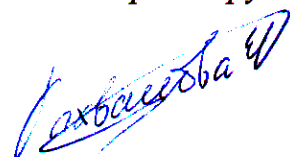


Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ТвГТУ»)

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент Никошвили Л.Ж.

Тверь – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Общая характеристика реакций кросс-сочетания	10
1.2 Особенности протекания реакций кросс-сочетания	12
1.2.1 Формы палладия, участвующие в реакции	15
1.2.2 Механизмы реакций Сузуки, Соногаширы и Хека.....	17
1.2.3 Подход к исследованию кинетических особенностей протекания реакций кросс-сочетания.....	20
1.3 Катализаторы реакций кросс-сочетания.....	22
1.4 Полимерные носители каталитических систем.....	24
1.5 Подход к синтезу полимеров, применяемый в рамках работы.....	29
2 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ.....	33
2.1 Методика синтеза полимерных носителей каталитических систем.....	33
2.2 Методики введения функциональных групп в структуру полученных полимеров.....	34
2.3 Методика синтеза палладий содержащих катализаторов для реакций кросс-сочетания.....	35
2.4 Методика восстановления каталитических систем.....	36
2.5 Физические методы анализа синтезированных полимеров и каталитических систем.....	36
2.5.1 Методика определения удельной площади поверхности и пористости полимеров методом низкотемпературной адсорбции азота.....	36
2.5.2 Методика исследования стабильности полимеров методом термогравиметрического анализа.....	37
2.5.3 Методика исследования полимеров и каталитических систем на их основе методом инфракрасной спектроскопии.....	38
2.5.4 Методика исследования качественного и количественного элементного состава поверхности полимеров и катализаторов на их основе методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии.....	38
2.5.5 Методика определения массовых валовых содержаний химических элементов в	

синтезированных катализаторах методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	39
2.5.6 Методика исследования морфологии катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии, а также растровой просвечивающей электронной микроскопии с регистрацией высокоугловых электронов, совмещенной с энергодисперсионным анализом.....	40
2.6 Оборудование и методики проведения тестирования каталитических систем.....	40
2.6.1 Установка для проведения реакций кросс-сочетания.....	40
2.6.2 Методика проведения реакции Сузуки.....	41
2.6.3 Методика проведения реакции Соногаширы.....	44
2.6.4 Методика проведения реакции Хека.....	45
2.6.5 Методика анализа катализата методом газовой хромато-масс-спектрометрии.....	45
2.6.6 Методика проведения теста горячей фильтрации.....	48
2.6.7 Методика оценки стабильности каталитических систем.....	48
2.7 Используемые реактивы.....	48
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	54
3.1 Полимеры, синтезированные из мономеров, не содержащих функциональные группы.....	54
3.1.1 Влияние природы катализатора и растворителя на свойства полимеров.....	57
3.1.2 Влияние количества катализатора сшивания на свойства полимеров.....	59
3.1.3 Влияние количества сшивающего агента на свойства полимеров.....	60
3.2 Полимеры, синтезированные из мономеров, содержащих функциональные группы.....	65
3.2.1 Введение функциональных групп в состав полимера на основе нафталина.....	67
3.2.1.1 Влияние функциональных групп на смачиваемость полимеров.....	71
3.3 Полимеры, синтезированные на основе гетероциклических мономеров.....	72
3.4 Каталитические системы, синтезированные с применением полученных	

полимеров.....	73
3.4.1 Результаты исследования синтезированных катализаторов методом инфракрасной спектроскопии.....	74
3.4.2 Результаты исследования восстановленных образцов каталитических систем методом просвечивающей электронной микроскопии.....	76
3.4.3 Результаты исследования синтезированных катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии.....	79
3.5 Результаты тестирования палладий содержащих каталитических систем.....	80
3.5.1 Результаты каталитического тестирования в реакции Сузуки.....	80
3.5.1.1 Исследование стабильности каталитических систем.....	89
3.5.1.2 Исследование влияния скорости перемешивания на протекание реакции.....	93
3.5.1.3 Исследование влияния температуры на протекание реакции.....	95
3.5.1.4 Исследование закономерностей поведения катализаторов в условиях конкурирующих субстратов.....	98
3.5.2 Результаты каталитического тестирования в реакции Соногаширы.....	109
3.5.3 Результаты каталитического тестирования в реакции Хека.....	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	112
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	115
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	116
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Полимеры, полученные в рамках работы	132
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Результаты исследования полимеров, синтезированных в присутствии разного количества $FeCl_3$, методом термогравиметрического анализа..	136
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Результаты исследования полимеров, синтезированных в присутствии разного количества метилаля, методом термогравиметрического анализа	137
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Результаты исследования полимеров, синтезированных с применением разных мономеров, методом термогравиметрического анализа.....	138

ВВЕДЕНИЕ

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 возрастает [1]. 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 группами [2-4]. 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;

3. тестирование синтезированных образцов полимеров, содержащих Pd^{II} , а также наночастицы (НЧ) Pd^0 , 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 Pd^0 , 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 Pd^0 , 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 метилаля 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 катализата 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).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общая характеристика реакций кросс-сочетания

Среди Pd-катализируемых реакций наибольшее распространение нашли реакции кросс-сочетания, являющиеся ключевым инструментом синтетической органической химии, позволяющим получить широкий спектр различных органических молекул за счет образования C–X связей (X = C, N, O, S) [5].

Главные открытия в области процессов кросс-сочетания сделаны более 50 лет назад, однако осознание перспективности и промышленной важности этих процессов произошло только спустя десятилетия. В 2010 г. Ричард Хек, Акира Сузуки и Эйичи Негиши присоединились к престижному кругу химиков-лауреатов Нобелевской премии за разработку реакций кросс-сочетания, после чего исследования в этой области были несколько переориентированы с решения сложностей, касающихся использования некоторых субстратов, на повышение эффективности существующих каталитических систем, а также применение гетерогенного катализа с возможным повторным использованием катализатора [6, 7].

Среди процессов кросс-сочетания, представленных на рисунке 1.1 [8], особый интерес исследователей вызывают реакции Сузуки, Соногаширы и Хека [9-14], о чем свидетельствует увеличение количества посвященных им публикаций за последние десятилетия [15].

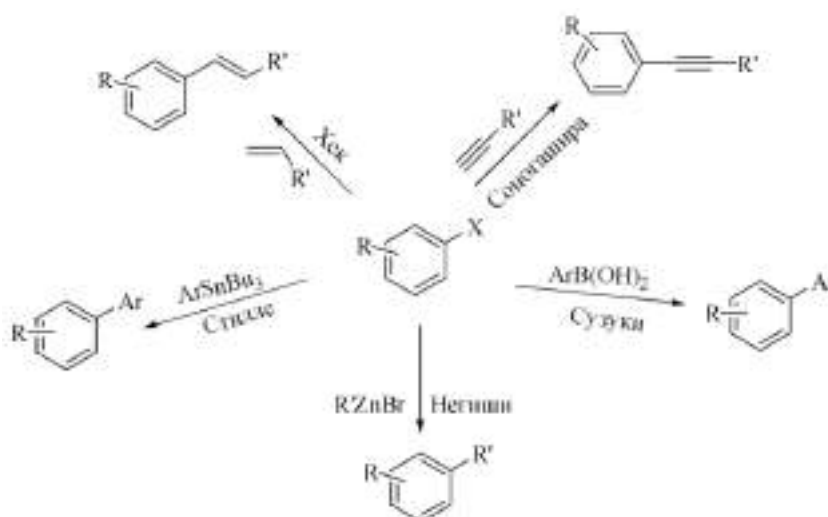


Рисунок 1.1 – Основные Pd-катализируемые реакции создания углерод-углеродных связей

Внимание исследователей к реакциям образования углерод-углеродных связей, объясняется их колоссальными синтетическими возможностями, которые нашли свое применение не только в исследовательских лабораториях, но и на производствах.

Реакция Сузуки, например, дает возможность синтезировать полимеры, а также является одной из наиболее часто используемых реакций при разработке и получении фармакологически активных веществ [16].

Первое в истории применение реакции кросс-сочетания Сузуки было описано группой ученых R. Rossi, A. Carpita, M.G. Quirici в 1981 году, ими был синтезирован феромон насекомого *Diparopsis castanea* [17].

С помощью реакции Сузуки успешно получают, например, флурбипрофен [18] фелбинак и фенбуфен [19], относящиеся к нестероидным противовоспалительным и обезболивающим препаратам, дифлунисал [20] – химический аналог аспирина, а также противогрибковые, противоопухолевые и противораковые препараты [21]. Также известно получение пестицида – боскалида химическим концерном BASF с помощью кросс-сочетания Сузуки с применением катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и K_2CO_3 в качестве основания [22].

Реакция кросс-сочетания Соногаширы также широко используется в тонком органическом синтезе, позволяя получить гетероциклические соединения, фармацевтические субстанции и различные молекулы, обладающие биологической активностью [23].

Возможно комплексное применение нескольких реакций кросс-сочетания в синтетическом маршруте для получения необходимых органических молекул. Например, в работе [24] описан синтез вещества – *enhygrolide A*, проявляющего антибактериальную активность с применением реакций Соногаширы и Сузуки.

Реакция Хека эффективно применяется в промышленных синтезах, в качестве примеров можно привести производство гербицида – просульфурона, противовоспалительного препарата – напроксена, лекарства от бронхиальной астмы – Сингуляр® [25].

Поскольку катализируемые палладием реакции кросс-сочетания широко применяются в промышленности, даже небольшие улучшения эффективности катализатора могут привести к значительной экономической выгоде [26].

1.2 Особенности протекания реакций кросс-сочетания

Реакция Сузуки протекает между арил- или винилбороновыми кислотами и арил- или винилгалогенидами в присутствии катализатора и основания (рисунок 1.2).

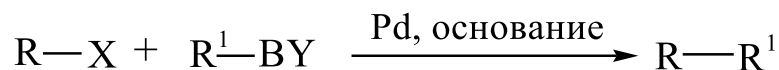


Рисунок 1.2 – Общая схема реакции кросс-сочетания Сузуки

Реакции кросс-сочетания борорганических соединений, более предпочтительных по сравнению с другими элементарными соединениями с экологической точки зрения, имеют ряд преимуществ: например, доступность реагентов; толерантность к широкому спектру функциональных групп; простое отделение нетоксичных борсодержащих побочных продуктов и их обработка; устойчивость к воздействию воздуха и влаги; возможность проведения процесса даже при небольших количествах палладия в мягких условиях при температуре 60-80°C с высокими выходами продуктов; снижение токсичности процесса за счет проведения реакции, как в водной среде, так и в смешанных растворителях. Высокая регио- и стереоселективность приводит к тому, что в ходе реакции сохраняются исходные конфигурации исходных веществ, а изомерная чистота продуктов в целом превышает 98% [17, 27].

Для успешного проведения реакции кросс-сочетания Сузуки необходимо использование основания, которое играет важную роль в ускорении трансметаллирования и восстановительного элиминирования (раздел 1.2.2.), а также ограничивает образование нереакционноспособных анионов. Путем правильного подбора оптимальной системы «основание-растворитель», можно значительно влиять на полноту конверсии субстрата [28, 29].

Недостатком реакции можно считать необходимость работы в присутствии сильного избытка арилбороновой кислоты для получения высоких значений выхода целевого продукта. В результате увеличиваются затраты на проведение процесса, происходит потеря ценной арилбороновой кислоты, усложняется процедура очистки целевого продукта кросс-сочетания от остатков непрореагировавшей бороновой

кислоты, а также побочных продуктов, образованных с ее участием, таких, как ароматические продукты деборирования и гомосочетания. Однако проблема использования избытка бороновой кислоты редко обсуждается в специализированной научной литературе, так как в большинстве случаев выход продукта оценивается только по степени конверсии арилгалогенида [30].

Не менее важную роль играет и выбор растворителя. Предпочтение отдают воде, тетрагидрофурану, диэтиловому и диметиловому эфирам, ацетонитрилу, толуолу, метанолу, этанолу, пропанолу, бутанолу, этиленгликолю, N,N-диметилацетамиду, но возможно также использование и смесей веществ [31]. Актуально смешение органических растворителей с водой, поскольку вода безопасна и легкодоступна [32].

В случае применения смесей в качестве растворителя для обеспечения высокой скорости реакции важно соблюдать оптимальное соотношение количества воды и органического вещества. Liu C. с соавторами в работе [33] показали, что в присутствии PdCl₂ в чистом N,N-диметилформамиде (ДМФ) реакция кросс-сочетания Сузуки между 4-BrAn и ФБК не протекала. Изменение объемного соотношения воды и ДМФ от 3:2 до 2:1 позволило повысить выход продукта от 31% до 81%. Соотношение ДМФ и воды 1:1 привело к практически 100% выходу продукта, однако дальнейшее увеличение содержания воды снизило выход продукта до следового в чистой воде [33].

Кросс-сочетание Соногаширы, представляющее собой сочетание винил- или арилгалогенидов с терминальными алкинами с образованием C–C связи (рисунок 1.3), отличается от реакции Сузуки применением сокатализаторов, например, меди, позволяющих увеличить активность Pd, также возможно добавление основания, обычно амина [34, 35]. В то же время добавление Cu (I) имеет некоторые недостатки, например, проведение реакции в инертной атмосфере, для предотвращения окисления меди [36], что может снизить вероятность протекания побочных реакций гомосочетания [30, 14].



Рисунок 1.3 – Общая схема реакции кросс-сочетания Соногаширы

Условия реакции оказывают сильное влияние на процесс кросс-сочетания Соногаширы [37], немаловажен и выбор растворителя. Для проведения реакции Соногаширы являются подходящими различные растворители [14], такие как: ДМФ, N,N-диметилацетамид, диметилсульфоксид (ДМСО), 1,2-диметоксиэтан, 1,4-диоксан, толуол, метанол, этанол, вода. Растворитель оказывает существенное воздействие на скорость реакции, а также селективность по отношению к продукту кросс-сочетания. Кроме того, координирующие растворители, могут влиять на стабильность катализатора, конкурируя с лигандами.

В реакции Соногаширы, проводимой без меди, за координацию палладия и определение активной формы катализатора может отвечать основание [38]. Добавление аминов оказывает положительный эффект на протекание кросс-сочетания Соногаширы, что приводит к образованию катионного комплекса в реакциях с участием богатых электронами алкинов. Амины также могут восстанавливать Pd^{II} до Pd^0 за счет образования катионов иминия, что приводит к ускорению окислительного присоединения. Кроме того, амины могут замещать один лиганд в комплексе, который образуется после окислительного присоединения [14].

Таким образом, возможны два пути протекания кросс-сочетания Соногаширы: активация алкинов с участием меди и цикл без участия меди, в случае которого для успешного протекания реакции возможно добавление аминов.

Однако, недавние разработки показали, что реакцию Соногаширы можно эффективно проводить и без медных сокатализаторов, фосфинов или аминов в качестве оснований [23].

Реакции Хека представляет собой замещение атома водорода при двойной связи на радикал, входящий в состав алкил- или арилгалогенида (рисунок 1.4). При этом происходит обращение конфигурации двойной связи. Традиционными катализаторами реакции Хека также являются гомогенные комплексы палладия [39].



Рисунок 1.4 – Общая схема реакции кросс-сочетания Хека

Реакции кросс-сочетания Хека и Соногаширы в отличие от реакции кросс-сочетания Сузуки, реакции более чувствительны к присутствию лигандов, способных стабилизировать активные формы палладия в растворе [13].

Поскольку скорость окислительного присоединения к атому палладия в ходе реакций кросс-сочетания для субстратов, содержащих различные галогены, неодинакова (активность электрофилов уменьшается в ряду от арил(винил)галогенидов к алкилгалогенидам и анионов $I > Br \gg Cl$) актуален поиск эффективных катализаторов и лигандов для реализации кросс-сочетания с наименее активными, но более доступными арилхлоридами [8, 40].

1.2.1 Формы палладия, участвующие в реакции

Известно, что катализ переходными металлами – динамическое явление, в ходе которого катализатор испытывает химические превращения [41, 42]. Исследования в этой области привели к открытию концепции катализаторов «коктейльного» типа [12], когда из нескольких форм металла-катализатора, содержащихся в растворе, как минимум одна активна. Это дает прекрасную возможность создавать простые и эффективные каталитические системы для широкого спектра субстратов [43].

Направленный дизайн таких каталитических систем осложняется множеством побочных реакций [44] и их динамической природой [12]. Необходимо глубокое понимание не только структуры каталитических центров, факторов и условий, которые активируют и дезактивируют систему, но и процессов происходящих с каталитически активной фазой. На рисунке 1.5 приведена схема взаимных превращений различных форм Pd в реакции Сузуки [45].



Рисунок 1.5 – Взаимные превращения различных форм Pd в реакции Сузуки

Особенности каталитического цикла реакций кросс-сочетания приводят к непрерывному взаимопревращению различных форм палладия: соединений Pd^{II} , кластеров, а также НЧ Pd^0 , следовательно, процессы агрегации, диссоциации и вымывания палладия могут способствовать изменению морфологии катализатора и, как следствие, его активности и селективности. Другими словами, для эффективного направленного дизайна идеально наличие модели эволюции катализатора в ходе реакции [10, 12].

Скорости процессов, участвующих в превращении палладия, зависят от многих факторов: природы и концентрации прекурсора металла-катализатора и исходных реагентов, природы растворителя, температуры [46].

Для безлигандных каталитических систем актуален вопрос о том, какие лабильные лиганды связаны с металлическим центром. В качестве лигандов могут выступать как молекулы растворителя, так и образованные в результате окислительного присоединения галогенид-анионы. Наличие лигандов-стабилизаторов наряду с реакционной способностью арилгалогенида, реакционной способностью реагента-партнера по сочетанию и условиями проведения реакции может влиять на относительную скорость гомосочетания и кросс-сочетания. Слишком большой избыток субстратов может стимулировать образование продуктов гомосочетания и галогенидов Pd^{II} , которые широко и успешно используются в качестве предшественников катализатора, но требуют повторной активации *in situ* [47].

В работе [10] группы ученых под руководством Ананикова В.П. описано явление динамического катализа, когда в ходе реакции меняется природа активных центров. В Pd -содержащих каталитических системах возможно как образование твердой фазы Pd^0 из молекул Pd *in situ*, так и его вымывание с поверхности НЧ в ходе реакции.

В литературе достаточно работ посвященных явлению вымывания палладия [48]. Множество экспериментальных данных говорит о том, что активность в реакциях кросс-сочетания обусловлена палладием, вымытым в раствор с поверхности НЧ, то есть комплексами с лабильными лигандами, которые могут обладать сверхвысокой активностью в процессах образования углерод-углеродной связи [47, 49].

В работе [50] приводится детальное сравнение вымывания палладия с поверхности частиц с гранями с индексами Миллера (1 0 0) и (7 3 0) в ходе реакции Сузуки между 1,4-йодметоксибензолом и фенилбороновой кислотой. Исследование

протекания реакции в присутствии кубических НЧ и вогнутых кубов формы размером 10 нм и кубических НЧ размером 20 нм, пробы анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. НЧ сохранили форму после реакции, однако вымывание палладия в раствор привело к образованию новых малых НЧ размером 1-2 нм. Авторы также выяснили, что сочетание основания – K_2CO_3 , и арилгалогенида – 1,4-йодметоксибензола наиболее способствуют вымыванию Pd.

1.2.2 Механизмы реакций Сузуки, Соногаширы и Хека

На сегодняшний день для реакции кросс-сочетания Сузуки остаются открытыми вопросы об элементарных стадиях механизма катализа, роли различных форм металла-катализатора и их превращениях, а также о природе скорости определяющих стадий [51]. Количество работ, имеющих направленность на исследование этих процессов, достаточно ограничено, особенно для реакций, проводимых в присутствии безлигандных каталитических систем, преимуществом которых является устойчивость к кислороду и влаге, а также отсутствие токсичных фосфиновых лигандов. Дефицит знаний о механизме реакций семейства кросс-сочетания, обусловлен постоянным взаимопревращением различных форм палладия в ходе реакции, что приводит к нестационарности их концентраций и значительно усложняет исследование кинетических особенностей реакции [17].

Сложность исследования кинетики процессов, катализируемых соединениями переходных металлов, к которым относятся реакции кросс-сочетания, заключается как в нестационарности активной фазы катализатора, так и в смешанном типе катализа, поскольку в ходе реакции может происходить не только гомогенный, но и гетерогенный катализ, когда взаимодействие происходит на поверхности НЧ, а не в растворе. Основным фактором, затрудняющим исследования, является то, что каталитически активные частицы (атомы на поверхности НЧ или кластеров, неорганические соли, а также комплексы переходных металлов), образуемые из одного прекатализатора, постоянно претерпевают превращения [52].

Существует относительно большая совокупность тестов, направленных в основном на обнаружение гетерогенных каталитически активных частиц в системах с предполагаемым гомогенным катализом [46, 53, 54].

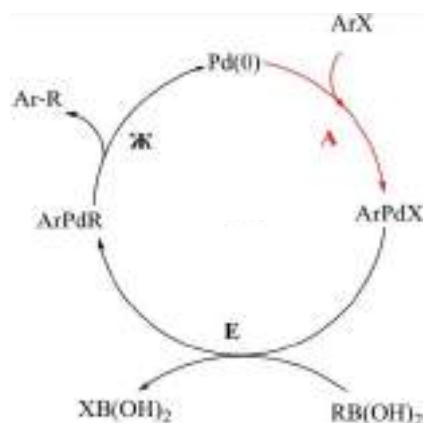
Вопрос о том, какие из двух активных форм палладия – гомогенные или гетерогенные являются преобладающими, решается в индивидуальном порядке для каждого конкретного катализатора и условий реакции. Суть тестов на определение механизма реакции заключается в удалении из реакционной массы гомогенной или гетерогенной форм катализатора с непрерывным контролем каталитической активности. Удаление катализатора можно осуществить как с помощью химических методов (каталитический яд), так и физических (центрифугирование, фильтрование). Выполнение данных тестов для реакций кросс-сочетания зачастую приводит к противоречивым результатам. К неправильной интерпретации экспериментальных данных может привести способность каталитической системы откликаться на удаление какой-либо формы катализатора из реакционной среды [55].

Общепринятый механизм основного каталитического цикла реакций кросс-сочетания представляет собой комбинацию известных элементарных стадий. Первой стадией, открывающей каталитический цикл всех реакций кросс-сочетания, является окислительное присоединение арилгалогенида к активным частицам Pd^0 . Следующая стадия – трансметаллирование, в ходе которого происходит взаимодействие нуклеофила с комплексом палладия (ArPdX), то есть перенос арильной группы бороновой кислоты к центру Pd^{II} . Завершающим этапом каталитического цикла является восстановительное элиминирование, в ходе которого образуется целевой продукт реакции кросс-сочетания, а также происходит регенерация катализатора, и он снова может участвовать в каталитическом цикле [56].

