, вероятно, способны ускорять стадию трансметаллирования.

Пары арилбромидов с электроноакцепторными заместителями (4-бромнитробензол и 4-бромбензальдегид) замедляют друг друга. Данный эффект особенно сильно проявляется в случае восстановленного катализатора 1%-Pd/SHФ120-R, что, вероятно, является следствием практической неспособности выбранных арилгалогенидов переводить палладий в растворимую активную форму и удерживать его от осаждения. Изменение формы фазовых траекторий конверсии 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида при повторном использовании образцов 1%-Pd/SHФ и 1%-Pd/SHФ-R также свидетельствуют о процессах изменения морфологии катализатора, что подтверждается данными электронной микроскопии.

Проведенные работы позволили получить актуальные данные, которые могут служить основой дальнейшего усовершенствования катализаторов реакций кросс-сочетания.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. **Бахвалова Е.С.,** Быков А.В., Никошвили Л.Ж., Киви Л.Л. Влияние природы галогена на адсорбционную способность арилгалогенидов на кластерах палладия // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 646-654. (*ВАК РФ, Web of Science*)
2. Sapunov V.N., Nikoshvili L.Z., **Bakhvalova E.S.,** Sulman M.G., Matveeva V.G. Kinetic Aspects of Suzuki Cross-Coupling Using Ligandless Pd Nanoparticles Embedded in Aromatic Polymeric Matrix // Processes. 2023. 11. P. 878. (*Scopus*)
3. **Bakhvalova E.S.,** Bykov A.V., Markova M.E., Lugovoy Yu.V., Sidorov A.I., Molchanov V.P., Sulman M.G., Kiwi-Minsker L., Nikoshvili L.Z. Naphthalene-Based Polymers as Catalytic Supports for Suzuki Cross-Coupling // Molecules. 2023. Vol. 28. № 13. P. 4938. (*Scopus*)
4. **Бахвалова Е.С.,** Мавренкова Н.А., Баржеев А.Д., Никошвили Л.Ж. Влияние размеров наночастиц палладия, сформированных в порах ароматических полимеров на основе нафталина, на протекание реакций кросс-сочетания // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2023. № 4(54). С. 37-46. (*ВАК РФ*)
5. **Бахвалова Е.С.,** Быков А.В., Никошвили Л.Ж. Одностадийный синтез высокопористых ароматических полимеров – перспективных носителей каталитических систем // XXVIII Каргинские чтения: тезисы докладов. – Тверь: Твер. гос. ун-т. 2022. С. 26.
6. **Bakhvalova E.S.,** Bykov A.V., Sulman M.G., Nikoshvili L.Z. One-step synthesis of highly porous aromatic polymers – supports for Pd catalysts of Suzuki cross-coupling // CATALYSIS: from Science to Industry. 2022. P. 50.
7. **Бахвалова Е.С.,** Никошвили Л.Ж., Быков А.В. Влияние параметров одностадийного синтеза ароматических полимерных носителей каталитических систем на их свойства // XXIX Каргинские чтения: тезисы докладов. – Тверь: Твер. гос. ун-т. 2023. С. 30.
8. **Бахвалова Е.С.,** Быков А.В., Никошвили Л.Ж. Одностадийный синтез полимерных носителей для палладий содержащих каталитических систем // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: сб. тез. докл. VII всеросс. науч. молодёжной школы-конф. 2023. С. 83-84.
9. **Бахвалова Е.С.,** Сапунов В.Н., Никошвили Л.Ж. Кинетические аспекты протекания реакции кросс-сочетания Сузуки в присутствии палладий содержащего полимерного катализатора // Химическая термодинамика и кинетика: сб. науч. трудов XIII междунар. науч. конф. 2023. С. 37-38.
10. **Бахвалова Е.С.,** Быков А.В., Никошвили Л.Ж. Влияние функциональных групп в составе аморфных пористых ароматических полимеров на морфологию и поведение палладий содержащих катализаторов реакции Сузуки // Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов: матер. VII Всеросс. науч. конф. 2023. С. 44-45.
11. **Bakhvalova E.S.,** Bykov A.V., Nikoshvili L.Z. One-Step Synthesis of Aromatic Polymeric Supports for Palladium-Containing Catalytic Systems // ASAM-8. The 8th Asian Symposium on Advanced Materials: Book of Abstracts. 2023. P. 154-155.

12. **Бахвалова Е.С.**, Мавренкова Н.А., Никошвили Л.Ж. Кросс-сочетание Сузуки и Соногашира в присутствии наночастиц палладия, сформированных в пористых ароматических полимерах // *Catalysis for a Sustainable World: book of abstracts of II International scientific conference*. 2023. P. 109-110.

13. **Бахвалова Е.С.**, Мавренкова Н.А. Никошвили Л.Ж. Одностадийный синтез аморфных пористых ароматических полимеров для создания безлигандных катализаторов реакций кросс-сочетания // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тез. докл. 2024. С. 498.

14. **Бахвалова Е.С.**, Никошвили Л.Ж. протекание реакций кросс-сочетания в присутствии палладий содержащих катализаторов на основе пористых ароматических полимеров // «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник материалов Четырнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием. – 2024. С. 47-48.

15. **Bakhvalova E.S.**, Mavrenkova N.A., Barzheev A.D., Bykov A.V., Nikoshvili L.Zh. Porous Aromatic Polymers – Supports for Pd Nanoparticles: Factors Influencing Catalytic Activity and Stability in Cross-Coupling Reactions Mechanisms of Catalytic Reactions // (MCR-XII). XII International Conference. 2024. P. 159-160.

16. **Bakhvalova E.S.**, Nikoshvili L.Zh. Influence of the introduction of heterocyclic monomers into the composition of polymeric supports on the behaviour of the catalysts of cross-coupling reactions // XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. 2024. P. 309.