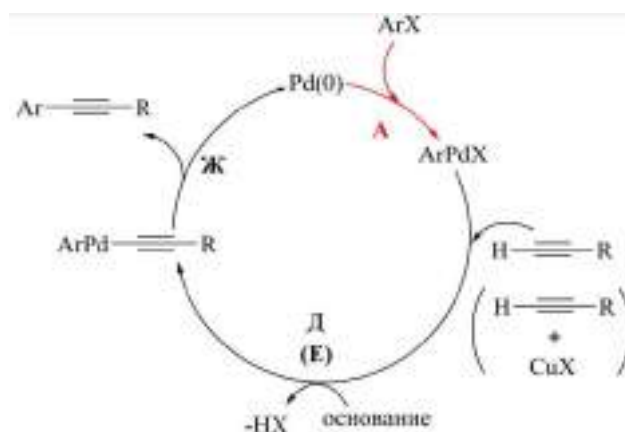
Несмотря на то, что Нобелевскую премию по химии в 2010 году Ричарду Хеку вручили совместно с Ей-ичи Негиши и Акирой Сузуки с формулировкой «for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis» [57], по мнению некоторых авторов, реакция Хека не относится к реакциям кросс-сочетания, так как протекает по другому механизму. Общепринятый на сегодняшний день механизм реакции Хека, был предложен еще самим Р. Хеком [39] как комбинация известных элементарных стадий металлокомплексного катализа – окислительное присоединение арилгалогенида, внедрение алкена, β -элиминирование гидрида палладия, восстановительное элиминирование Pd^0 , и подробно описан в работе [58].

В реакции Хека алкен внедряется по связи Pd–C Pd-органического соединения, образовавшегося во время окислительного присоединения с последующей стадией β-гидридного элиминирования, которая приводит к продукту винилирования.

Схемы примеров общепринятых механизмов реакций кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека представлены на рисунке 1.6 [59].



реакция Сузуки



реакция Соногаширы

А – окислительное присоединение

Б – координация

В – внедрение

Г – внутреннее вращение

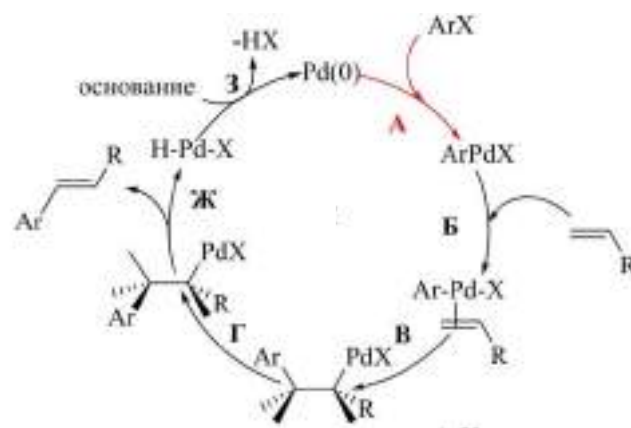
Д – нуклеофильное замещение

Е – трансметаллирование

Ж – восстановительное

элиминирование

З – нейтрализация



Реакция Хека

Рисунок 1.6 – Примеры механизмов реакций кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека с арилгалогенидами

После открытия реакций кросс-сочетания приложено немало усилий для более подробного изучения их механизма, несмотря на это, остается много вопросов, например, стадия трансметаллирования остается пока наименее изученной, хотя можно отметить ряд исследований на примере реакции Сузуки [60-63].

1.2.3 Подход к исследованию кинетических особенностей протекания реакций кросс-сочетания

Изучение сложных химических процессов, к которым можно отнести реакции кросс-сочетания, возможно с помощью исследования закономерностей протекания конкурирующих реакций. Основой подхода конкурирующих реакций является способность одной и той же частицы – молекулы, свободного радикала или иона одновременно взаимодействовать с несколькими реагентами, что приводит к их конкуренции друг с другом [64].

Отдельного внимания заслуживает подход, суть которого заключается в оценке величины дифференциальной селективности катализатора по определенному продукту реакции, не зависящей от зачастую нестационарной концентрации активных частиц. Однако такой подход ввиду своей трудоемкости крайне редко используется в исследованиях механизмов реакций. Для преодоления трудностей, связанных с необходимостью дифференцирования кинетических данных для расчета дифференциальной селективности, группой ученых под руководством А.Ф. Шмидта был разработан способ оценки величины дифференциальной селективности с помощью, так называемых фазовых траекторий, который требует исключительно интегральных кинетических данных. Впервые этот подход был применен для различения случаев катализа реакций кросс-сочетания Хека и Сузуки растворенными молекулярными комплексами палладия в растворе или соединениями, находящимися в гетерогенной фазе [65].

Возможности применения данного подхода были продемонстрированы на примере Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания Сузуки, Соногашира, Хека, а также прямого арилирования гетероароматических соединений [66, 67].

Подход, описанный в работе [66], основан на сравнении фазовых траекторий, полученных в серии экспериментов с разными начальными условиями. Анализ индивидуальной фазовой траектории, может быть применен не только в рамках исследования одного эксперимента, но и в изучении механизмов каталитических реакций, а также динамики превращений активной фазы катализатора в ходе реакции.

Например, в реакции Сузуки применение пары конкурирующих арилхлоридов в концентрациях, превышающих концентрацию общего для них реагента –

арилбороновой кислоты – в 6 раз, приводило к получению линейных фазовых траекторий, что говорит об отсутствии изменений природы каталитически активного соединения в ходе реакции. При этом в условиях эквимольных соотношений конкурирующих арилхлоридов и арилборной кислоты фазовая траектория имела типичный нелинейный характер, ожидаемый для случая конкуренции отличающихся по реакционной способности субстратов [66].

Проводимый таким образом анализ изменений дифференциальной селективности или относительной реакционной способности в результате самопроизвольной эволюции каталитической системы может быть особенно полезным для дискриминации возможных гипотез механизма в реакциях, характерной чертой которых является динамический характер превращений различных потенциально активных форм катализатора [66].

В работе [67] приведены результаты изучения дифференциальной селективности по фазовым траекториям направленного на различение гомогенного и гетерогенного механизмов катализа на примере реакции Соногаширы, протекающей в отсутствие лигандов и меди.

Для установления влияния прекурсора катализатора на дифференциальную селективность реакции Соногаширы в условиях конкуренции арилиодидов и арилацетиленов были использованы различные палладиевые предшественники катализатора, также был проведен эксперимент с добавкой HCOONa .

Для дискриминации гипотез о гомогенном или гетерогенном характере катализа эксперименты должны проводиться в условиях, оказывающих значительное влияние на процессы взаимопревращения растворенных и твердых форм палладия (варьирование природы и количества палладиевого предшественника катализатора, введение добавок восстановителя в реакционную смесь). Независимость величин дифференциальной селективности, оцениваемых по конкурирующим арилиодидам или конкурирующим арилацетиленам, при изменении указанных параметров, оказывающих влияние на строение гетерогенных (наноразмерных и более грубодисперсных) форм палладия, указывает на отсутствие значимого вклада таких форм в образование продуктов реакции Соногаширы [67].

Полученные с помощью данного подхода результаты согласуются с гипотезой протекания реакции в растворе по механизму гомогенного катализа с участием

молекулярных комплексов палладия, состав которых при варьировании перечисленных параметров остается неизменным [67].

В работе [68] с помощью анализа интегральных кинетических зависимостей расходования конкурирующих арилгалогенидов было проведено изучение стадии активации арилиодидов и арилбромидов в условиях безлигандного катализа реакции прямого арилирования индола по С–Н связи.

Необходимым условием является различная реакционная способность конкурирующих субстратов, при этом значения скоростей расходования этих субстратов позволяли бы проводить их достаточно точную количественную оценку в условиях кинетического эксперимента.

При проведении эксперимента в условиях конкуренции пары арилгалогенидов, имеющих различную реакционную способность, наблюдалось ускорение расходования менее активного субстрата, совпадающее по времени с практически полным израсходованием более активного. Полученные данные однозначно свидетельствуют о быстром характере стадии окислительного присоединения с участием не только реакционноспособных арилыодидов (4-йодацетофенон и 4-йодтолуол), но и неактивированных арилбромидов (4-бромацетофенон и бромбензол) [68].

Полученные в работе результаты указывают на то, что, несмотря на снижение реакционной способности арилбромидов по сравнению с арилыодидами, арилбромиды продолжают участвовать в быстрой стадии каталитического цикла. Таким образом окислительное присоединение не является лимитирующей определяющей стадией, даже в случае использования менее реакционноспособных арилбромидов в реакции прямого арилирования индола.

1.3 Катализаторы реакций кросс-сочетания

Интерес исследователей направлен, главным образом, на улучшение свойств как гомогенных, так и гетерогенных Pd-содержащих каталитических систем. Можно выделить два направления исследований: получение высокоактивных гомогенных катализаторов, способных эффективно работать в условиях низких концентраций Pd, а также развитие регенерируемых катализаторов путем иммобилизации НЧ палладия или высокоактивных гомогенных комплексов на подходящем носителе.

Очевидно, что катализаторы, обладающие высокой каталитической активностью в сочетании с возможностью регенерирования и повторного многократного использования, особенно в случае дорогостоящих металлов, предпочтительны для фармацевтической и химической промышленности.

В качестве металла-катализатора реакции Сузуки обычно используют палладий, никель также имеет способность катализировать данный процесс, но его применяют достаточно редко. В настоящее время известно, что реакция Сузуки катализируется Pd^0 , сформированным *in situ* [28]. В качестве источника палладия могут использоваться НЧ Pd^0 или различные соли, такие как $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{OH})_2$, PdCl_2 , PdBr_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$.

Традиционно реакции кросс-сочетания проводятся с применением палладиевых комплексов, содержащих лиганды на основе соединений фосфора и азота, в качестве катализаторов, особое место среди которых занимают фосфиновые [69] и N-гетероциклические карбеновые комплексы палладия (NHC-Pd) [70, 71], некоторые из которых относятся к коммерчески доступным соединениям. Диаминокарбеновые комплексы палладия в сравнении с фосфиновыми обладают высокой стабильностью по отношению к кислороду воздуха, что позволяет проводить реакции кросс-сочетания с их участием без использования инертной атмосферы.

Активность и селективность гомогенных катализаторов можно улучшить путем модификации металлического центра различными органическими лигандами, стоимость которых является существенным недостатком и ограничивает их применение в промышленности [29, 72].

Другой недостаток гомогенных палладиевых катализаторов – их отделение от продуктов реакции для повторного использования, для чего требуется дополнительное привлечение таких методов, как хроматография, кристаллизация или обработка активированным углем [73]. Невозможность полного отделения гомогенных палладиевых катализаторов от продуктов затрудняет их масштабное применение [74], поскольку в тонком органическом синтезе существуют ограничения на содержание в целевых продуктах токсичных каталитических веществ или коллоидных частиц металлов [73].

Катализаторы реакций кросс-сочетания можно разделить на несколько групп: гомогенные комплексы палладия; безлигандные катализаторы, представляющие собой

палладий, нанесенный на твердые носители – Pd/C, Pd/SiO₂, Pd/MgO, Pd/Al₂O₃, Pd/TiO₂, Pd/полимер, или же просто соли палладия – Pd(CH₃COO)₂, PdCl₂, выпадающие в ходе реакции в легко отделяемый осадок; гетерогенизированные катализаторы – комплексы палладия, нанесенные, например, на полимеры; квази-гомогенные – НЧ палладия иммобилизованные на магнитные НЧ [74-82].

Для синтеза катализаторов можно использовать различные органические и неорганические носители. Высокопористые неорганические носители могут обеспечить высокую скорость реакции. Однако такие носители обнаруживают относительно низкую стабильность в щелочных средах [74]. Например, мезопористые оксиды, такие оксид кремния, широко применяются в качестве твердых носителей в различных процессах и, в частности, в реакции Сузуки. Однако оксидный каркас неустойчив в щелочной среде, которая необходима для проведения реакции Сузуки. Основание может вызвать перестройку структуры пор и даже их коллапс, блокируя доступ реагентов к НЧ палладия. Пористые полимеры отличаются высокой стабильностью в водной среде и высокой устойчивостью к гидролизу. Разнообразие синтетических методов, доступных для функционализации пор, также может быть полезным для каталитического применения [83-85].

Полимерные материалы являются перспективными носителями для синтеза катализаторов реакций кросс-сочетания, путем иммобилизации НЧ или комплексов палладия [86].

Существует большое разнообразие носителей для создания безлигандных катализаторов. Применение каталитических материалов на основе ароматических полимеров является перспективным, однако слабое взаимодействие между НЧ металлов и нефункционализированными носителями может приводить к вымыванию металла-катализатора и агрегации НЧ в ходе реакции [87]. Обеспечение взаимодействия каталитически активной фазы с функциональными группами носителя особенно важно в реакциях кросс-сочетания, таких, как реакция Сузуки, Соногаширы и Хека [88, 89].

1.4 Полимерные носители каталитических систем

Микропористые органические полимеры, характеризующиеся порами размером менее 2 нм и высокой площадью поверхности, являются перспективными материалами в

широком спектре областей применения, к которым можно отнести не только катализ, но и хранение газов, молекулярное разделение, удаление загрязняющих веществ и доставку фармакологически активных веществ. Пористые органические полимеры также находят применение в качестве материалов для оптоэлектроники и в качестве компонентов датчиков. Следовательно, работа над проектированием, синтезом и внедрением функционализированных материалов на основе различных строительных блоков с развитой пористой архитектурой является актуальным направлением [1, 90-93].

Анализ публикационной активности свидетельствует о том, что внимание мирового сообщества к пористым органическим полимерам непрерывно возрастает, поскольку в последние десятилетия они стали объектом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований. На рисунке 1.7 представлена хронология развития синтеза пористых органических материалов, приведенная в работе [93].

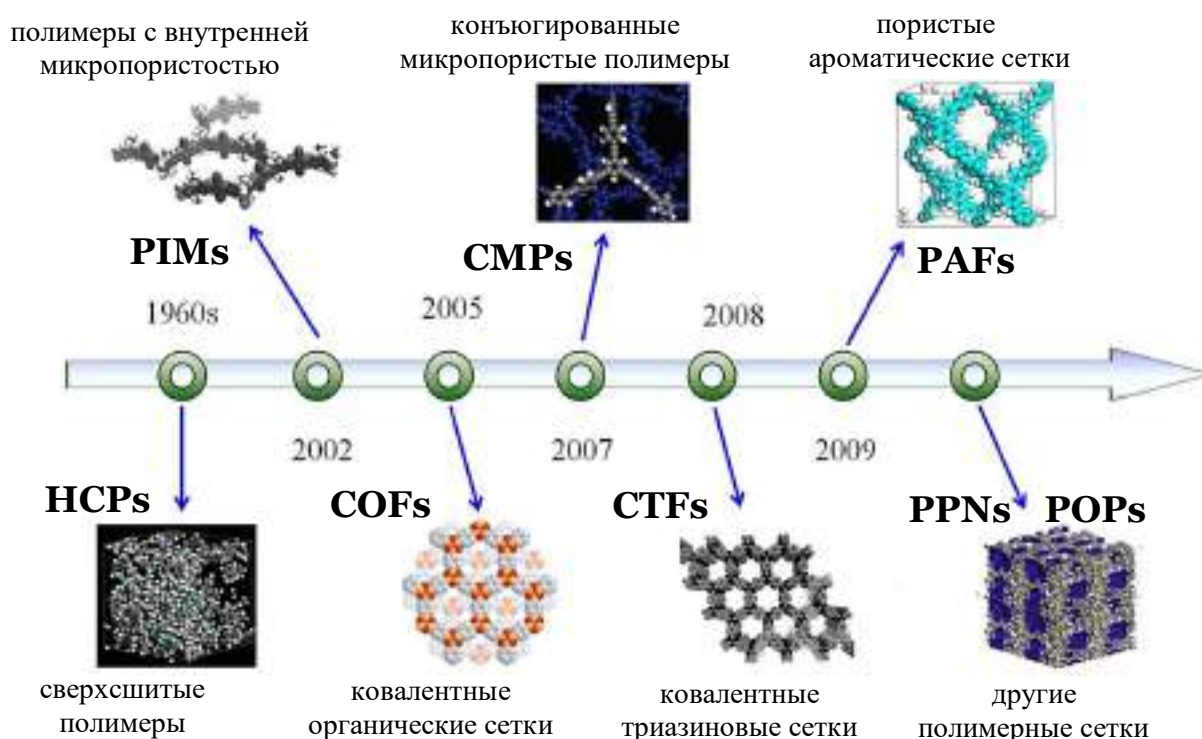


Рисунок 1.7 – Хронология развития синтеза пористых органических материалов

Интерес к пористым органическим материалам обусловлен их уникальными свойствами и простотой синтеза структур заданной морфологии. Они могут быть получены в виде НЧ, мембран, полых капсул и монолитных блоков с контролируемой площадью поверхности и регулируемой топологией пор из широкого спектра

мономеров с возможностью включения различных функциональных групп в пористую архитектуру получаемого полимера [94]. В полимерной матрице должны присутствовать жесткие ковалентные сшивки, предотвращающие коллапс полимерных цепей и обеспечивающие наличие трехмерной сетки [91].

Согласно существующим в настоящее время способам синтеза полимеров и особенностям их свойств пористые органические полимеры делятся на следующие основные классы:

1) CMPs (conjugated microporous polymers) – сопряженные микропористые полимеры, являющиеся чрезвычайно стабильными и обычно полупроводниковыми полимерами [95, 96]. Впервые были синтезированы в 2007 году группой ученых под руководством А. Cooper [97];

2) COFs (covalent organic frameworks) – ковалентные органические каркасы [98, 99], формирующиеся за счет создания ковалентных связей, образующихся в полимерах в результате обратимых реакций [100], получены в 2005 году [98];

3) CTFs (covalent triazine frameworks) – ковалентные триазиновые каркасы, в структуре которых мономеры соединены ароматическими связями C-N – триазиновыми единицами. Такие полимеры обладают хорошей химической стабильностью, а содержание азота в полимерной матрице делает возможным изучение эффектов гетероатомов [101, 102];

4) PAFs (porous aromatic frameworks) – пористые ароматические каркасы состоят из ароматических строительных блоков, соединенных углерод-углеродными связями, наличие которых обуславливает стабильность полимеров в широком диапазоне условий проведения химических реакций [103, 104];

5) PIMs (polymers of intrinsic microporosity) – полимеры с внутренней микропористостью образуют поры за счет жестких и скрученных полимерных цепей, главным их отличием от других полимеров является то, что большинство таких полимеров могут растворяться в органических растворителях [105];

6) HCPs (hypercrosslinked polymers) – сверхсшитые полимеры, представляющие собой сшитые сети, получаемые путем самополиконденсации мономеров и последующей сшивкой внешними агентами. Сверхсшитые пористые полимеры были открыты более пятидесяти лет назад, но окружены вниманием и в последнее десятилетие [106, 107].

Первый сверхсшитый полимер – смола Даванкова, был синтезирован М.П. Цюрупой и В.А. Даванковым с помощью реакции Фриделя-Крафтса пост-сшивкой линейного полистирола или слабосшитого сополимера стирола и дивинилбензола с использованием хлорсодержащих молекул в качестве внешних сшивающих агентов в присутствии кислоты Льюиса [108].

Сверхсшитые пористые полимеры преимущественно можно синтезировать тремя способами:

- 1) синтез путем пост-сшивки полимерных прекурсоров [109, 110];
- 2) прямая одностадийная поликонденсация мономеров [111-113];
- 3) сшивка строительных блоков с внешними сшивающими агентами [114, 115].

Самые ранние НСРs на основе полистирола обладали низкой пористостью и назывались полимерами гелевого типа. Более поздние поколения сверхсшитых полимеров классифицируются по степени сшивки и кристалличности. Первое поколение изготавливается путем простой полимеризации дивинилбензола (5-8%) и стирола без постоянной пористости, тогда как второе поколение имеет определенную степень постоянной пористости, поскольку эти полимеры имеют более высокое содержание дивинилбензола (6-12%). Третье поколение изготавливается с использованием линейного сшивающего агента в растворителе, например, 1,2-дихлорэтана, который дополнительно сшивается с использованием кислот Льюиса в качестве катализаторов, фиксирующих цепи в определенных положениях. Таким образом, создаются поры с жесткой структурой, обеспечивающей площадь поверхности 600-2000 м²/г [116].

Но также существуют и другие способы синтеза высокопористых ароматических полимеров. Например, известный благодаря Ш. Фриделю и Дж. Крафтсу уже более 100 лет. Подход заключается в одностадийном алкилировании бензола путем введения функциональных групп [117-119].

В работе [120] описан способ, позволяющий увеличить кажущуюся удельную поверхность полистирольных сорбентов радикально-индуцированной реакцией постполимеризации с использованием ди-трет-бутилпероксида в качестве свободнорадикального инициатора. Известно, что трет-бутилпероксид помимо активации винильных групп способен также на отрыв атомов водорода от алифатических углеродов, создавая, таким образом, активные центры способные вступать в реакцию постполимеризационной сшивки. Другая группа ученых

разработала одностадийный способ получения микро- мезопористого полимера – сверхсшитой полимочевины из 1,5-нафталиндиизоцианата [121].

В работе [122] описан способ получения новых пористых полимеров улучшенным способом домино-полимеризации. Самосшивающиеся предшественники – полиимиды, были получены *in situ* с использованием мономерного мостика – малеинового ангидрида, двойные связи формировались в результате реакции имидизации между кислотной ангидридной группой и амино/изоцианатной группой, в то время как дальнейшее формирование сетей происходило посредством последовательных реакций сшивания самоконденсирующихся мономеров.

Среди множества способов получения пористых полимеров, наиболее простым и доступным является синтез путем алкилирования Фриделя-Крафтса, что делает его подходящим для масштабного производства [92, 123].

По механизму полимеризации с точки зрения реакции Фриделя-Крафтса алкилирование можно разделить на две группы: конденсационная полимеризация Фриделя-Крафтса и аддитивная полимеризация Фриделя-Крафтса [123]. Большинство современных способов синтеза сверхсшитых полимеров основаны на конденсационной полимеризации Фриделя-Крафтса, в ходе которой происходит формирование новой С–С связи и соляной кислоты, если в качестве сшивающего агента используются хлорсодержащие молекулы, или метанола, когда в качестве сшивающего агента используется диметилацеталь формальдегида, что требует особого внимания для предотвращения нанесения вреда окружающей среде. В ходе аддитивной полимеризации побочные продукты не выделяются.

Возможно получение сверхсшитых полимеров алкилированием по Фриделю-Крафтсу и без внешних сшивающих агентов, впервые описано на примере поли(стирол-дивинилбензола) в работе [124].

Liu J. и его коллеги сообщили о серии сверхсшитых полимеров с высокой удельной поверхностью с использованием октавинилсилсесквиоксана, типом силсесквиоксана – полиэдрического олигомера, модифицированного двойной связью, в качестве сшивающего агента для сополимеризации с различными ароматическими молекулами путем реакции Фриделя-Крафтса. Данная стратегия синтеза показала, что возможно использование двойной связи для соединения бензольного кольца [1].

Широко распространенным сшивающим агентом в многочисленных цепных полимеризациях является дивинилбензол, в связи с тем, что имеет две двойные связи в бензольном кольце. В работе продемонстрирован простой одностадийный способ синтеза сверхсшитых полимеров, имеющих многообещающие характеристики для разных областей применения, путем аддитивной полимеризации дивинилбензола в реакции Фриделя-Крафтса. Дивинилбензол показал хорошие результаты в самополимеризации в присутствии кислоты Льюиса, также его можно использовать в качестве внешнего сшивающего агента для соединения полярных ароматических молекул. Показано, что удельную площадь поверхности и пористость полимеров можно регулировать в зависимости от условий реакции [123].

Разнообразие строительных блоков в сочетании с несколькими подходами к синтезу делают сверхсшитые полимеры многообещающими платформами для создания новых органических пористых материалов с потенциалом для решения сложных энергетических и экологических проблем [94].

1.5 Подход к синтезу полимеров, применяемый в рамках работы

В рамках данной работы одностадийный синтез аморфных ароматических полимеров основан на реакции Фриделя-Крафтса, которая обеспечивает быстрое формирование прочных ковалентных связей, формирующих сшитую пористую полимерную сетку [92]. Алкилирование мономеров по Фриделю-Крафтсу является очень выгодным процессом, поскольку он не требует наличия специфических заместителей в их составе и позволяет избежать использования дорогостоящих катализаторов полимеризации на основе благородных металлов. Возможность использования различных мономеров или их смесей для синтеза полимеров позволяет придать полимерным матрицам высокую стабильность, пористость, а также вносить в состав функциональные группы, варьируя их природу и концентрацию, что, в свою очередь, успешно используется в гетерогенном катализе для синтеза катализаторов.

Основная идея синтеза полимеров в данной работе заключается в использовании метилаля в качестве сшивающего агента и кислот Льюиса в качестве катализатора сшивания (рисунок 1.8) [114].

Благодаря простому и универсальному подходу могут быть использованы разнообразные ароматические мономеры, включая замещенные арены и гетероциклические ароматические соединения. При этом сочетание моноциклических мономеров и многоядерных аренов с конденсированными циклами позволит варьировать архитектуру пор, тогда как применение функционализированных мономеров с широким набором заместителей будет определять гидрофобность/гидрофильность полученного полимера, а также его способность удерживать катионы и атомы палладия в ходе каталитического процесса.

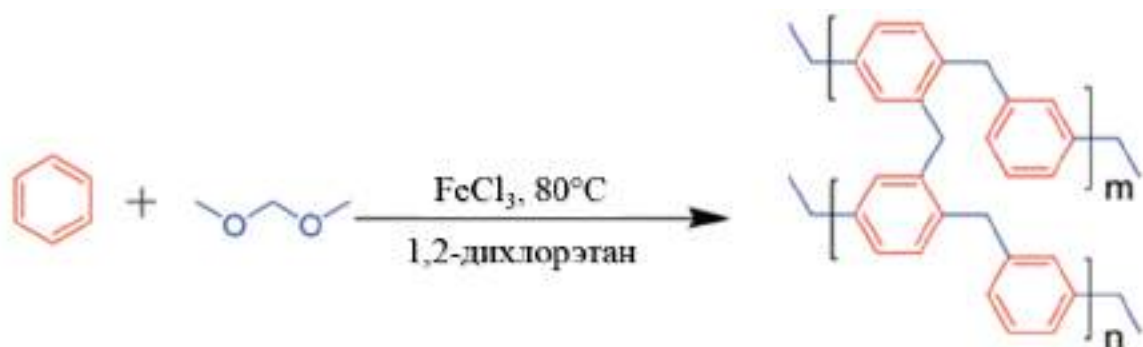


Рисунок 1.8 – Общая схема одностадийного синтеза полимеров

В работе L. Tan, B. Tan описана методика одностадийного синтеза высокопористых ароматических полимеров путем реакции Фриделя-Крафтса. Алкилирование ароматических мономеров таким способом не требует наличия специфических заместителей в составе мономеров и позволяет избежать использования дорогостоящих катализаторов полимеризации на основе благородных металлов [92]. Использование линейного сшивающего агента в растворителе, например, 1,2-дихлорэтана, в присутствии кислот Льюиса позволяет создавать поры с жесткой структурой, которая может обеспечить площадь поверхности 600-2000 м²/г [116].

На пористость и площадь поверхности получаемых полимеров можно воздействовать путем изменения молярного отношения сшивающего агента к мономерам [92]. В работе H. Minato [125], показано, что нафталин по сравнению с другими мономерами (бензол, толуол, ксилол) дает более высокий выход полимера. В работе другой группы ученых проведен синтез микропористых полимеров на основе

нафталина, 1-нафтола и 1-метилнафталина с помощью реакции Фриделя-Крафтса, а также реакции Шолля и сшивания растворителем [126].

Применение каталитических материалов на основе сверхсшитых ароматических полимеров является перспективным в процессах тонкого органического синтеза [127]. Однако слабое взаимодействие между НЧ металлов и нефункционализированными носителями часто приводит к вымыванию и агрегации НЧ в ходе каталитических реакций. Введение в состав носителя функциональных групп или гетероатомов, например азота, позволяет существенно улучшить взаимодействие металла и носителя. Это связано с тем, что повышенная электронная плотность, обеспечиваемая активными N-центрами, может способствовать диспергированию металлических НЧ [4, 128].

Одним из способов получения функционализированных полимеров является применение в синтезе мономеров с функциональными группами. Например, реакцией алкилирования по Фриделю-Крафтсу с применением метилала в качестве сшивающего агента и безводного хлорида железа в качестве катализатора в работе [129] была синтезирована серия полимеров на основе бензилового спирта. С применением фенола в качестве мономера могут быть синтезированы сверхсшитые полимерные материалы, содержащие фенольные гидроксильные группы, которые, как выяснилось, проявляют в два раза более высокую адсорбцию CO_2 по сравнению с полимерами, построенными из бифенила [92].

Другим подходом к функционализации сверхсшитых ароматических полимеров является введение заместителей в бензольные кольца уже после получения готового полимера. Так, реакция сульфирования служит эффективным методом получения новых твердых кислотных катализаторов. Li J. с соавторами [130] синтезировали полимеры, функционализированные сульфогруппами, что позволило создать новые гетерогенные кислотные катализаторы. В статье [131] описан синтез эффективного твердого кислотного катализатора на основе сульфированного полимера для конверсии моносахаридов в 5-гидроксиметилфурфурол.

Интенсификация процессов кросс-сочетания с применением палладиевых катализаторов на основе пористых органических полимеров может достигаться, в том числе, и за счет фотокаталитических эффектов, поскольку полимерные цепочки, соединенные несколькими фенильными кольцами, способны образовывать большую и стабильную систему π - π -конъюгации, которая аналогична органическим

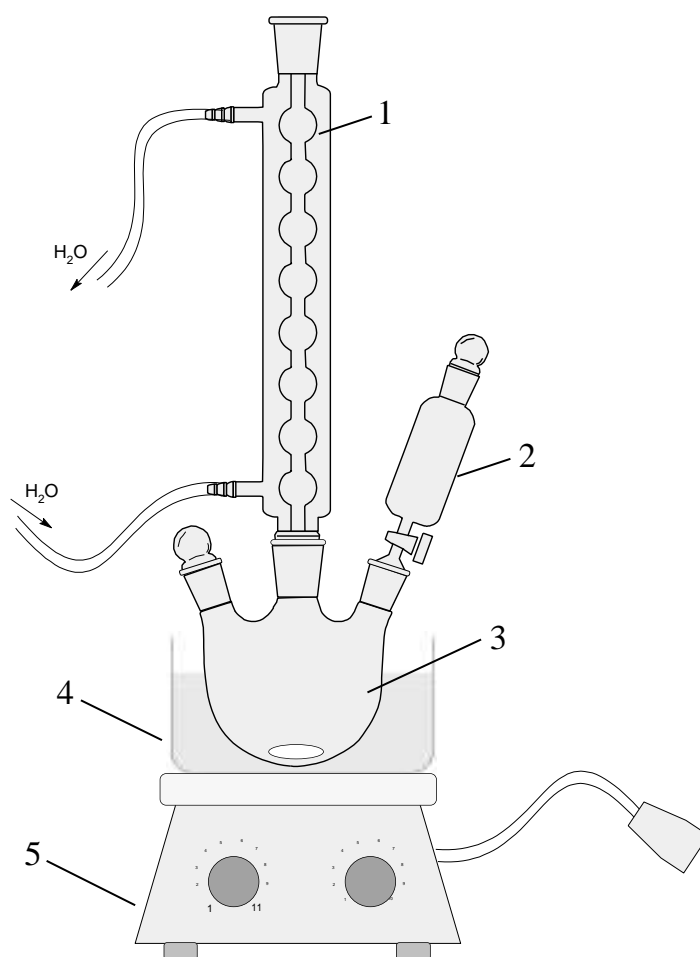
полупроводниковым структурам. Из-за разницы в значениях рабочих функций полупроводника и металлических НЧ на границе раздела образуется градиент потенциала, помогающий электронам проводимости течь к металлическому центру до достижения равновесия электрохимического потенциала, что приводит к постоянному разделению поверхностного заряда. Из-за более высокой рабочей функции НЧ металлов приобретают избыточный отрицательный заряд. Такой каталитический материал эффективно взаимодействует с электрофильными и нуклеофильными субстратами, что приводит к снижению энергии активации реакций [132].

Так, например, Nath I. с соавторами [133] синтезировали фотоактивные конъюгированные полимеры на основе азобензолов, которые использовались для создания катализаторов реакции кросс-сочетания Соногаширы в водной среде. Имобилизация центров Pd^{II} в полупроводниковом скелете азо-содержащего полимера позволила осуществить внутримолекулярный перенос энергии полимер-металл, что, в свою очередь, привело к интенсификации реакции Соногаширы.

2 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ

2.1 Методика синтеза полимерных носителей каталитических систем

Синтез полимеров проводился на установке, представленной на рисунке 2.1, путем сшивки мономера с диметилацеталем формальдегида (метилалем) по методике, описанной в работе [92]. В качестве растворителя в типичном эксперименте использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), а в качестве катализатора полимеризации – безводный FeCl_3 .



1 – обратный холодильник, 2 – капельная воронка, 3 – трехгорлая круглодонная колба с магнитной мешалкой, 4 – масляная баня, 5 – плитка

Рисунок 2.1 – Схема установки для синтеза полимеров

В трехгорлую круглодонную колбу с магнитной мешалкой загружали 15-60 ммоль безводного FeCl_3 , 20 мл растворителя и при перемешивании 300 об./мин добавляли 20 ммоль мономера или смеси мономеров. После растворения веществ при перемешивании 1000 об./мин медленно, во избежание резкого разогрева реакционной массы, из капельной воронки добавляли 15-120 ммоль метилаля. Затем нагревали масляную баню до 45°C и выдерживали смесь 5 часов, после чего повышали температуру до 80°C на 19 часов. Полученный полимер в течение 24 часов промывали метанолом в аппарате Сокслета, а затем 24 часа сушили под вакуумом при 40°C .

Размер гранул полимера оценивали с применением оптического микроскопа и камеры Горяева (сторона малого квадрата 0.05 ± 0.01 мм, сторона большого квадрата 0.2 ± 0.015 мм, площадь сетки 9 мм^2). Полученные фотографии обрабатывали при помощи программ Adobe Photoshop и Scion Image, расчет среднего диаметра частиц и их распределения по размерам проводился с помощью программы Microsoft Excel.

2.2 Методики введения функциональных групп в структуру полученных полимеров

В рамках работы проводилось исследование влияния функциональных групп в составе полимера-носителя на поведение каталитических систем в процессах кросс-сочетания.

Было проведено нитрование и сульфирование полимерного образца на основе нафталина (рисунок 2.2). Введение нитро- и сульфогрупп в состав полимера было решено провести для повышения его гидрофильности, а также для оценки влияния наличия функциональных групп в полимерной матрице на взаимодействие носителя и Pd-содержащей фазы катализатора.

Нитрование полимера проводили по методике, описанной в работе [134].

Суспензию из 0.5 г полимера и 5 мл ДМФ оставляли на 1 ч при 25°C и постоянном перемешивании (200 об./мин). Затем суспензию помещали на баню со льдом ($0-5^\circ\text{C}$) и продували аргоном. После этого медленно добавляли 20 мл предварительно охлажденной концентрированной HNO_3 , а затем по каплям добавляли 5 мл концентрированной H_2SO_4 . После чего смесь помещали на масляную баню, нагретую до 50°C , и при перемешивании 1000 об./мин оставляли на 4 часа. Наконец,

суспензию нитрованного полимера осторожно выливали в чистый лед. После таяния льда водную суспензию полимера фильтровали под вакуумом через бумажный фильтр, осадок тщательно промывали большим количеством воды (около 1 л) и этанолом. Полученный функционализированный полимер сушили в течение 24 ч при 65°C.

Сульфирование полимера проводили по методике, описанной в работе [135]. В типичном эксперименте 0.5 г полимера смешивали с 5 мл ДХЭ. Суспензию оставляли на 1 ч при 25°C и постоянном перемешивании (200 об./мин). Затем добавляли 25 мл концентрированной H_2SO_4 , нагревали до 80°C и оставляли на 4 ч при 1000 об./мин. После чего суспензию помещали на баню со льдом и медленно добавляли небольшими порциями разбавленную H_2SO_4 (1 : 10; 1 : 20; 1 : 40 и 1 : 80). В конце добавляли чистую воду.

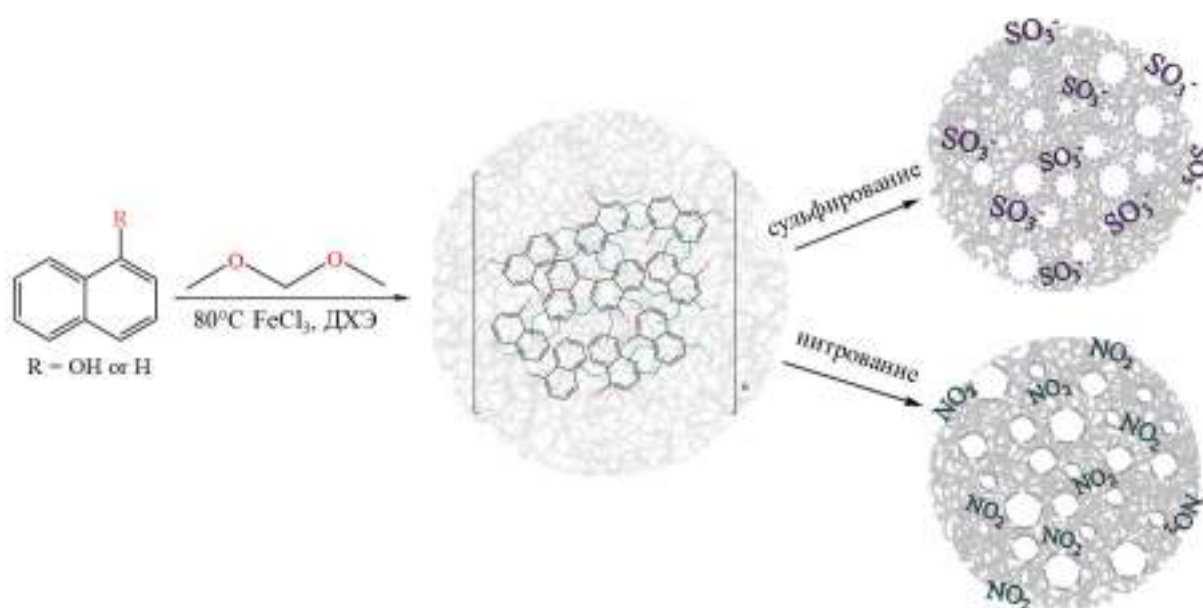


Рисунок 2.2 – Схема введения функциональных групп в состав полимеров

2.3 Методика синтеза палладий содержащих катализаторов для реакций кросс-сочетания

Синтез палладий содержащих катализаторов осуществляли пропиткой полученных полимерных носителей по влагоемкости раствором прекурсора $(Pd(CH_3COO)_2)$ в тетрагидрофуране (ТГФ). Затем полученные образцы каталитических систем, содержащих 1 масс.% Pd (подтверждено методом РФА), сушили на воздухе при 65°C до достижения постоянной массы.

2.4 Методика восстановления каталитических систем

Восстановление синтезированных каталитических систем осуществляли медленным прикапыванием 50 мл водного раствора NaBH_4 (0.1 моль/л) в суспензию катализатора (0.06 г в 20 мл этанола) при 0-5°C. После завершения выделения водорода суспензию фильтровали под вакуумом через мембранный фильтр (нейлон, размер пор 0.22 мкм, диаметр 50 мм), тщательно промывали водой и этанолом и сушили в течение 24 ч при 65°C.

2.5 Физические методы анализа синтезированных полимеров и каталитических систем

2.5.1 Методика определения удельной площади поверхности и пористости полимеров методом низкотемпературной адсорбции азота

Низкотемпературная адсорбция азота проводилась для определения пористости и удельной площади поверхности полимеров, полученных в рамках работы. Суть метода исследования заключается в том, что вначале исследуемый образец нагревают в токе инертного газа, освобождая поверхность от адсорбированных на ней веществ, затем происходит заполнение пор жидким азотом при температуре -196°C, в ходе полимолекулярной адсорбции азота, что позволяет рассчитать удельный объем пор.

Зная количество газа, адсорбированного на единице массы контролируемых материалов, а также размеры молекул газа (кинетические диаметры), можно рассчитать удельную поверхность. Результат анализа представляется в виде графика изотермы адсорбции.

Анализ осуществлялся с помощью прибора подготовки образцов BECMAN COULTER™ SA-PREP™ (COULTER CORPORATION, США), а также анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам BECMAN COULTER™ SA 3100™ (COULTER CORPORATION, США).

Образец помещался в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которая устанавливалась в прибор подготовки образца SA-PREP™.

Параметры пробоподготовки:

- температура 120°C;
- газ – азот особой чистоты (99.999%);
- время подготовки 60 мин.

После завершения пробоподготовки кювета охлаждалась и взвешивалась, а затем переносилась в аналитический порт BECMAN COULTER™ SA 3100™.

Условия анализа:

- температура -196°C;
- относительное давление 0.9814 (для пор диаметром меньше 100 нм), 0.9907 (для всего диапазона пор);
- профиль PSD (ADS), PSD (DES).

Спецификация параметров: измеряемая площадь поверхности – от 0.1 м²/г и выше; распределение пор по размерам – от 3 до 200 нм; оценка микропор по данным t-графика – до 3 нм; ошибка измерений – не более 2%.

Результатом анализа является графический и текстовый материал (изотерма адсорбции–десорбции), зависимость Ленгмюра, зависимость БЭТ, t-график, распределение пор по объему, распределение пор по площади.

В ходе выполнения работы применялись модели Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [136], t-график [138]. Расчет распределения пор был проведен с помощью уравнения Харкинса-Юра [139].

На основании полученных результатов (изотермы и данных по пористости) можно сделать выводы о типе исследуемого образца – микро-, мезо- или макропористый.

2.5.2 Методика исследования стабильности полимеров методом термогравиметрического анализа

Термогравиметрический анализ проводили с использованием весов TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия). В качестве среды и защитного газа был использован аргон. Исследование образцов проводилось в следующей температурной программе: 40°C (5 мин), затем нагрев до 600°C (10°C/мин) и затем 600°C в течение 10 мин. Скорость потока аргона через печь ТГ-весов, а также расход защитного потока был равен 20 мл/мин.

2.5.3 Методика исследования полимеров и каталитических систем на их основе методом инфракрасной спектроскопии

Определение качественного состава полимеров и катализаторов, синтезированных с их применением, проводилось с помощью инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) диффузного отражения с применением ИК-Фурье-спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония), оптический блок которого включает: модуль интерферометра, кюветное отделение, камеру детектора. Модуль интерферометра включает: осветитель с ИК-излучателем; быстросканирующий интерферометр Майкельсона со смежным углом в 30° с электромагнитным приводом и цифровой динамической юстировкой, герметизированный, с контролем влажности; блок управления спектрометром и блок питания. Обработка данных происходила с применением программного пакета IRSolution. Высокая чувствительность прибора обеспечена высокоинтенсивным керамическим источником излучения (светоделитель – CsI); однолучевой оптической системой зеркал, выполненных из золота, позволяющей свести к минимуму потери энергии в результате светорассеяния и термостабилизированного детектора DLATGS для средней инфракрасной области. Соотношение сигнал – шум $> 40.000:1$.

Прибор оборудован приставкой диффузного отражения DRS-8000 (Shimadzu, Япония), в стальную открытую кювету которой помещали измельченный исследуемый образец. Зеркало оптической системы приставки DRS-8000 использовалось в качестве фонового образца. Регистрация спектров проводилась в диапазоне волновых чисел $4000-400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Погрешность исследования данным методом по смещению пиков составляет $\pm 0.05 \text{ см}^{-1}$.

2.5.4 Методика исследования качественного и количественного элементного состава поверхности полимеров и катализаторов на их основе методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Определение качественного и количественного состава поверхности синтезированных полимеров и каталитических систем, а также установление валентного состояния Pd проводилось методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В основе данного метода лежит измерение кинетической энергии электронов, выбитых из образца воздействием рентгеновских лучей определенной энергии. Результатом съемки образца является спектр – график зависимости интенсивности потока эмитированных электронов от энергии связи этих электронов в образце [140]. Полученный спектр позволяет провести качественный анализ по определению химических сдвигов аналитических подуровней элементов и количественный анализ путем определения концентраций атомов на поверхности исследуемого образца.

Анализ методом РФЭС был проведен на электронном спектрометре ЭС-2403 (Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия), оснащенный анализатором энергий PNOIBOS 100-5MCD (производство SPECS, Германия) и источником рентгеновского излучения XR-50 (SPECS, Германия). Мощность излучения Mg K α ($h\nu = 1253.6$ эВ) 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.

Перед началом анализа образцы были дегазированы в течение 180 мин и были стабильны в ходе анализа. Анализ данных был выполнен с помощью программного пакета CasaXPS. Все фотоэлектронные спектры были откалиброваны по референтной фотоэлектронной полосе C 1s с энергией связи 285.0 эВ.

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

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) основан на измерении характеристических спектров химических спектров и позволяет проводить их качественное и количественное определение [141].

Элементный анализ на содержание Pd в образцах полученных в рамках работы каталитических систем проводился на аналитическом рентгеновском спектрометре VRA-30 (Carl Zeiss Jena, Германия). Блок возбуждения спектрометра включает в себя рентгеновскую трубку с Mo-анодом, анализатор LiF. Анализ проводился с использованием K α линии Pd, время анализа составляло 10 с. Для каждого образца

было вычислено среднее арифметическое значение результата исследования из двух последовательных определений.

2.5.6 Методика исследования морфологии катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии, а также растровой просвечивающей электронной микроскопии с регистрацией высокоугловых электронов, совмещенной с энергодисперсионным анализом

Для установления размеров НЧ Pd⁰, образующихся в полимерной матрице, использовали просвечивающий микроскоп FEI Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific, США), работающий при ускоряющем напряжении 200 кВ. Прибор оборудован высокоугловым кольцевым детектором темного поля (HAADF) (Фишоне, Экспорт, Пенсильвания, США) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) для микроанализа (Махва, Нью-Джерси, США).

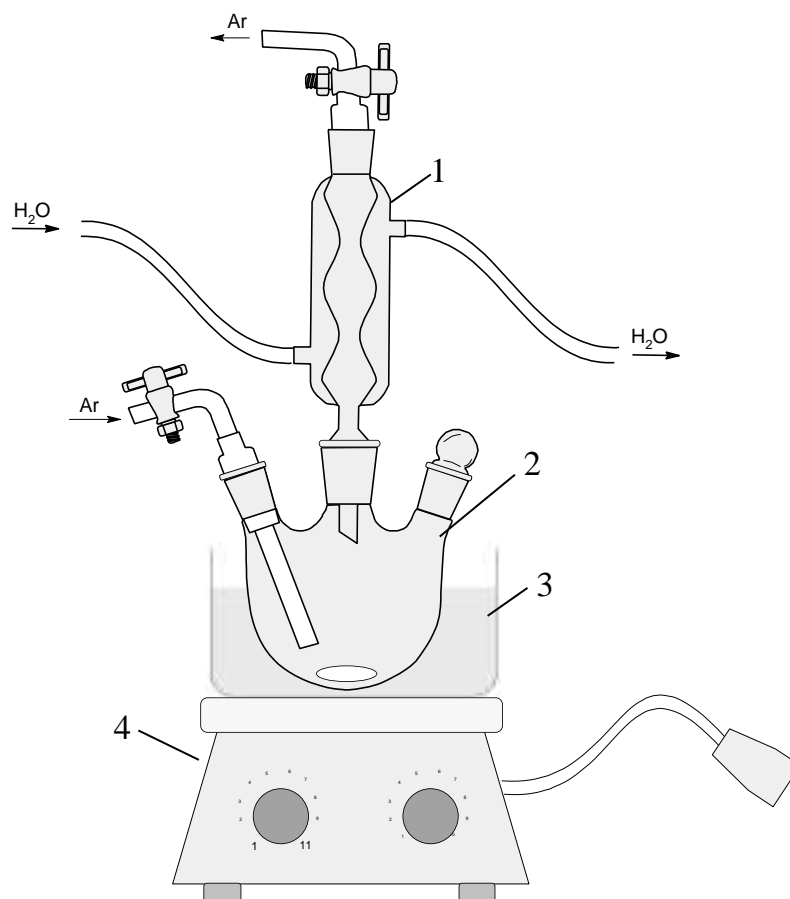
Образец катализатора закрепляли эпоксидной смолой на дырчатой углеродно-медной сетке и проводили микросрез (микротомирование) гранулы полимера при комнатной температуре, после чего проводили анализ. В процессе исследования регистрировали изображения тонких срезов толщиной примерно 50 нм.

Анализ полученных микрофотографий осуществляли при помощи программ Adobe Photoshop и Scion Image Toolkit. Расчет размеров металлосодержащих частиц и их распределение по размерам проводилось с помощью программы Microsoft Excel. Погрешность данного метода исследования составляет ± 0.1 нм.

2.6 Оборудование и методики проведения тестирования каталитических систем

2.6.1 Установка для проведения реакций кросс-сочетания

Тестирование каталитических систем в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека проводилось на установке (рисунок 2.3), состоящей из трехгорлой круглодонной колбы объемом 50 мл, обратного холодильника, масляной бани, магнитной мешалки с нагревом.



1 – обратный холодильник, 2 – трехгорлая круглодонная колба с магнитной мешалкой,
3 – масляная баня, 4 – плитка

Рисунок 2.3 – Установка для проведения реакций кросс-сочетания

2.6.2 Методика проведения реакции Сузуки

Тестирование образцов Pd-содержащих катализаторов проводилось в модельной реакции кросс-сочетания Сузуки (рисунок 2.4) между 4-броманизолом (4-BrAn) и фенилбороновой кислотой (ФБК) в присутствии основания в мягких условиях. Целевым продуктом кросс-сочетания являлся 4-метоксибифенил (4-МБФ), побочным – бифенил (БФ), образующийся в результате гомосочетания фенилбороновой кислоты.

Влияние температуры, скорости перемешивания, количества реагентов, природы растворителя и атмосферы на протекание реакции устанавливалось в ходе предварительных экспериментов [142]. В частности, было показано, что замена NaOH на Na_2CO_3 требует увеличения доли воды в реакционной смеси (до 10 мл при общем

объеме 30 мл), что отрицательно сказывается на конверсии 4-BrAn. Замена Na_2CO_3 на K_2CO_3 приводит к дальнейшему снижению конверсии.

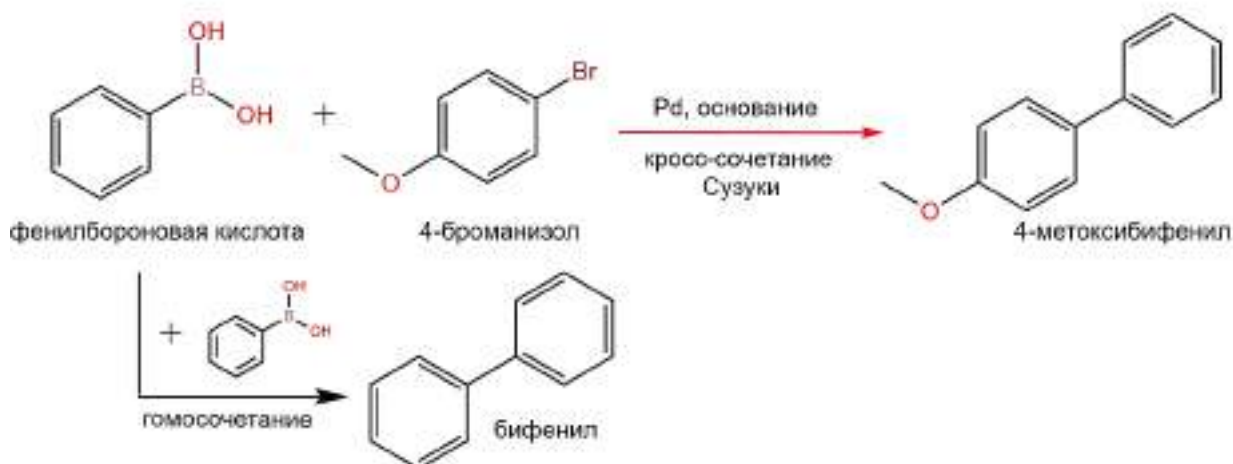


Рисунок 2.4 – Схема модельной реакции кросс-сочетания Сузуки

Исследование влияния природы основания при интенсивности перемешивания 900 об./мин и температуре 60°C в присутствии катализатора 1%-Pd/SHФ-R также показало, что замена NaOH на Na_2CO_3 приводит к снижению конверсии 4-броманизола, достигаемой за 60 мин реакции, с 88% до 86%, а замена Na_2CO_3 на K_2CO_3 приводит к дальнейшему снижению конверсии до 82%. Доля 4-метоксибифенила в смеси с бифенилом при использовании K_2CO_3 практически не изменилась и составила $\sim 98\%$ при конверсии 4-броманизола 82%. Поэтому в качестве основания использовали NaOH. Увеличение количества NaOH более 2 ммоль, а также количества фенилбороновой кислоты более 1.5 ммоль, не является целесообразным [142].

Процесс проводился при температуре 60°C и перемешивании 900 об./мин в смеси этанол/вода в соотношении 5:1 общим объемом 30 мл. Выбор в качестве растворителя смеси этанола и воды можно объяснить с как экологичностью данных растворителей, так и отсутствием необходимости использования агентов фазового переноса, так как в диапазоне выбранных концентраций исходных реагентов и продуктов система оставалась гомогенной. Кроме того, добавление воды к органическому растворителю позволяет избежать формирования неактивных тримеров бороновой кислоты [143].

В термостатированный до заданной температуры реактор через один из штуцеров вносили 1 ммоль 4-BrAn, 1.5 ммоль ФБК, 2 ммоль NaOH и растворитель (5 мл воды и 15 мл этанола). Затем при интенсивном перемешивании 900 об./мин оставляли

реакционную смесь на 60 мин, чтобы удостовериться, что реакция Сузуки не идет в отсутствие катализатора. После отбора «нулевой» пробы через штуцер вносили катализатор (0.2 мольн.% Pd по отношению к 4-BrAn) и 10 мл этанола. Продолжительность реакции от момента добавления катализатора составила 60 мин. В ходе реакции проводили отбор 5 проб катализата через 5, 15, 25, 40 и 60 минут после внесения катализатора.

Конверсия арилгалогенида (X , %) рассчитывалась в соответствии с уравнением (1):

$$X = (C_0 - C_i) / C_0 \times 100, \quad (1)$$

где C_0 – концентрация арилгалогенида в «0» пробе, моль/л;

C_i – концентрация арилгалогенида в пробе катализата в ходе реакции, моль/л.

Так как в ходе кросс-сочетания возможно образование побочного продукта – бифенила, то производился расчет доли целевого продукта (S , %) в соответствии с уравнением (2):

$$S = C_P / (C_P + C_{БФ}) \times 100, \quad (2)$$

где C_P – концентрация продукта кросс-сочетания, моль/л;

$C_{БФ}$ – концентрация бифенила, моль/л.

Начальная активность катализатора рассчитывалась как тангенс угла наклона начального линейного участка на кинетических кривых зависимости концентрации арилгалогенида от времени, отнесенный к концентрации всего Pd в реакционной смеси в соответствии с уравнением (3):

$$R = (C_0 - C_i) / (C_{Pd} \times \tau), \quad (3)$$

где C_{Pd} – концентрация палладия, моль/л;

τ – время реакции, мин.

2.6.3 Методика проведения реакции Соногаширы

Реакция кросс-сочетания Соногаширы между фенилацетиленом и 4-йоданизолом (4-Иан) проводилась при температуре 90°C и скорости перемешивании 900 об./мин в атмосфере аргона в среде ДМСО в присутствии 0.2 мольн.% Pd. Для стабилизации активных форм палладия были внесены добавки CH₃COONa и тетрабутиламмония бромида (ТБАБ). Схема реакции представлена на рисунке 2.5.

Влияние температуры, природы растворителя и атмосферы устанавливалось в ходе предварительных экспериментов [144], и было подобрано таким образом, чтобы в отсутствие со-катализаторов (CuI или триэтиламин (Et₃N)) обеспечивать высокие скорости реакции. Порядок ввода основных реагентов, их количества, необходимость добавления стабилизаторов активных форм палладия (CH₃COONa и ТБАБ) также определялись в ходе предварительного тестирования.

В реакции Соногаширы имеет значение порядок ввода реагентов. В ходе тестирования предварительно восстановленных образцов в реактор сначала вносили 1 ммоль 4-Иан, 1.5 ммоль CH₃COONa и 10 мольн.% ТБАБ, а затем (через 30 мин) 1.5 ммоль фенилацетилена. В случае исходных катализаторов все реагенты вносили одновременно, при этом катализатор добавлялся спустя 30 мин, после отбора «нулевой» пробы. Продолжительность реакции составила 60 мин от момента добавления фенилацетилена или катализатора. Расчет конверсии, доли целевого продукта и активности производился аналогично расчетам для реакции Сузуки (раздел 2.4.2, уравнения 1, 2, 3).



Рисунок 2.5 – Схема модельной реакции кросс-сочетания Соногаширы

2.6.4 Методика проведения реакции Хека

Реакция Хека между стиролом и 4-ИАн проводилась при температуре 120°C и скорости перемешивании 900 об./мин в атмосфере аргона в среде ДМФ в присутствии 0.2 мольн.% Pd. Для стабилизации активных форм палладия были внесены добавки: CH₃COONa, Et₃N и ТБАБ. Схема реакции представлена на рисунке 2.6.

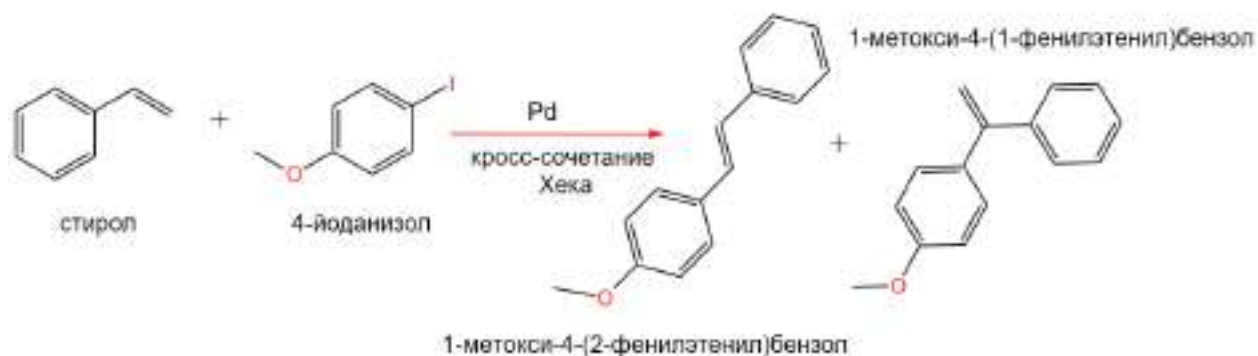


Рисунок 2.6 – Схема модельной реакции кросс-сочетания Хека

В ходе тестирования предварительно восстановленных образцов в реактор сначала вносили 1 ммоль 4-ИАн, 1.5 ммоль CH₃COONa, 3 ммоль Et₃N и 10 мольн.% ТБАБ, а затем (через 30 мин) 1.5 ммоль стирола. Продолжительность реакции от момента добавления стирола составляла 180 мин.

Расчеты конверсии, доли целевого продукта и активности производилась аналогично расчетам для реакции Сузуки (раздел 2.4.2, формулы 1, 2, 3).

2.6.5 Методика анализа катализата методом газовой хромато-масс-спектрометрии

Анализ катализата осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Сбор и обработка информации были проведены с помощью программного комплекса GSMS Solution 2.53 SU1.

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./з; ионизация электронным ударом. Продолжительность анализа 30 мин. Разделение смеси проводилось на капиллярной колонке Agilent HP-1MS 100 м × 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).

В качестве растворителя использовался изопропиловый спирт (ИПС), а в качестве внутреннего стандарта был выбран дифениламин (ДФА). Метод калибровки по внутреннему стандарту, как наиболее точный тип калибровки в газовой хроматографии, применяли для построения калибровочной зависимости. Калибровочные растворы смешивались с раствором стандарта (0.0125 г ДФА в 25 мл ИПС) в объемном соотношении 1:10. На рисунке 2.7 представлены калибровочные графики для арилгалогенидов, а также некоторых продуктов кросс-сочетания, а пример хроматограмм катализата представлен на рисунке 2.8.

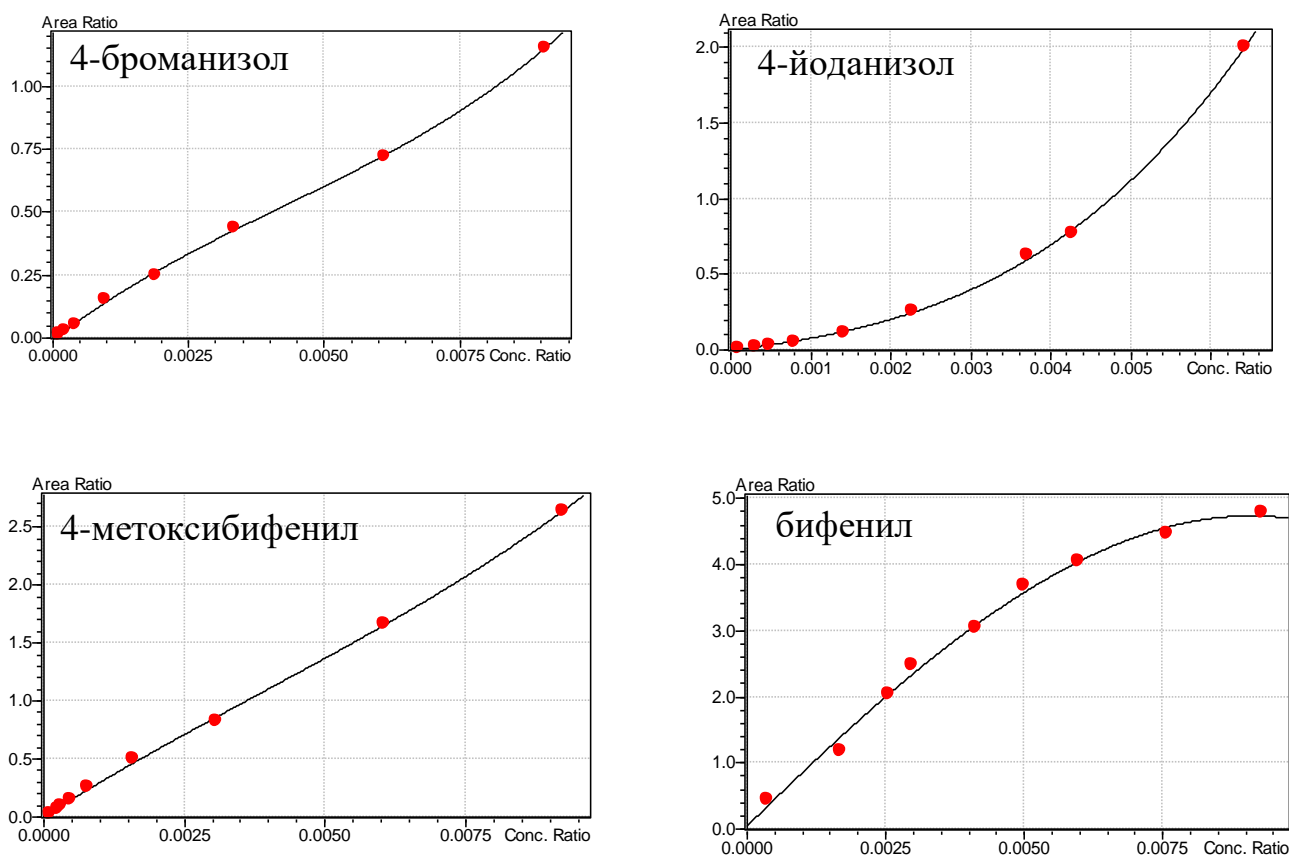
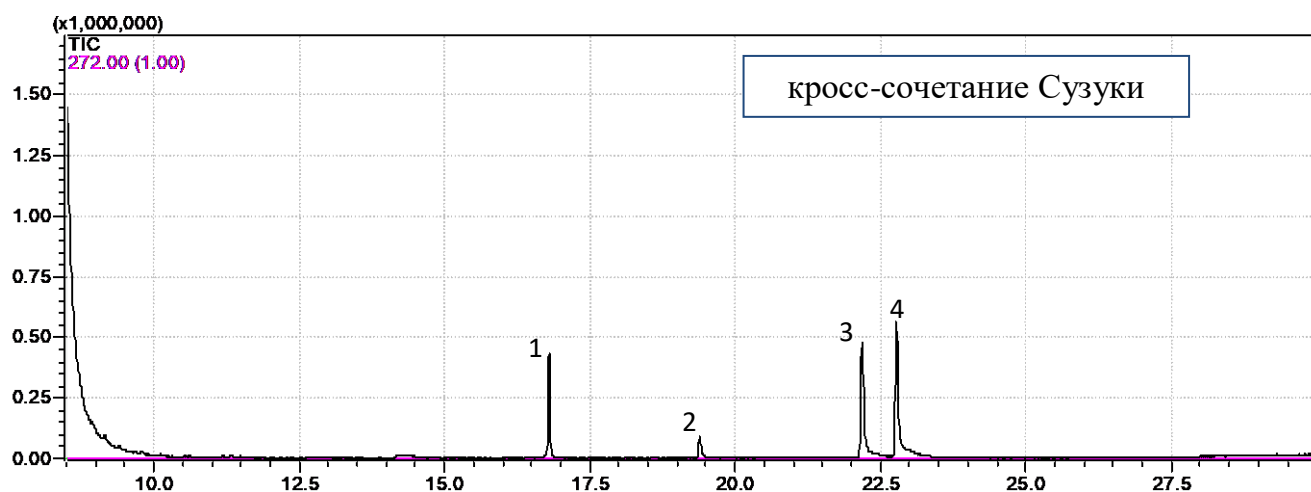
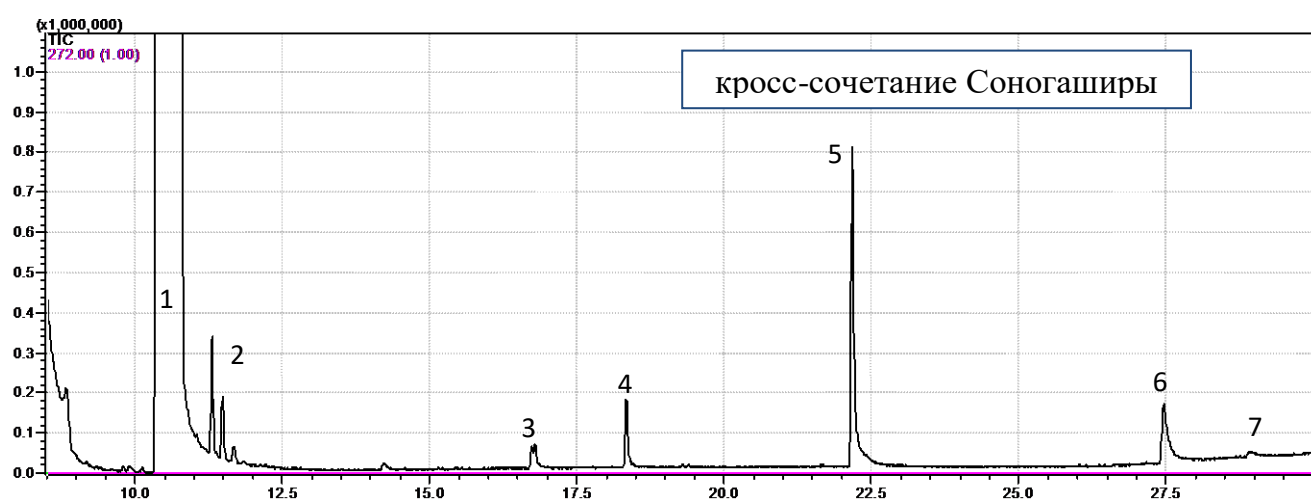


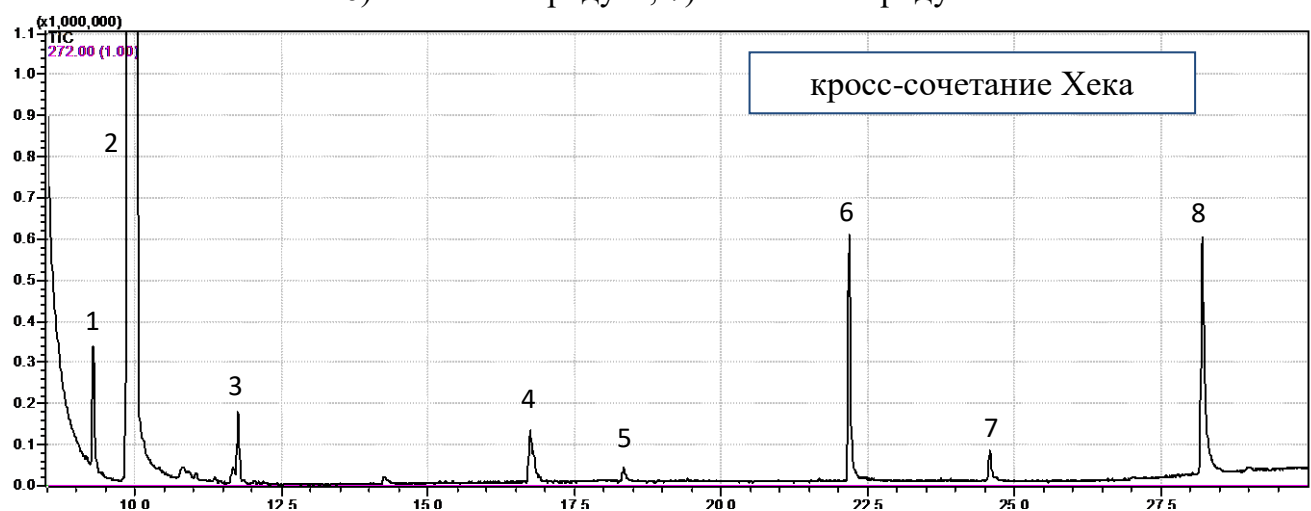
Рисунок 2.7 – Калибровочные графики для компонентов катализата



1) 4-BrAn; 2) БФ; 3) ДФА; 4) 4-МБФ



1) ДМСО; 2) фенилацетилен; 3) ТБАБ; 4) 4-IAн; 5) ДФА;
6) основной продукт; 7) побочный продукт



1) Et₃N; 2) ДМФ; 3) стирол; 4) ТБАБ;
5) 4-IAн; 6) ДФА; 7) побочный продукт; 8) основной продукт

Рисунок 2.8 – Хроматограммы по ионному току катализатора, полученного в ходе модельных реакций кросс-сочетания

2.6.6 Методика проведения теста горячей фильтрации

Реакцию Сузуки между 4-BrAn и ФБК запускали в стандартных условиях по методике, описанной в разделе 2.4.2. Через 1 минуту для невосстановленного образца катализатора и через 5 минут для восстановленного отделяли 10 мл реакционной смеси (начало горячей фильтрации) с помощью шприца, снабженного мембраной с размером пор 0.22 мкм, и сразу же переносили в другую аналогичную предварительно термостатированную и герметизированную колбу (конец горячей фильтрации). После чего фильтрат выдерживали в условиях реакции 60 мин с периодическим отбором проб.

2.6.7 Методика оценки стабильности каталитических систем


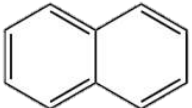
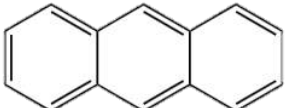

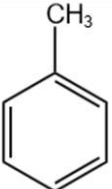
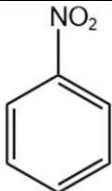
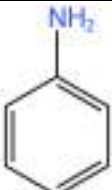
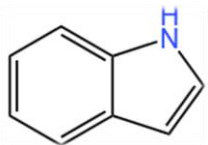
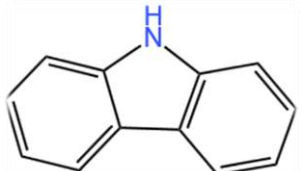
После завершения проведения модельной реакции кросс-сочетания катализатор отделяли от реакционной массы при помощи вакуумного насоса через нейлоновый мембранный фильтр диаметром 50 мм (размер пор 0.22 мкм) и последовательно промывали 30 мл этанола, 30 мл ИПС, 500 мл воды, 30 мл этанола. Затем катализаторы сушили на воздухе при 65°C до постоянной массы. Необходимо отметить, что для проведения с целью оценки стабильности необходимо несколько (минимум 2-3) образцов катализаторов, отработавших в предыдущем цикле, что позволяет сохранить все условия реакции, включая массу катализатора.

2.7 Используемые реактивы

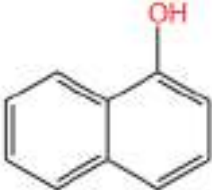
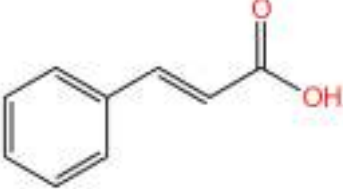
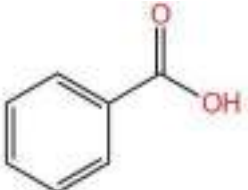




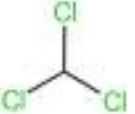
Список реактивов, использованных в работе, и сведения о них представлены в таблице 2.1

Стирол предварительно отмывали от стабилизатора – гидрохинона раствором NaOH (1 моль/л) на делительной воронке несколько раз, затем осуществляли промывку дистиллированной водой до нейтральной среды промывных вод.



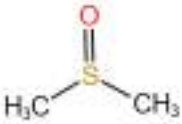

Таблица 2.1 – Список использованных реактивов

№	Наименование	Формула	Содержание основного вещества, марка, поставщик
1	2	3	4
Мономеры для синтеза полимеров			
1	Бензол		≥99.8%, ГОСТ 5955-75, ЗАО «Экос-1» (Россия)
2	Нафталин		99%, ТУ 6-09-2373-72, РМ Инжиниринг (Россия)
3	Антрацен		99%, ТУ 6-09-2283-77, АО «Вектон» (Россия)
4	Фенантрен		98%, CAS 85-01-8, АО «Вектон» (Россия)
5	Толуол		≥99.6%, ГОСТ 14710-78, АО «База №1 Химреактивов» (Россия)
6	Нитробензол		≥99.5%, ТУ 6-09-09-120-78, АО «ЛенРеактив» (Россия)
7	Анилин		≥99.5%, ГОСТ 5819-78, АО «База №1 Химреактивов» (Россия)
8	Индол		99%, CAS 120-72-9, АО «Вектон» (Россия)
9	Карбазол		≥98%, ТУ 6-09-3255-78, РМ Инжиниринг (Россия)

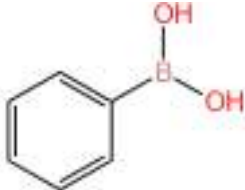
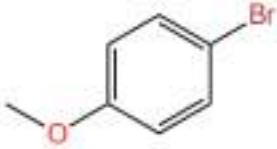
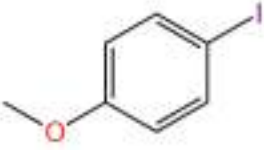
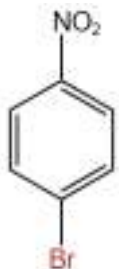
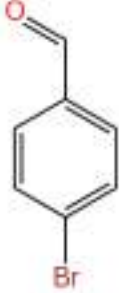
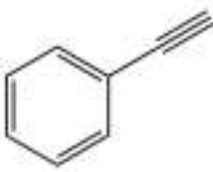
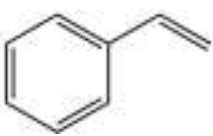
Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
10	Нафтол		≥99%, ГОСТ 5838-79, АО «Реахим» (Россия)
11	Коричная кислота		97%, CAS 621-82-9, АО «Вектон» (Россия)
12	Бензойная кислота		99.9%, ГОСТ 10521-78, АО «ЛенРеактив»
Вспомогательные реактивы для синтеза полимеров			
13	Хлорид алюминия безводный	$AlCl_3$	98%, CAS 7446-70-0, АО «База №1 Химреактивов» (Россия)
14	Хлорид железа безводный	$FeCl_3$	≥99.99%, CAS 7705-08-0, Sigma-Aldrich Co. (США)
15	Метилаль		99%, CAS 109-87-5, Sigma-Aldrich (Германия)
16	1,2-Дибромэтан		≥99%, CAS 106-93-4, АО «Вектон» (Россия)
17	1,2-Дихлорэтан		99.9%, ТУ 6-09-06-695- 75, АО «База №1 Химреактивов» (Россия)
18	Дихлорметан		≥99.8, ТУ 2412-002- 61537926-20, РЕАХИМ (Россия)
19	Хлороформ		х.ч., ТУ 2631-026- 78119972-2010, АО «База №1 Химреактивов» (Россия)
20	Метанол	CH_3OH	≥ 99.5%, ГОСТ 6995-77, ЗАО «Вектон» (Россия)

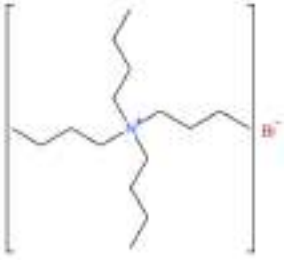
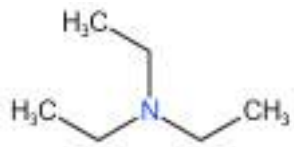
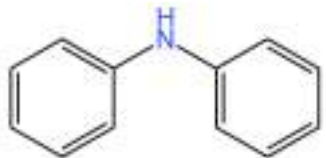
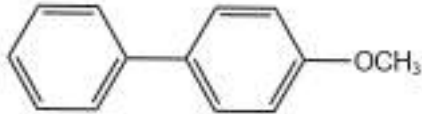
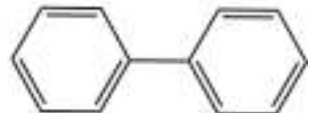
Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
21	Концентрированная азотная кислота	HNO_3	70%, ГОСТ 4461-77, ООО «НПФ Химмедсервис» (Россия)
22	Концентрированная серная кислота	H_2SO_4	96%, ГОСТ 4204-77, ООО «Сигма Тек» (Россия)
Синтез каталитических систем			
23	Ацетат палладия	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	47.68% , ТУ 2625-017-57979587-04, ОАО «Аурат» (Россия)
24	Тetraгидрофуран		Ч., ТУ-6-09-368677 ООО «НПФ Химмедсервис» (Россия)
25	Боргидрид натрия	NaBH_4	99.5%, Sigma-Aldrich Co. (США)
Тестирование каталитических систем			
26	Вода дистиллированная	H_2O	ГОСТ 6709-72
27	Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\geq 99.8\%$, ГОСТ 5962-2013, «Константа-Фарм М» (Россия)
28	Изопропанол		$\geq 99.5\%$, ТУ 20.14.22-057-78119972-2023, «НПФ Химмедсервис» (Россия)
29	Диметилсульфоксид		х.ч., ТУ 2635-114-44493179-08, АО «ЭКОС-1» (Россия)
30	N,N-Диметилформамид		х.ч., ГОСТ 20289-74, АО «База №1 Химреактивов» (Россия)
31	Гидроксид натрия	NaOH	$\geq 98\%$, ГОСТ 4328-77, «Лаверна» (Россия)
32	Карбонат натрия	Na_2CO_3	99.8%, ГОСТ 83-63, ООО «Михайловский завод химических реактивов» (Россия)

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
33	Карбонат калия	K_2CO_3	≥ 99%, ГОСТ 4221-76, ООО «АО Реахим» (Россия)
34	Фенилбороновая кислота		95%, CAS 98-80-6, Sigma-Aldrich Co. (США)
35	4-Броманизол		≥ 98%, CAS 104-92-7 Merck KGaA (Германия)
36	4-Йоданизол		98%, CAS 696-62-8, Sigma-Aldrich Co. (США)
37	п-Бромнитробензол		ч., ТУ 6-09-06-752-76, Вектон (Россия)
38	4-Бромбензальдегид		≥98%, CAS 1122-91-4, Alfa Aesar (Германия)
39	Фенилацетилен		98%, CAS 536-74-3 Sigma-Aldrich (Германия)
40	Стирол		ч., ТУ 6-09-11-2034-87, ООО «АНГАРА-РЕАКТИВ» (Россия)

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
41	Тетрабутиламмоний бромистый		99%, CAS 1643-19-2, АО «Вектон» (Россия)
42	Хлорид натрия	NaCl	99.9%, ГОСТ-4233-77, АО «База №1 Химреактивов» (Россия)
43	Бромид натрия	NaBr	99.5%, ГОСТ 4169-76, Acros Organics (Бельгия)
44	Ацетат натрия	CH ₃ COONa	99.9%, ГОСТ 199-78, АО «База №1 Химреактивов» (Россия)
45	Триэтиламин		≥99%, ТУ 2-685-13, ООО «Компонент-Реактив» (Россия)
Вспомогательные реактивы			
46	Азот	N ₂	99.99%, ГОСТ 9293-74
47	Аргон	Ar	99.99%, ТУ 0271-135-31323949-05
48	Гелий	He	марка 5.5, 99.9995 %, ТУ 0271-001-45905715-02
49	Дифениламин		99%, ГОСТ 5825-70, ООО «Примахимсервис» (Россия)
50	4-Метоксибифенил		> 99%, CAS 613-37-6, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd. (Япония)
51	Бифенил		99.5%, CAS 92-52-4, Sigma-Aldrich Co. (США)

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Полимеры, синтезированные из мономеров, не содержащих функциональные группы

Синтез полимеров на основе мономеров, не содержащих заместителей – бензола, нафталина, антрацена и фенантрена (БЗ, НФ, АНТ, ФНН – названия полимеров соответственно) осуществляли в стандартных условиях одностадийным сшиванием 20 ммоль мономера метилалем (60 ммоль) в присутствии 60 ммоль FeCl_3 .

Синтезированные образцы полимеров были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии и РФЭС.

Данные, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота, представлены в таблице 3.1.





В зависимости от природы и сочетания мономеров УПП варьируется от 500 $\text{м}^2/\text{г}$ до порядка 1000 $\text{м}^2/\text{г}$. Наиболее высокое значение УПП наблюдалось для полимера на основе бензола (1066 $\text{м}^2/\text{г}$). При переходе от моноциклического мономера – бензола к полициклическим конденсированным структурам таким, как нафталин и антрацен, УПП постепенно снижалась до 943 $\text{м}^2/\text{г}$ и 648 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно. Полимер ФНН имеет УПП 660 $\text{м}^2/\text{г}$, однако доля микропор в нем выше по сравнению с полимером АНТ.

При одновременном использовании мономеров нескольких типов было обнаружено, что замена части бензола на нафталин, а затем на антрацен приводит к постепенному снижению УПП до 1044 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЗ + НФ) и до 628 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЗ + АНТ). Сочетание нафталина и антрацена (НФ + АНТ) позволило обеспечить УПП полимера 600 $\text{м}^2/\text{г}$. Замена антрацена на фенантрен в сочетании с другими мономерами привела к повышению УПП с 628 $\text{м}^2/\text{г}$ до 749 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЗ + ФНН) и с 600 $\text{м}^2/\text{г}$ до 824 $\text{м}^2/\text{г}$ (НФ + ФНН), что может быть обусловлено пространственным строением фенантрена, способствующим формированию микро- и мезопор. Наиболее низкое значение УПП 529 $\text{м}^2/\text{г}$ наблюдалось при использовании сочетания антрацена и фенантрена (АНТ + ФНН).

Таким образом, можно заметить, что наиболее высокие значения УПП микропор (модель t -график) наблюдается для сочетаний БЗ + НФ и НФ + ФНН: 594 $\text{м}^2/\text{г}$ и 591 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно.

Также был синтезирован полимер с одновременным применением трех мономеров: бензол, нафталин и антрацен, УПП для которого составила 634 м²/г.

Таблица 3.1 – Данные низкотемпературной адсорбции азота для ароматических полимеров на основе мономеров, не содержащих заместителей

Мономер	Удельная площадь поверхности, м ² /г		Удельный объем микропор, см ³ /г
	Модель БЭТ	Модель t-график	
бензол 	1066	506 ¹ ; 572 ²	0.256
нафталин 	943	400 ¹ ; 544 ²	0.246
антрацен 	649	295 ¹ ; 353 ²	0.158
фенантрен 	660	182 ¹ ; 478 ²	0.215
бензол+нафталин	1044	464 ¹ ; 594 ²	0.266
бензол+антрацен	628	219 ¹ ; 420 ²	0.188
бензол+фенантрен	749	372 ¹ ; 394 ²	0.169
нафталин+антрацен	600	193 ¹ ; 407 ²	0.186
нафталин+фенантрен	824	252 ¹ ; 591 ²	0.265
антрацен+фенантрен	529	295 ¹ ; 312 ²	0.134
бензол+нафталин +антрацен	634	194 ¹ ; 440 ²	0.197
¹ Внешняя УПП; ² УПП микропор			

На примере полимера БЗ + НФ было исследовано влияние способа добавления сшивающего агента: медленное по каплям или сразу весь объем. Было выяснено, что скорость введения метилала играет существенную роль. Резкое добавление метилала приводит к снижению УПП с 1044 м²/г до 705 м²/г, что подтверждается данными, представленными на рисунке 3.1. Поэтому во всех синтезах метилаль вводился медленно по каплям.

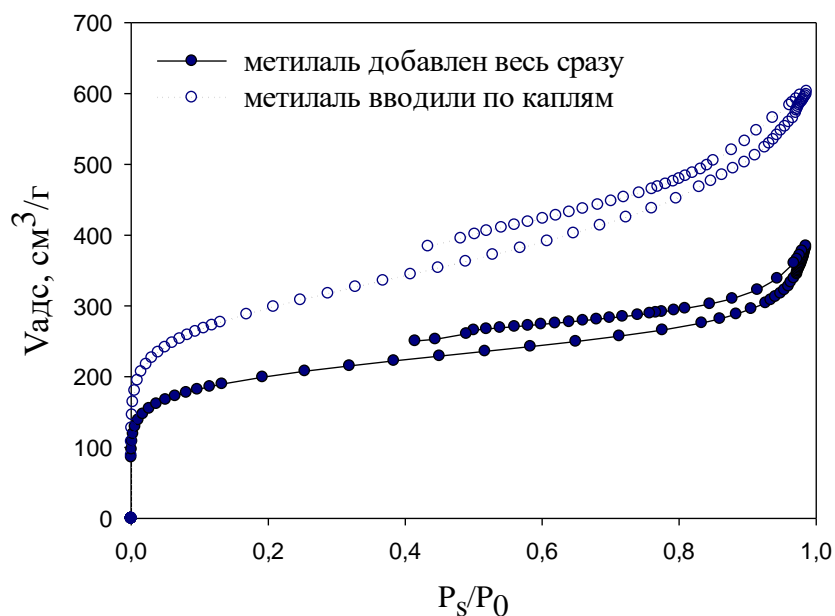


Рисунок 3.1 – Вид изотерм адсорбции-десорбции полимеров БЗ + НФ, полученных при различных способах добавления способа добавления сшивающего агента

Методом РФЭС (рисунок 3.2) было обнаружено, что все синтезированные полимеры содержат углерод, кислород и хлор на поверхности. Энергия связи Cl 2p_{3/2} составляла 200.4 эВ, что соответствовало хлору, связанному с ароматическими кольцами.

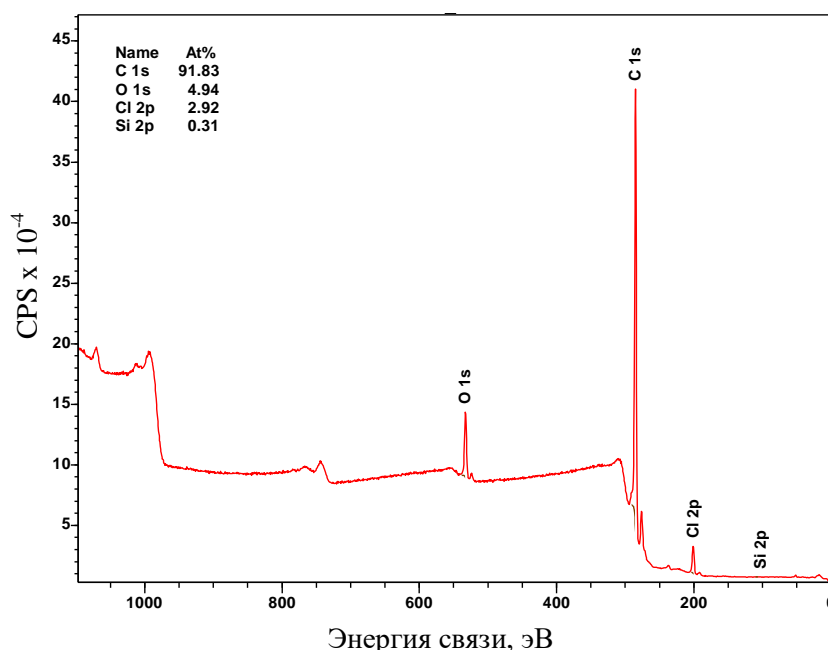


Рисунок 3.2 – Обзорный фотоэлектронный спектр полимера БЗ + НФ

3.1.1 Влияние природы катализатора и растворителя на свойства полимеров

На примере полимера, синтезированного на основе бензола, было исследовано влияние количества катализатора сшивания (FeCl_3) и природы растворителя, для чего 1,2-дихлорэтан был заменен на 1,2-дибромэтан. Было обнаружено, что замена ДХЭ на ДБЭ приводит к снижению УПП с $1066 \text{ м}^2/\text{г}$ до $699 \text{ м}^2/\text{г}$ (таблица 3.2, рисунок 3.3).

Кроме того, на примере полимеров, синтезированных из нафталина, было изучено влияние природы катализатора (таблица 3.2). Было показано, что замена FeCl_3 на AlCl_3 возможна только при одновременной замене ДХЭ на хлористый метилен (CH_2Cl_2) или хлороформ (CHCl_3).

Таблица 3.2 – Влияние природы катализатора и растворителя на УПП и пористость ароматических полимеров на основе смеси бензола и нафталина (20 ммоль мономера, 60 ммоль метилаля, 60 ммоль катализатора сшивания)

Катализатор	Растворитель	Сшивающий агент	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$		Удельный объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$
			Модель БЭТ	Модель t-график	
<i>Мономер: бензол</i>					
FeCl_3	1,2-ДХЭ	метилаль	1066	506^1 ; 572^2	0.256
FeCl_3	1,2-ДБЭ	метилаль	699	261^1 ; 438^2	0.201
<i>Мономер: нафталин</i>					
FeCl_3	1,2-ДХЭ	метилаль	943	400^1 ; 544^2	0.246
AlCl_3	CH_2Cl_2	-	903	440^1 ; 463^2	0.206
AlCl_3	CHCl_3	-	964	296^1 ; 695^2	0.304
¹ Внешняя УПП; ² УПП микропор					

Также, в случае использования AlCl_3 в качестве катализатора нет необходимости в добавлении метилаля, поскольку в роли сшивающего агента выступает сам растворитель. При этом одна молекула CH_2Cl_2 может обеспечить сшивку двух звеньев, тогда как CHCl_3 – трех (рисунок 3.4) [145], поэтому при замене хлористого метилена на хлороформ УПП возрастает с $903 \text{ м}^2/\text{г}$ до $964 \text{ м}^2/\text{г}$.

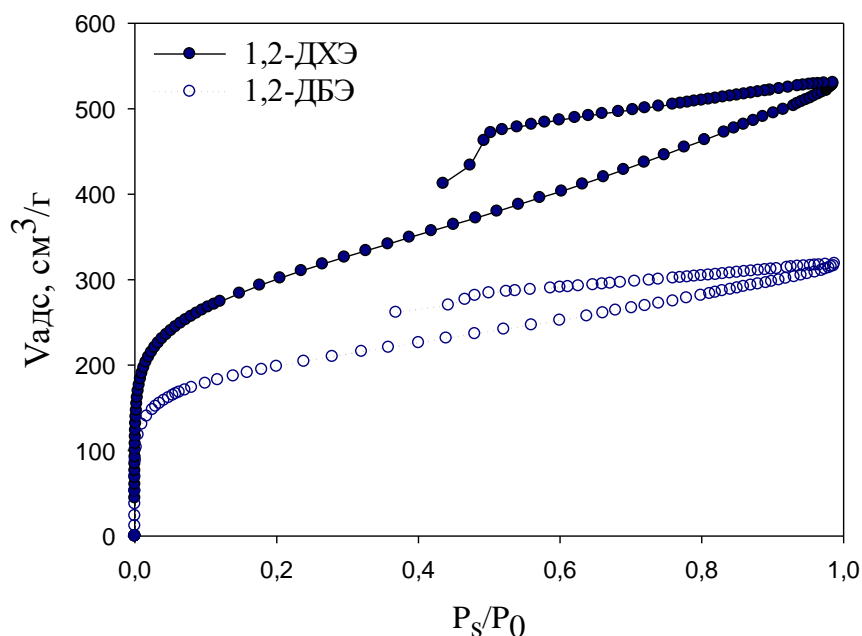


Рисунок 3.3 – Вид изотерм адсорбции-десорбции полимеров на основе бензола, полученных с использованием ДХЭ или ДБЭ

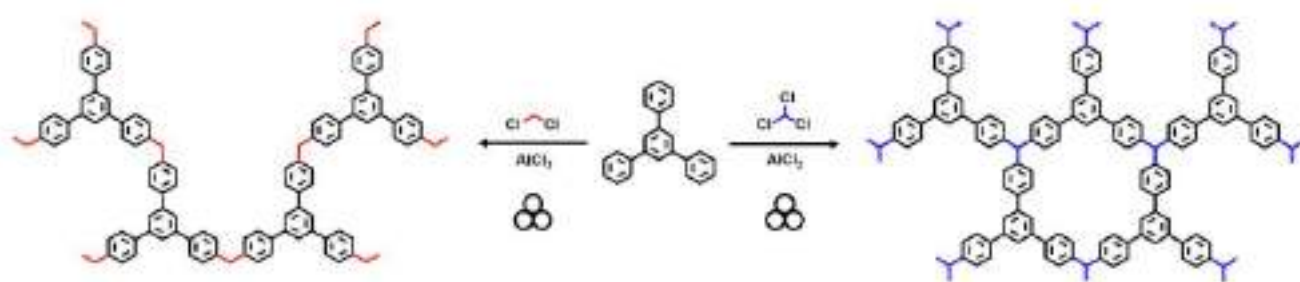


Рисунок 3.4 – Схема алкилирования 1,3,5-трифенилбензола по Фриделю-Крафтсу с помощью CH_2Cl_2 и CHCl_3 в присутствии AlCl_3

Необходимо отметить, что замена ДХЭ на ДБЭ показала, что растворитель участвует в сшивке мономеров. Данные РФЭС (рисунок 3.5), полученные для образца полимера, синтезированного в среде ДБЭ, показали, что источником галогенов (хлора или брома), присутствующих в структуре полимера, является не только катализатор, но и растворитель, вероятно, принимающий участие в сшивке полимера.

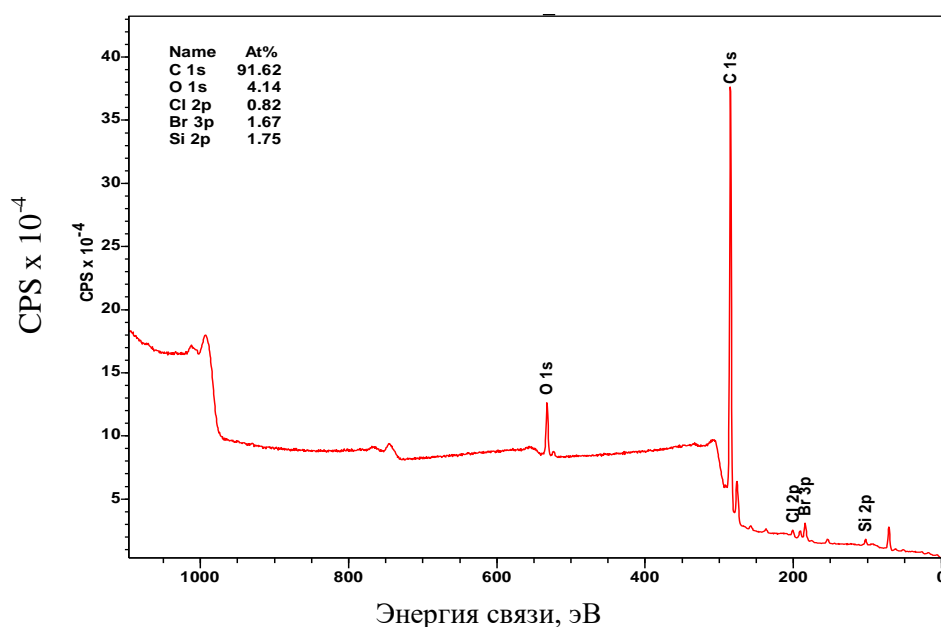


Рисунок 3.5 – Обзорный фотоэлектронный спектр полимера полученного в среде ДБЭ

3.1.2 Влияние количества катализатора сшивания на свойства полимеров

Исследование влияния количества катализатора сшивания на свойства синтезируемых полимеров проводилось на примере полимерных образцов на основе бензола. Было выяснено, что снижение количества FeCl_3 с 60 ммоль до 15 ммоль приводит к соответствующему снижению УПП с $1066 \text{ м}^2/\text{г}$ до $573 \text{ м}^2/\text{г}$ (таблица 3.3, рисунок 3.6).

Таблица 3.3 – Влияние количества катализатора на УПП и пористость ароматических полимеров на основе бензола (60 ммоль метилала)

Количество катализатора (FeCl_3), ммоль	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$		Удельный объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$
	Модель БЭТ	Модель <i>t</i> -график	
15	573	314^1 ; 258^2	0.115
30	794	485^1 ; 309^2	0.136
60	1066	506^1 ; 572^2	0.256

¹внешняя УПП; ²УПП микропор

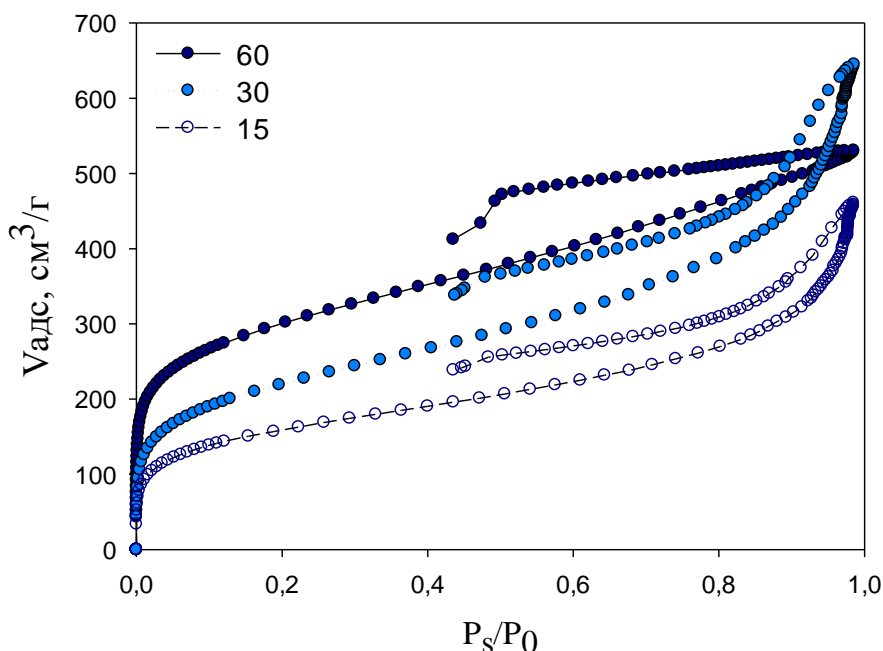


Рисунок 3.6 – Вид изотерм адсорбции-десорбции полимеров на основе бензола, полученных при варьировании количества катализатора сшивания (FeCl_3)

Сухой остаток после сжигания всех образцов, полученных в присутствии разного количества катализатора сшивания, составил 1%, что говорит о примерно одинаковом содержании железа в полимерах. Следовательно, цвет полученных образцов (приложение А), может быть обусловлен системой сопряженных двойных связей. Количество FeCl_3 в также слабо влияет и на температуру деструкции полимеров 15-Б360 и 30-Б360 (приложение Б). Полимеры названы по принципу: количество катализатора сшивания (ммоль)-мономер-количество сшивающего агента (ммоль).

3.1.3 Влияние количества сшивающего агента на свойства полимеров

На примере полимера, синтезированного на основе нафталина, было исследовано влияние количества сшивающего агента от 15 до 120 ммоль (таблица 3.4, рисунок 3.7). Было обнаружено, что УПП варьировалась от $757 \text{ м}^2/\text{г}$ до $1065 \text{ м}^2/\text{г}$, проходя через максимум, соответствующий количеству метилалаля 30 ммоль (полимер НФ30). При этом удельный объем микропор в случае НФ30 имел наименьшее значение.

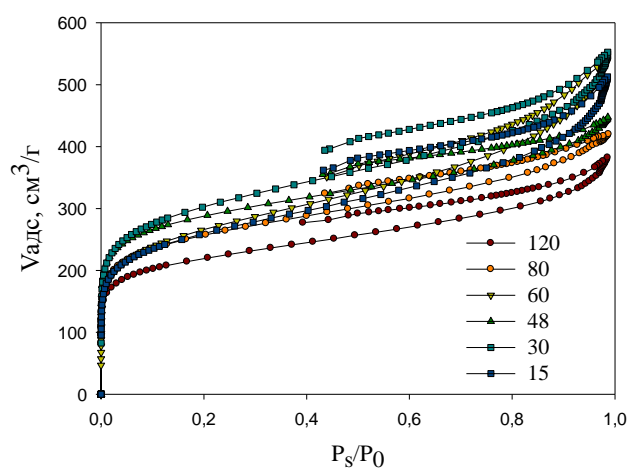
В ходе исследования данной серии полимеров методом РФЭС было обнаружено, что, независимо от количества метилалаля, используемого для синтеза полимера,

содержание кислорода и хлора на поверхности находится в диапазоне 4-6 ат.% и 2-4 ат.%, соответственно.

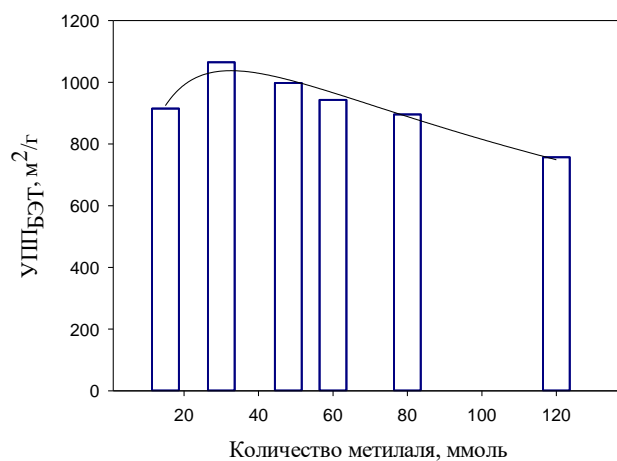
Таблица 3.4 – Влияние количества сшивающего агента на УПП и пористость ароматических полимеров на основе 20 ммоль нафталина (60 ммоль FeCl_3)

Количество метилалаля, ммоль	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$		Удельный объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$
	Модель БЭТ	Модель t-график	
15	915	360 ¹ ; 555 ²	0.254
30	1065	603 ¹ ; 462 ²	0.204
48	998	281 ¹ ; 743 ²	0.331
60	943	400 ¹ ; 544 ²	0.246
80	896	365 ¹ ; 553 ²	0.238
120	757	253 ¹ ; 524 ²	0.234

¹ Внешняя УПП; ² УПП микропор



а)



б)

Рисунок 3.7 – Результаты низкотемпературной сорбции азота полимеров на основе нафталина, полученные при варьировании количества метилалаля (ммоль): изотермы адсорбции-десорбции (а); зависимость УПП БЭТ от количества метилалаля (б)

Для серии полимеров НФ15-НФ120 (15-120 – количество ммоль метилалля) был проведен анализ методом ИК-спектроскопии. Нормализованные по волновому числу 3062 см^{-1} ИК спектры показаны на рисунке 3.8а.

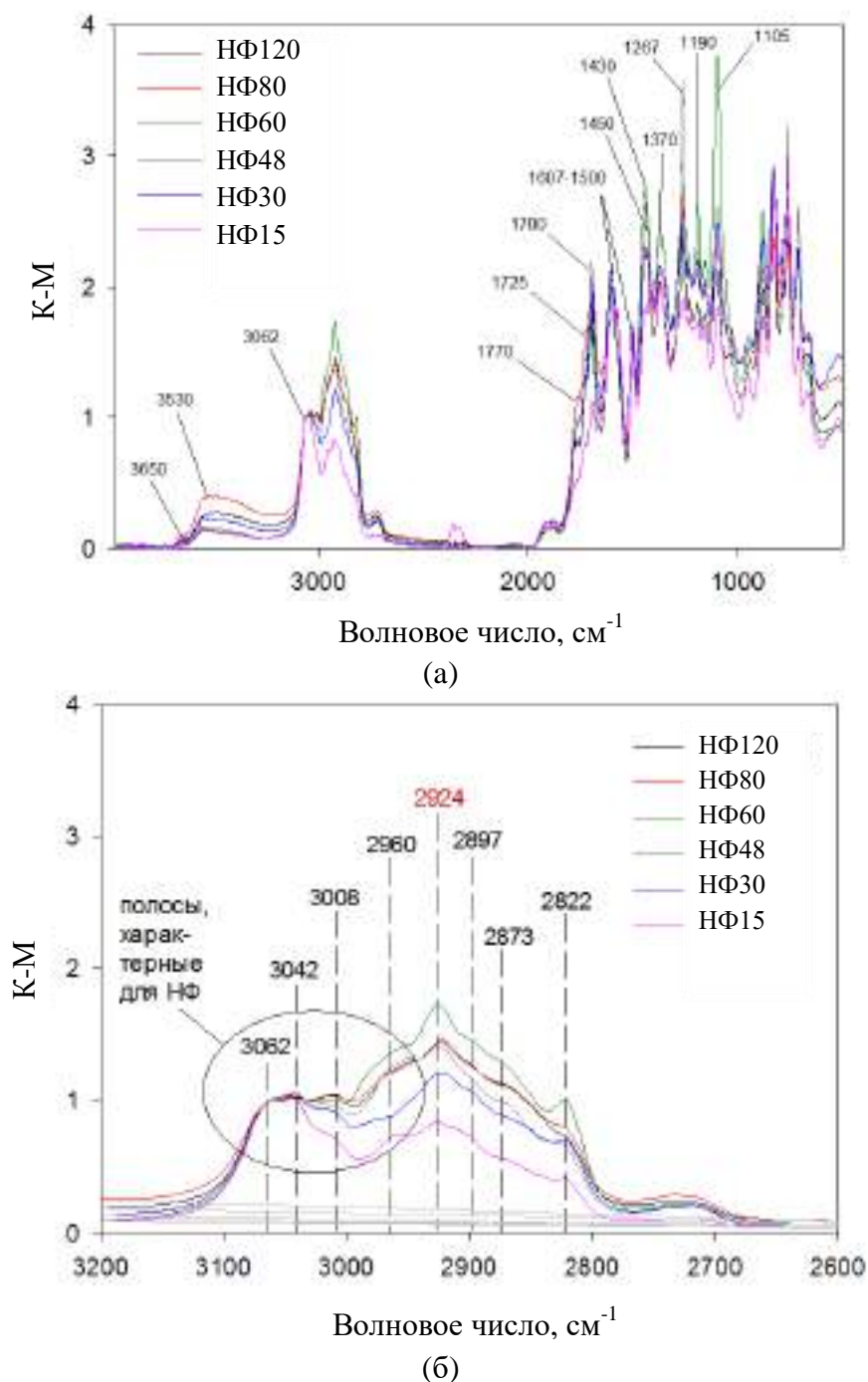


Рисунок 3.8 – Нормализованные ИК спектры полимеров на основе нафталина полученные при варьировании количества метилалля (ммоль) (а); увеличенная область спектров полимеров в диапазоне $3200\text{-}2600\text{ см}^{-1}$ (б)

Показано, что для всех образцов ИК спектры характеризуются полосами поглощения при 3062, 3042 и 3008 см^{-1} , принадлежащими валентным колебаниям связей С–Н в ароматических кольцах нафталина. Полоса поглощения около 3650 см^{-1} относится к колебаниям ОН-групп полимера и воды, которые не образовали водородных связей. Широкая полоса с максимумом около 3530 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ОН-групп, принадлежащих к карбоксильным группам, не образовавшим водородные связи. Полосы при 1607 и 1500 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей С–С в ароматических кольцах. Полоса при 1370 см^{-1} , вероятно, относится к деформационным колебаниям CH_3 -групп [146].

Существует множество полос поглощения, которые соответствуют кислородсодержащим функциональным группам: полосы при 1770, 1725 и 1700 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $>\text{C}=\text{O}$, относящимся к кето- и карбоксильным группам, а именно $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$; $\text{Ar}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$; и $\text{Ar}-\text{COOH}$. Для сверхсшитого полистирола Даванков В.А. с коллегами [147] предположили, что полосы поглощения в области 1740-1600 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям связей С–С в бензольных кольцах. Однако в случае полимеров на основе нафталина, синтезированных в рамках данной работы, можно также наблюдать несколько сильных полос валентных колебаний связей С–О, принадлежащих сложноэфирным, а также простым эфирным группам: 1267 см^{-1} ($\text{Ar}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$), 1190 см^{-1} ($\text{Ar}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$) и 1105 см^{-1} ($\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}$).

В диапазоне 1460-1420 см^{-1} можно обнаружить плоскостные деформационные колебания CH_2 -групп, принадлежащих $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ и $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{OH}$. В области 2960-2800 см^{-1} (рисунок 3.8б) можно обнаружить несколько полос поглощения валентных колебаний связей С–Н в CH_2 -группах, принадлежащих $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ и $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{OH}$, которые являются результатом связывания метилаля с ароматическими кольцами нафталина. Таким образом, для того, чтобы определить, существует ли какая-либо зависимость между величиной сигнала на ИК спектрах (в единицах Кубелка-Мунк) и количеством метилаля, используемого для синтеза полимеров, была выбрана полоса поглощения при 2924 см^{-1} (рисунок 3.9).

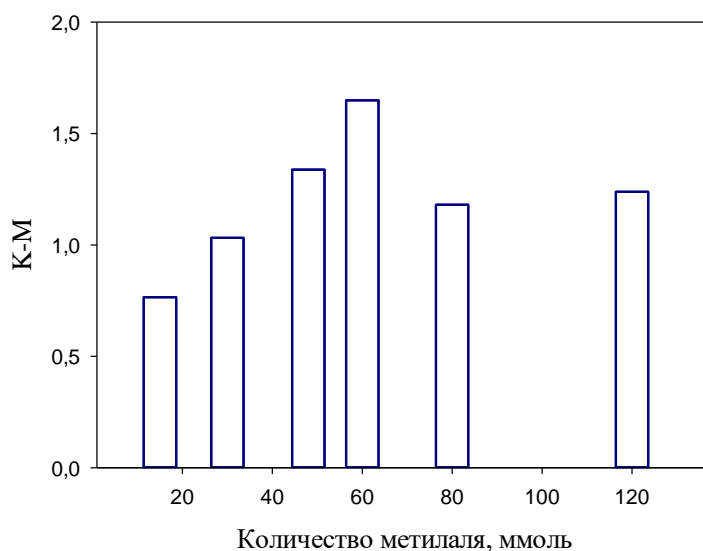


Рисунок 3.9 – Зависимость интенсивности полосы 2924 см^{-1} от количества метилаля

Выяснено, что увеличение количества метилаля с 15 ммоль до 60 ммоль приводит к соответствующему линейному росту интенсивности выбранной полосы. Примечательно, что количество связанного метилаля не отражает степень сшивания полимера (группы $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ между соседними цепями), поскольку метилаль также участвует в образовании кислородсодержащих функциональных групп. Кроме того, УПП БЭТ снижалась при количестве метилаля превышающем 30 ммоль (рисунок 3.76). При количестве метилаля более 60 ммоль, наблюдалось относительное снижение интенсивности сигнала полосы 2924 см^{-1} , что может быть связано с чрезмерным количеством непрореагировавшего метилаля. Необходимо отметить, что при добавлении метилаля к раствору, содержащему нафталин, происходило быстрое гелеобразование, после чего массоперенос через образующийся плотный слой затруднялся, несмотря на перемешивание, и избыточное количество метилаля не могло проникнуть в реакционный объем.

Для остальных ароматических полимеров на основе мономеров, не содержащих заместителей, ИК спектры были схожи со спектрами полимеров на основе нафталина и содержали те же полосы поглощения. В качестве примера на рисунке 3.10 приведено сравнение ИК спектров полимеров НФ60 и ФНН60, синтезированных с применением 60 ммоль метилаля.

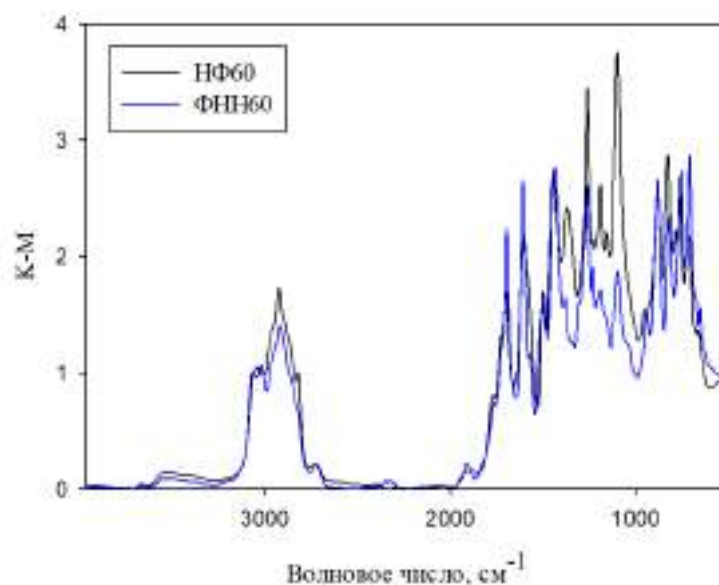


Рисунок 3.10 – Нормализованные ИК спектры полимеров на основе нафталина и фенантрена

В ходе исследования серии полимеров НФ15-НФ80 методом термогравиметрического анализа (приложение В) была обнаружена следующая зависимость: с увеличением количества метилалаля, возрастает потеря массы в ходе деструкции полимера при температуре выше 240°C , что вероятно соответствует отщеплению кислородсодержащих фрагментов, образовавшихся в ходе сшивки полимера метилалем.

3.2 Полимеры, синтезированные из мономеров, содержащих функциональные группы

Синтез полимеров на основе функционализированных мономеров: толуола (ТЛ) коричной кислоты (КК) и 1-нафтола (НЛ) или их смесей с фенантреном осуществляли одностадийным сшиванием соответствующих мономеров метилалем по методике аналогичной методике сшивки мономеров, не содержащих заместителей.

Синтезированные образцы полимеров были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа и РФЭС.

Результаты исследования серии функционализированных полимеров методом низкотемпературной адсорбции азота, приведены в таблице 3.5. Выяснено, что замена бензола на толуол приводит к снижению УПП в 1.7 раза, что, вероятно, связано со стерическими затруднениями, вызванными наличием в структуре мономера объемного заместителя.

Таблица 3.5 – Данные низкотемпературной адсорбции азота для высокопористых ароматических полимеров на основе мономеров, содержащих заместители (20 ммоль мономера, 60 ммоль метилаля, 60 ммоль FeCl_3)

Мономер	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$		Удельный объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$
	Модель БЭТ	Модель t-график	
Толуол	614	257 ¹ ; 357 ²	0.160
1-нафтол	489	152 ¹ ; 352 ²	0.155
НЛ+ФНН	755	343 ¹ ; 412 ²	0.205
Коричная кислота	18	-	-
¹ Внешняя УПП; ² УПП микропор			

Применение в качестве мономеров бензойной кислоты и нитробензола не позволило синтезировать полимеры, что может быть обусловлено электронными свойствами данных заместителей. Замена нитробензола на 1-нитронафталин также не позволила провести сшивку. При замене бензойной кислоты на коричную полимер был синтезирован, однако его УПП была низкой ($18 \text{ м}^2/\text{г}$). Использование анилина также не привело к получению полимера с удовлетворительными характеристиками в выбранных условиях синтеза.

Хороший выход и высокую УПП показали полимеры, синтезированные с применением нафтола – НЛ60 с УПП $489 \text{ м}^2/\text{г}$, а также его смесь с фенантреном – НЛ + ФНН с УПП $755 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для полимера на основе НЛ60 было проведено исследование методом ИК-спектроскопии. Сравнение ИК спектров НФ60 и НЛ60 приведено на рисунке 3.11. Было показано, что ИК спектры НФ60 и НЛ60 довольно схожи, с той лишь разницей, что в случае НЛ60 полоса поглощения ОН-групп более интенсивна.

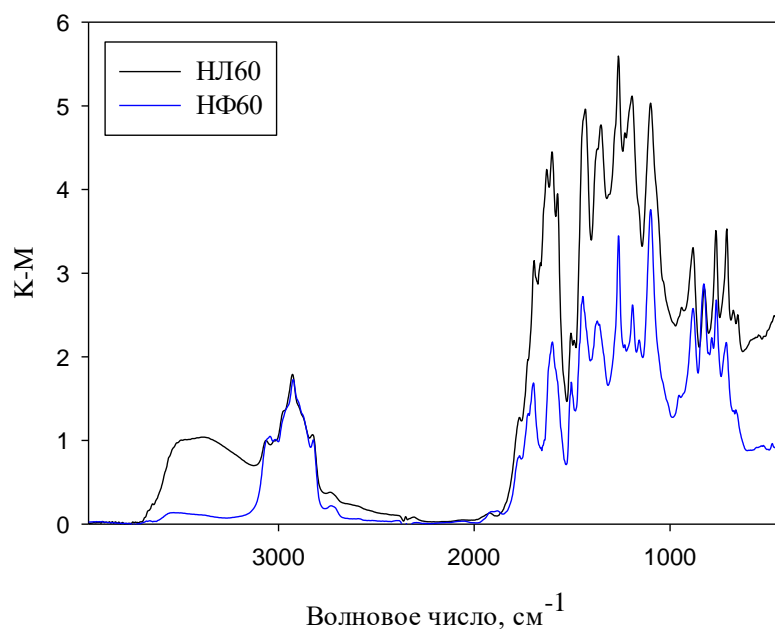


Рисунок 3.11 – Сравнение нормализованных ИК спектров полимеров на основе нафталина и 1-нафтола

3.2.1 Введение функциональных групп в состав полимера на основе нафталина

Для исследования влияния введения функциональных групп (раздел 2.1.1) в состав полимера на его свойства был выбран образец НФ120, полученный из нафталина, сшитого в присутствии 120 ммоль метилаля. На рисунке 3.12 представлены фотографии исходного полимера НФ120, а также полимеров, содержащих функциональные группы, после сульфирования и нитрования выбранного образца.



Рисунок 3.12 – Внешний вид полимеров НФ120 (а), ННФ120 (б), SHФ120 (в)

После нитрования и сульфирования полимера НФ120 его УПП снизилась с $757 \text{ м}^2/\text{г}$ до $358 \text{ м}^2/\text{г}$ (NHФ120) и $627 \text{ м}^2/\text{г}$ (SHФ120) при этом характер пористости практически не изменился (рисунок 3.13).

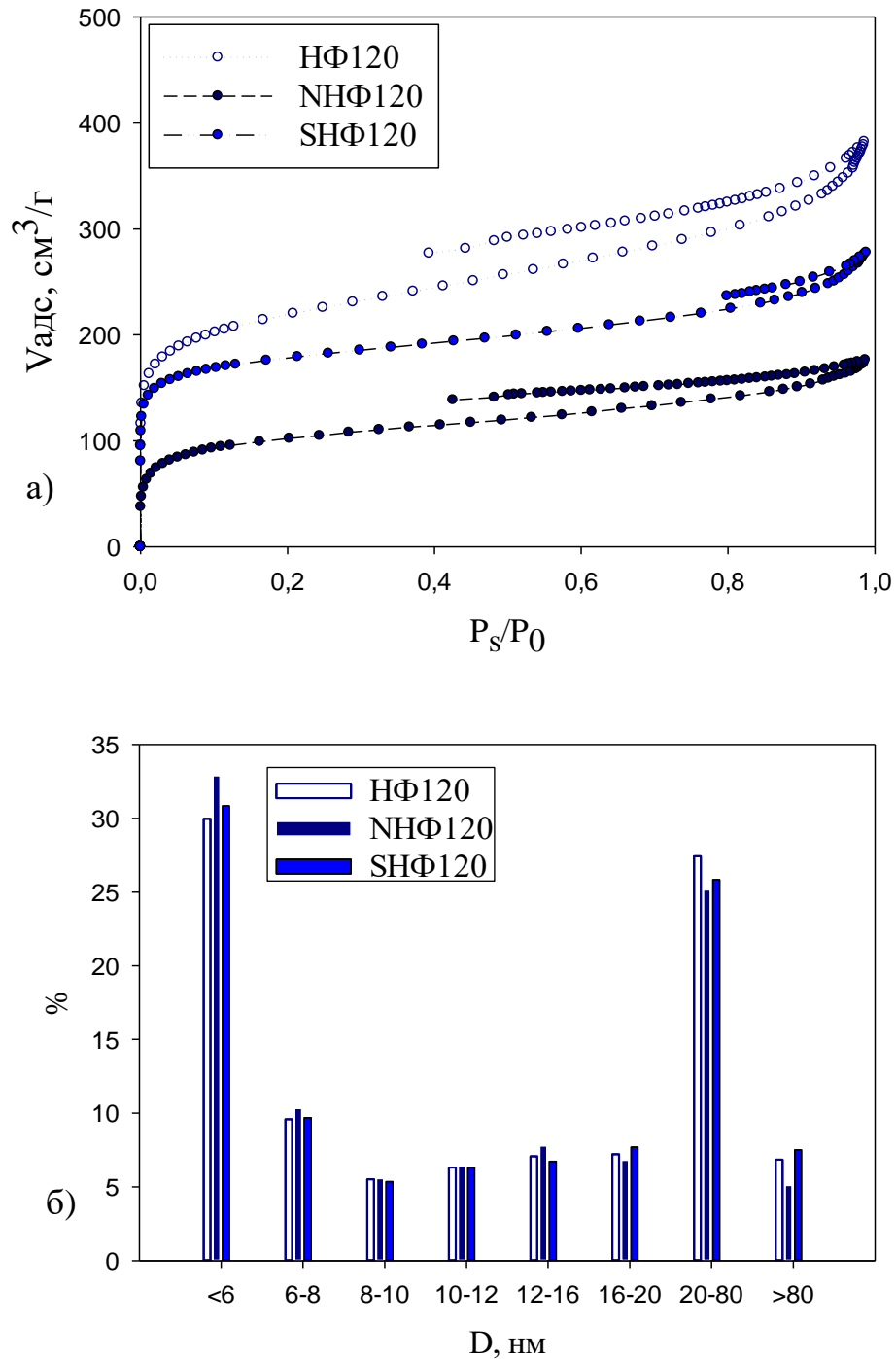


Рисунок 3.13 – Результаты низкотемпературной сорбции азота полимеров на основе нафталина, функционализированных нитрогруппами (NHФ120) и сульфогруппами (SHФ120): изотермы адсорбции-десорбции (а); распределение пор по размерам (б)

Для полимеров НФ120 и SHФ120 было проведено исследование методом ИК-спектроскопии. Сравнение ИК спектров НФ120, NHФ120 и SHФ120 приведено на рисунке 3.14. Было показано, что как нитрование, так и сульфирование приводят к частичному расщеплению метиленовых мостиков (полоса поглощения при 2924 см^{-1}) с одновременным окислением, особенно в случае нитрования (наблюдалось увеличение количества кислородсодержащих фрагментов). Также, на ИК спектрах NHФ120 и SHФ120 присутствовали полосы поглощения, характерные для нитрогрупп и сульфогрупп. Кроме того, сульфирование приводило к образованию SO_2 -мостиков между соседними кольцами нафталина, таким образом, наряду с частичной деструкцией полимера происходило его дополнительное сшивание, что также проявлялось в увеличении размеров гранул полимера.

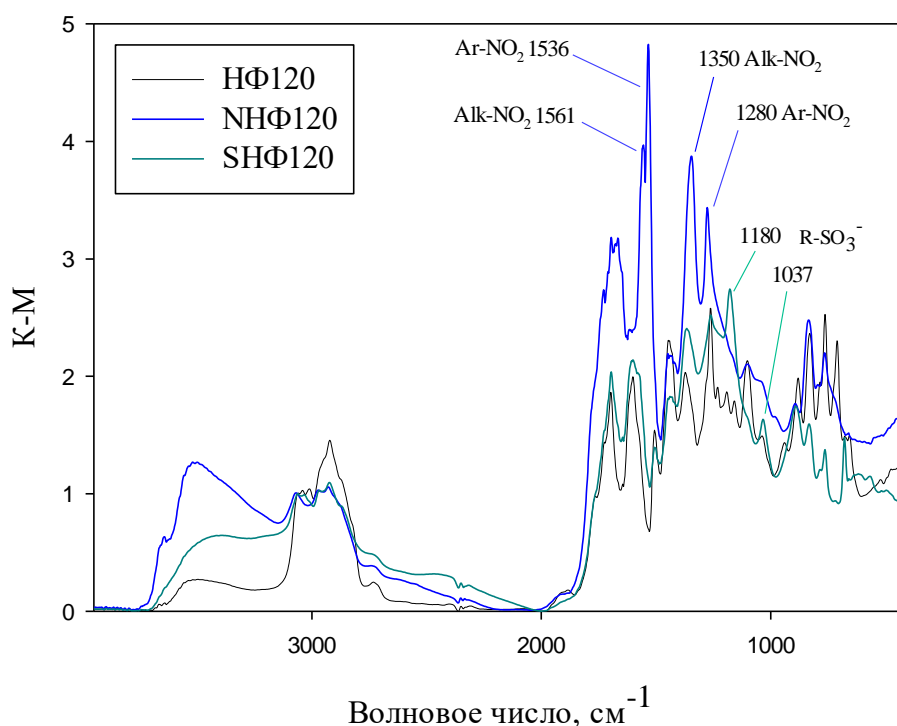


Рисунок 3.14 – Сравнение нормализованных ИК спектров полимеров на основе нафталина (НФ120) и его функционализированных аналогов (SHФ120 и NHФ120)

В случае NHФ120 существование нитрогрупп было подтверждено данными РФЭС: энергия связи N 1s составила 405.6 эВ (рисунок 3.15а). Содержание азота на поверхности NHФ120 составляло 2.0 ат.%. На поверхности SHФ120 была обнаружена

сера (1.7 ат.%) в виде SO_3H -групп: энергия связи $\text{S } 2p_{3/2}$ составила 168.7 эВ (рисунок 3.15б). Несмотря на то, что в литературе описаны случаи образования SO_2 -мостиков между ароматическими кольцами в ходе сульфирования полимера, в образце SHФ120 было обнаружено только одно состояние серы, соответствующее $-\text{SO}_3-\text{R}$ (где R – это либо H, либо органический C).

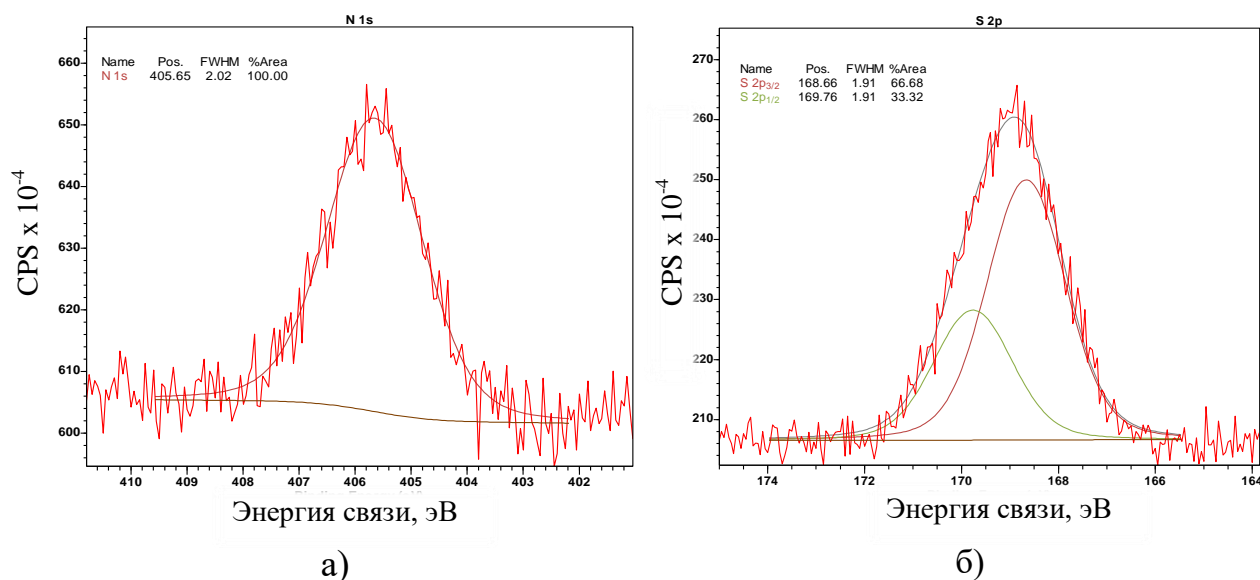


Рисунок 3.15 – Фотоэлектронные спектры высокого разрешения N 1s в NHФ120 (а) и S 2p в SHФ120 (б)

Кроме того, для полимеров НФ120, NHФ120 и SHФ120 было проведен ТГ анализ для определения границ термостабильности (рисунок 3.16). Было показано, что в диапазоне температур 30-197°C образец НФ120 теряет около 5% своего веса, что, вероятно, связано с испарением растворителя (ДХЭ) из микропор полимера. Интенсивное разрушение НФ120 в среде аргона наблюдалось при температуре выше 365°C, а при достижении температур, близких к 600°C остаточная масса составляла порядка 68%. В случае SHФ120 были обнаружены две небольшие области потери массы: первая – в диапазоне 30-128°C (вероятно, связанная с испарением растворителя); вторая – в диапазоне 128-230°C (соответствует удалению сульфогрупп). Интенсивное разрушение SHФ120 в среде аргона наблюдалось при температурах выше 366°C, а при достижении 600°C остаточная масса составляла порядка 76%. Полимер NHФ120 постоянно терял массу без каких-либо явных пиков на кривых ДТГ. Интенсивное

разрушение NHФ120 происходило при температурах выше 249°C; остаточная масса составила порядка 74%.

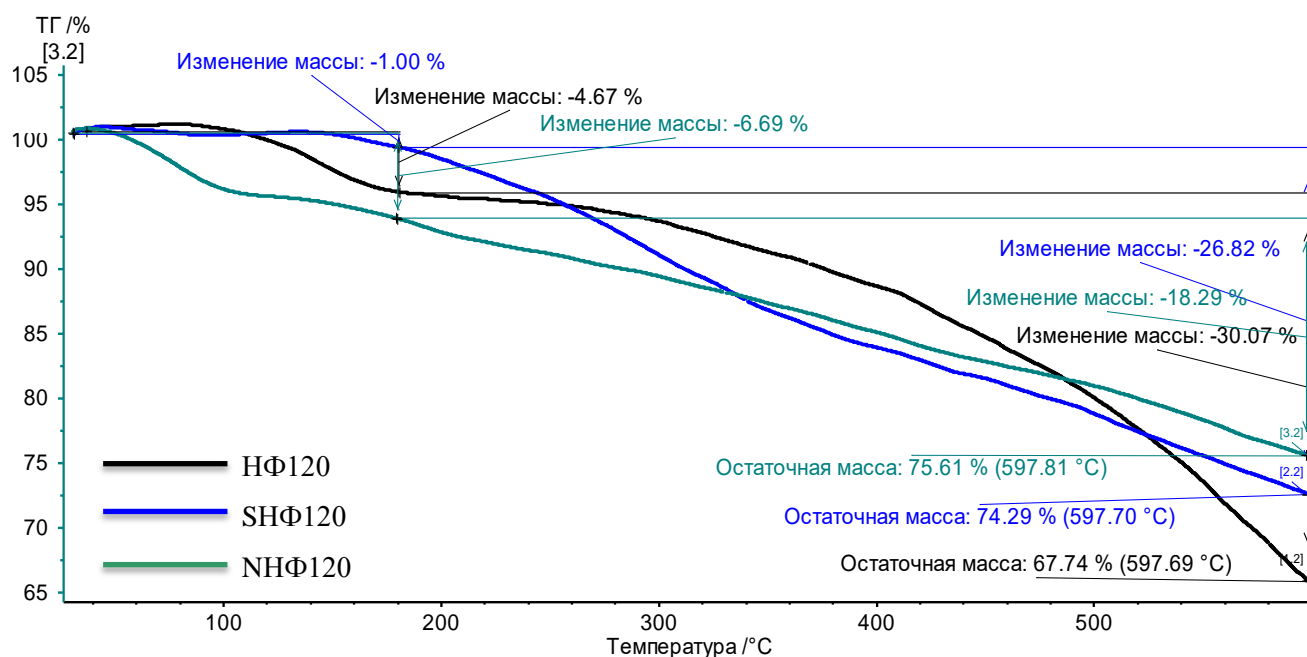


Рисунок 3.16 – Сравнение ТГ кривых полимеров НФ120, SHФ120 и NHФ120

Необходимо отметить, что для всех синтезированных пористых ароматических полимеров ТГ кривые были схожи (приложение Г). Все полимеры проявляли устойчивость при температурах в среднем до 200°C. Данный температурный диапазон устойчивости достаточен для проведения реакций кросс-сочетания. При более высоких температурах наблюдалось разрушение кислородсодержащих функциональных групп и метиленовых мостиков между соседними ароматическими кольцами полимеров.

3.2.1.1 Влияние функциональных групп на смачиваемость полимеров

Поскольку реакции кросс-сочетания обычно проводятся в среде полярных растворителей, важным параметром является гидрофобность полимера, его смачиваемость и набухаемость в выбранном растворителе. Таким образом, в рамках работы проверялось влияние функциональных групп на смачиваемость полимеров различными растворителями. На примере полимеров на основе нафталина было показано (рисунок 3.17), что образец НФ120 не смачивался водой, остальные растворители

смачивали данный полимер удовлетворительно. Образец, на основе 1-нафтола (НЛ60), содержащий большее количество ОН-групп, частично смачивался водой. Введение в структуру полимера нитрогрупп и сульфогрупп значительно улучшило его смачиваемость водой и другими полярными растворителями, особенно ДМСО: наблюдалось быстрое осаждение навески полимера в растворителях с формированием стабильной суспензии.

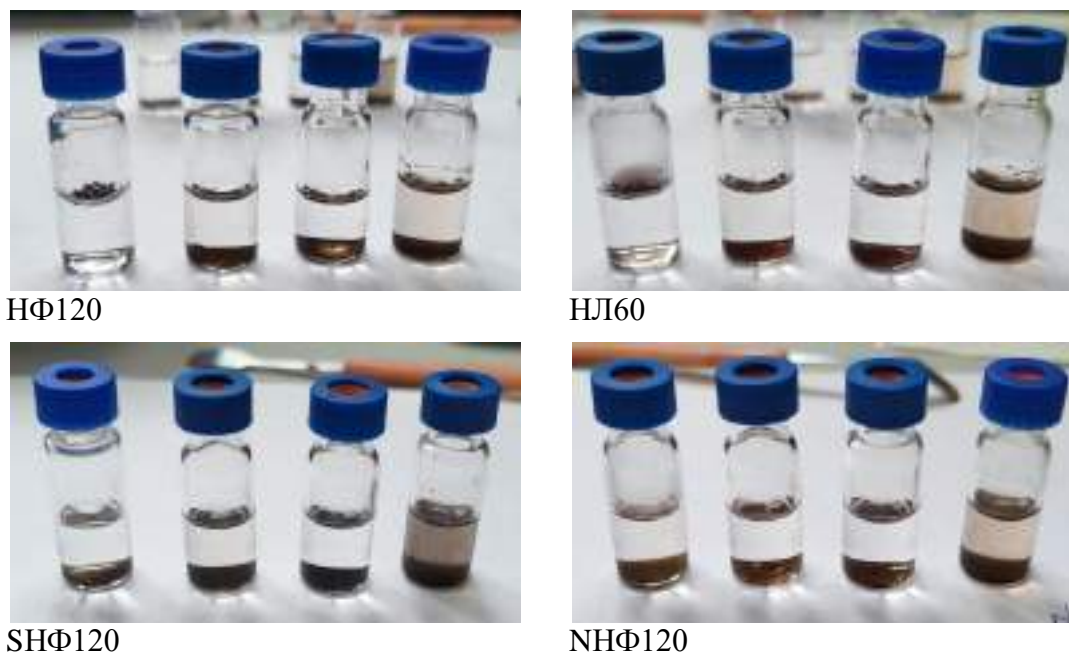


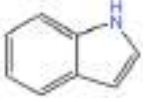
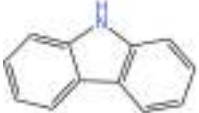
Рисунок 3.17 – Фотографии полимеров спустя 60 мин в различных растворителях: слева-направо – вода, ИПС, гексан, ДМСО

3.3 Полимеры, синтезированные на основе гетероциклических мономеров

Синтез полимеров на основе гетероциклических мономеров – карбазола (КРБ) и индола (ИНД) или их смесей с фенантроном осуществляли одностадийным сшиванием по методике аналогичной методике сшивки мономеров, не содержащих заместителей.

Данные, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота, для полимеров на основе гетероциклических азотсодержащих мономеров представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Данные низкотемпературной адсорбции азота для ароматических полимеров на основе гетероциклических мономеров

Мономер	Удельная площадь поверхности (УПП), м ² /г		Удельный объем микропор, см ³ /г
	Модель БЭТ	Модель t-график	
Индол 	601	134 ¹ ; 467 ²	0.214
Карбазол 	754	265 ¹ ; 508 ²	0.227
индол+фенантрен	755	287 ¹ ; 468 ²	0.205
карбазол+фенантрен	614	230 ¹ ; 395 ²	0.173
¹ Внешняя УПП; ² УПП микропор			

3.4 Каталитические системы, синтезированные с применением полученных полимеров

В рамках выполнения работы был осуществлен синтез 1% (масс.) палладий содержащих катализаторов на основе выбранных ароматических полимеров (см. раздел 2.2).

Были получены следующие образцы каталитических систем: 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.

Катализаторы, восстановленные раствором NaBH₄ (см. раздел 2.2.1), обозначены с постфиксом -R.

Структура и состав полученных палладий содержащих полимерных катализаторов для реакций кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека были изучены современными физическими методами анализа.

3.4.1 Результаты исследования синтезированных катализаторов методом инфракрасной спектроскопии

Для образцов катализаторов, предварительно восстановленных водородом, было проведено исследование методом ИК-спектроскопии, поскольку обработка NaBH_4 могла оказать влияние на полимеры.

Нормализованные ИК спектры синтезированных катализаторов 1%-Pd/НЛ60-R, 1%-Pd/НФ120-R, 1%-Pd/ННФ120-R, 1%-Pd/SHФ120-R, 1%-Pd/КРБ-R, 1%-Pd/ИНД-R в сравнении с ИК спектрами соответствующих полимеров показаны на рисунке 3.18.

В целом, процесс приготовления каталитических систем (нанесение палладия и восстановление) не оказывает влияния на структуру полимеров. Увеличение интенсивности некоторых полос поглощения (2924 см^{-1} , 3500 см^{-1} , 1730 см^{-1}) может быть связано с процедурой приготовления и восстановления катализаторов, ТГФ и продукт его гидролиза могли оставаться в порах полимера.

Однако в случае 1%-Pd/ННФ120-R (рисунок 3.18в) в ИК спектрах наблюдались отличия: появилась новая полоса около 3390 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям N–H, образующим водородные связи. Кроме того, появилась полоса поглощения при 1619 см^{-1} , вероятно соответствующая деформационным колебаниям N–H аминогрупп [146]. Таким образом, в ходе восстановления катализатора произошло частичное восстановление нитрогрупп.

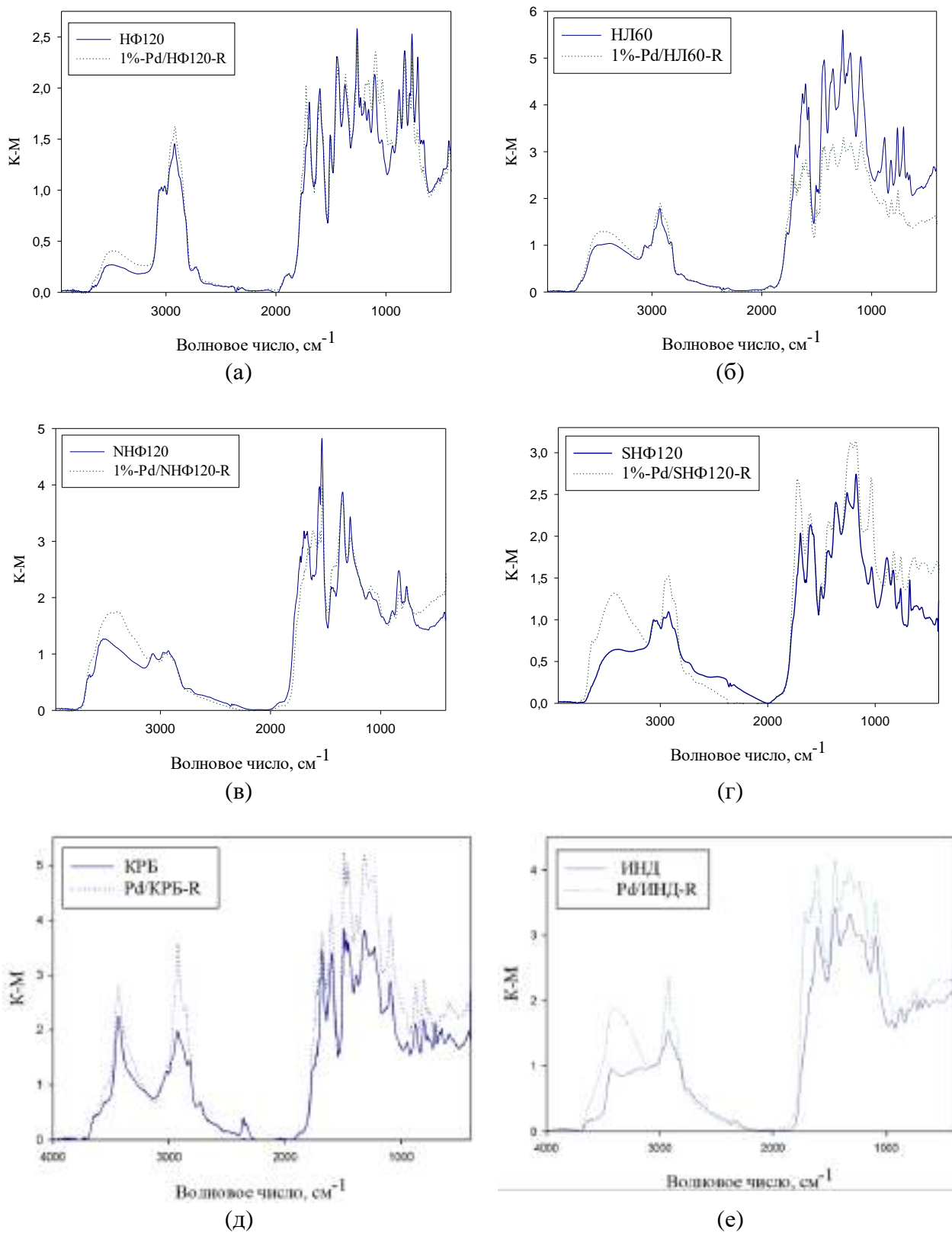


Рисунок 3.18 – Сравнение нормализованных ИК спектров исходных полимеров, а также Pd-содержащих катализаторов на их основе, прошедших процедуру предварительного восстановления водородом в жидкой фазе

3.4.2 Результаты исследования восстановленных образцов каталитических систем методом просвечивающей электронной микроскопии

Тип полимерной матрицы, в которой идет формирование Pd-содержащей фазы, а также наличие в ней функциональных групп и структурных образований существенно влияет на морфологию и распределение частиц металла-катализатора. В связи с этим для катализаторов 1%-Pd/НЛ60-R, 1%-Pd/НФ60-R, 1%-Pd/НФ120-R, 1%-Pd/SHФ120-R и 1%-Pd/ННФ120-R для определения размеров и формы, сформировавшихся в процессе восстановления НЧ Pd⁰ (рисунок 3.19), были проведены исследования методами просвечивающей электронной микроскопии, просвечивающей растровой электронной микроскопии с использованием темнопольного детектора электронов, рассеянных на большие углы, а также энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

В ходе исследования было обнаружено, что в случае каталитической системы на основе гидрофобного полимера НФ60 имело место неравномерное распределение палладия (рисунок 3.20). В ходе восстановления образовались огромные агрегаты полидисперсных НЧ Pd⁰ со средним диаметром 16.5 ± 7.3 нм.

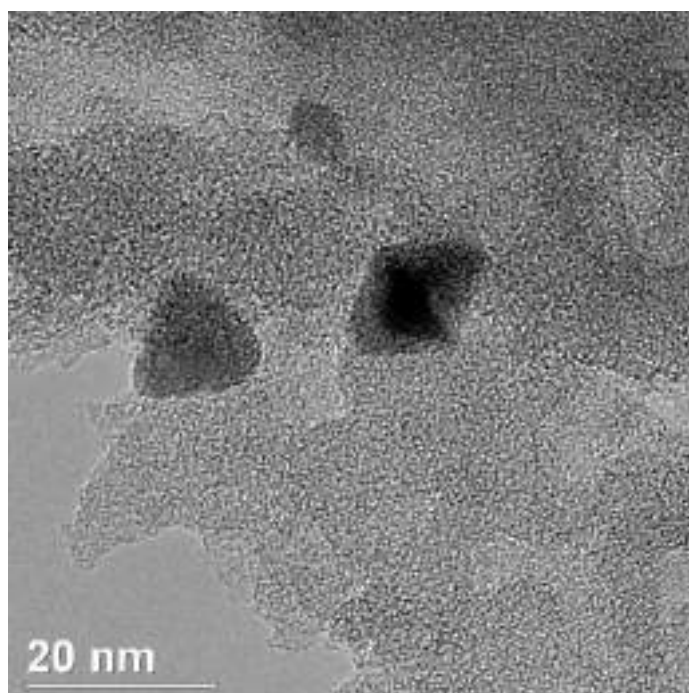


Рисунок 3.19 – Светлопольное ПЭМ изображение (масштаб 20 нм)
катализатора 1%-Pd/НФ120-R

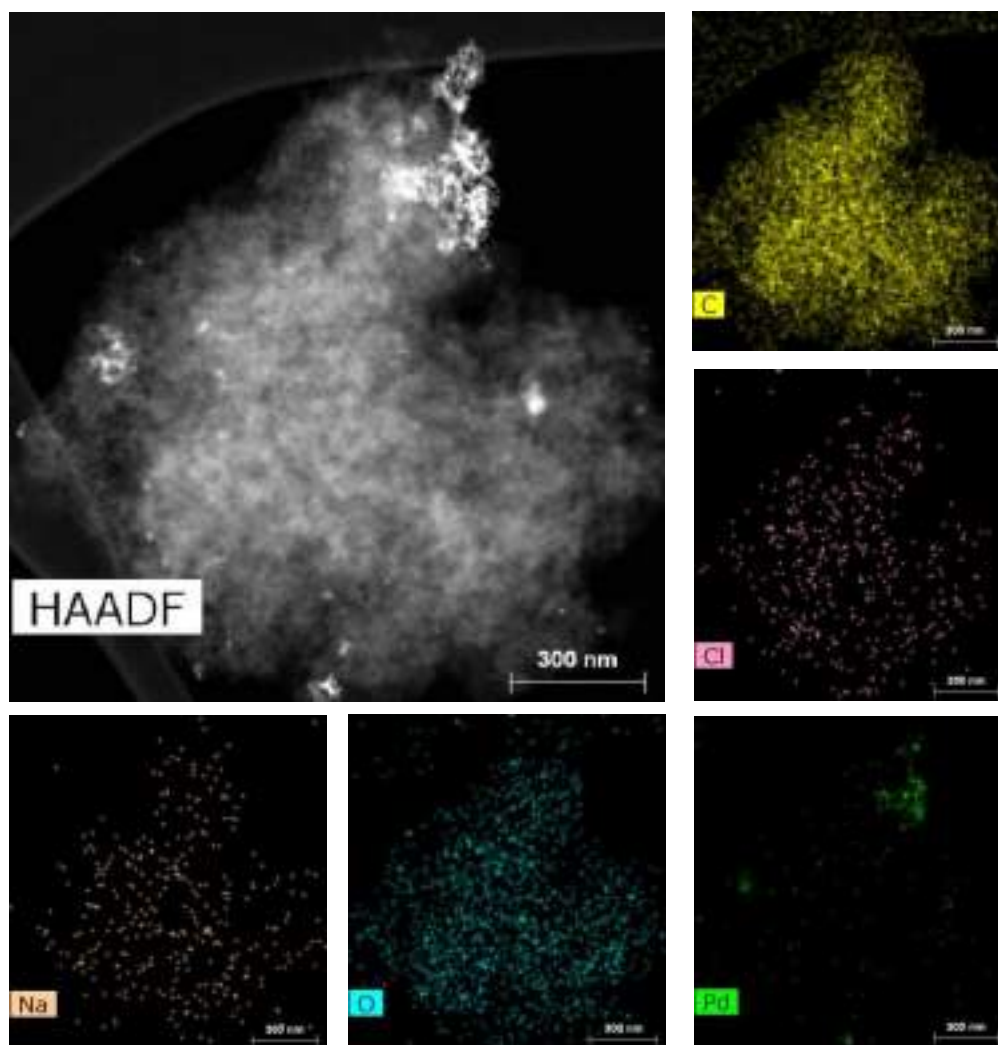


Рисунок 3.20 – Темнопольное ПРЭМ изображение (масштаб 300 нм) катализатора 1%-Pd/НФ60-R, а также его ЭДС картирование по С, Pd, Na, Cl и O

По сравнению с образцом Pd/НФ60-R в других исследованных полимерных матрицах распределение палладия произошло более равномерно (рисунок 3.21).

1%-Pd/НФ120-R, а также 1%-Pd/НЛ60-R характеризовались более равномерным распределением НЧ Pd⁰ 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 Pd⁰ наименьшего диаметра (3.0 ± 1.3 нм) с наиболее узким распределением по размерам были обнаружены в случае 1%-Pd/НФ120-R.

В случае 1%-Pd/SHФ120-R образовались НЧ Pd⁰ со средним диаметром 7.5 ± 3.3 нм и широким распределением по размерам.

После анализа данных была обнаружена корреляция между содержанием кислорода на поверхности исходных полимеров и средним диаметром НЧ Pd⁰, образующихся после восстановления борогидридом натрия (рисунок 3.22). Таким образом, чем больше кислорода в составе полимерной матрицы, тем меньше размер НЧ Pd⁰, образующихся в ходе восстановления каталитических систем.

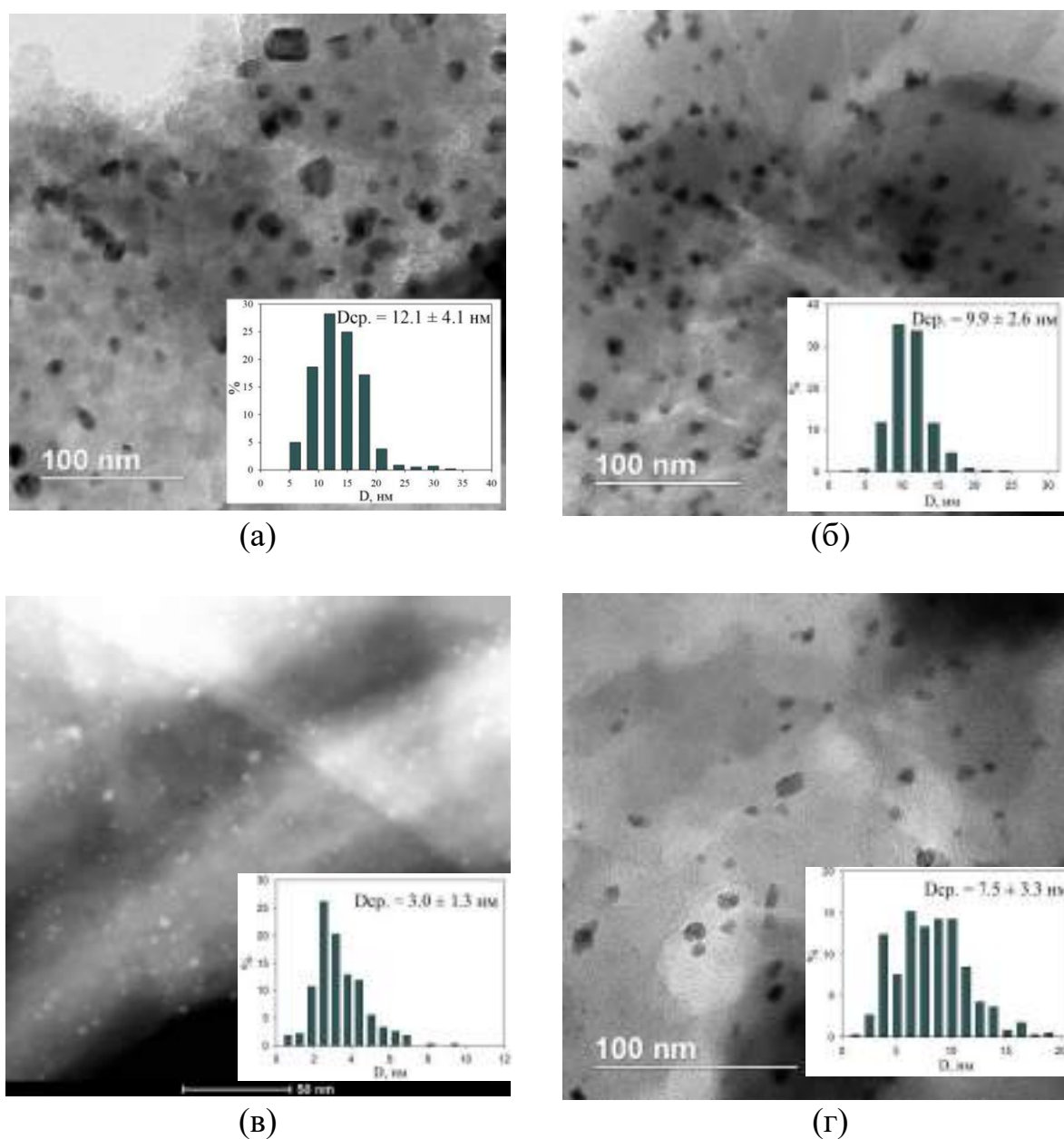


Рисунок 3.21 – Светлопольные ПЭМ изображения (масштаб 100 нм) образцов 1%-Pd/НФ120-R (а), 1%-Pd/НЛ60-R (б), 1%-Pd/SHФ120-R (г), а также темнопольное ПРЭМ изображение 1%-Pd/ННФ120-R (в) (масштаб 50 нм)

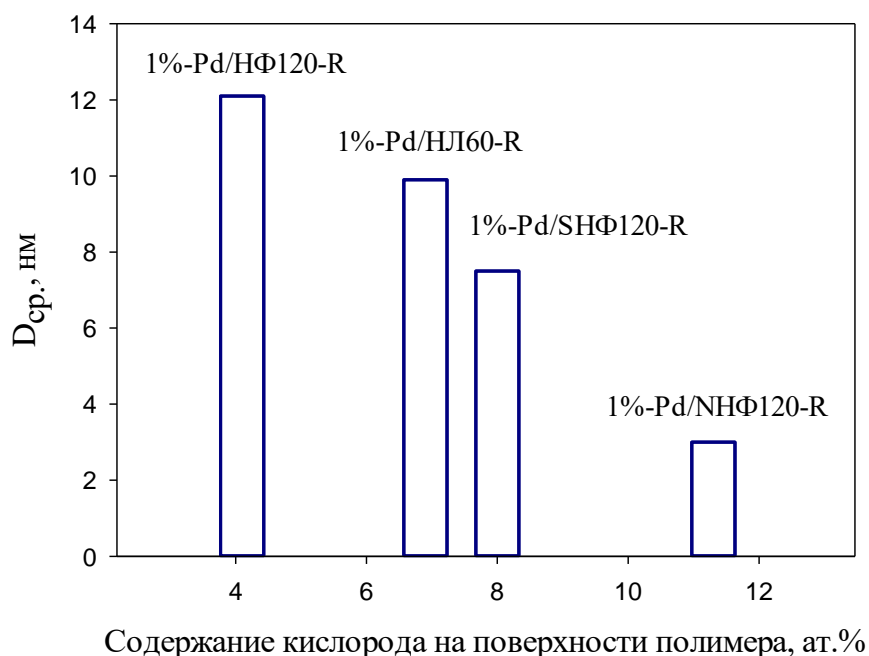


Рисунок 3.22 – Зависимость среднего диаметра НЧ Pd^0 в восстановленных катализаторах от содержания кислорода (по данным РФЭС) на поверхности синтезированных полимеров

3.4.3 Результаты исследования синтезированных катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Методом РФЭС было обнаружено, что после восстановления ацетат палладия переходит в форму Pd НЧ. Энергия связи Pd $3d_{5/2}$ на поверхности образцов 1%-Pd/SHФ120-R и 1%-Pd/ННФ120-R составила 335.8 эВ (соответствует Pd^0), а также 337.0-337.4 эВ (соответствует PdO). Примечательно, что после восстановления образца 1%-Pd/SHФ120-R состояние серы оставалось таким же, как на поверхности исходного полимера SHФ120 (энергия связи S $2p_{3/2}$ 168.5 эВ). В случае 1%-Pd/ННФ120-R были обнаружены два состояния азота с энергиями связи N 1s, равными 405.9 эВ (соответствует нитрогруппам) и 399.7 эВ (соответствует аминогруппам), что хорошо согласуется с данными полученными методом ИК-спектроскопии.

На поверхности образца каталитической системы 1%-Pd/НЛ160-R палладий был обнаружен в частично окисленной форме PdO/Pd (PdO_x , $x \geq 1$) с энергией связи Pd $3d_{5/2}$, равной 336.8 эВ, и PdO (энергия связи 337.4 эВ). В случае 1%-Pd/НФ120-R палладий

был обнаружен в форме PdO/Pd (энергия связи 336.2 эВ) и ацетата палладия (энергия связи 338.2 эВ). Значение энергии связи, равное 336.2 эВ, также может соответствовать небольшим кластерам палладия. Однако, данные электронной микроскопии показали образование довольно крупных НЧ Pd⁰, поэтому было сделано предположение, что поверхность этих НЧ была частично окислена. Энергия связи Pd 3d_{5/2} на поверхности 1%-Pd/НФ60-R составила 336.8 эВ, что можно отнести к частично окисленной поверхности PdO/Pd (PdO_x, x ≥ 1), и 339.2 эВ, что, вероятно, соответствовало более высоким степеням окисления палладия (PdO_x, x ≥ 2).

3.5 Результаты тестирования палладий содержащих каталитических систем

3.5.1 Результаты каталитического тестирования в реакции Сузуки

В ходе выполнения диссертационной работы было проведено тестирование всех полученных образцов каталитических систем в реакции кросс-сочетания 4-BrAn и ФБК, результаты которого представлены в таблице 3.7.

Было выяснено, что в невосстановленные катализаторы, содержащие ацетат палладия, более активны по сравнению с восстановленными каталитическими системами. Значения конверсии 4-BrAn достигают в большинстве случаев значений более 90%, с высокой селективностью по целевому продукту 4-МБФ.

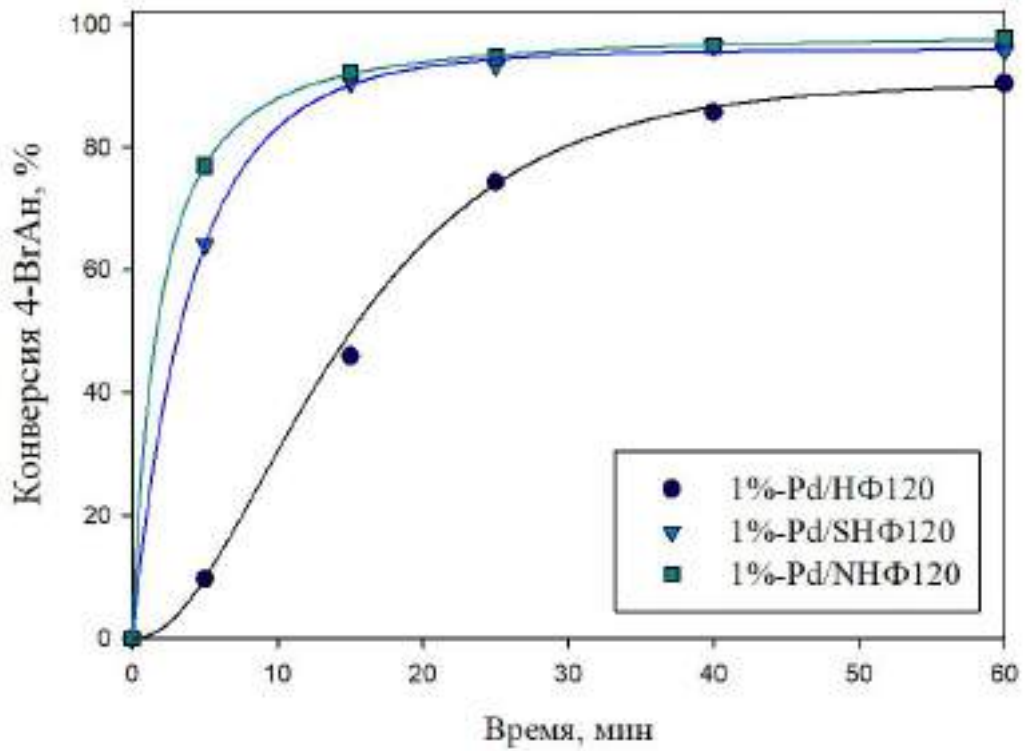
Катализаторы на основе полимеров, синтезированных с применением гетероциклических мономеров и их смеси с фенантроном, показали хорошие результаты как в случае исходных, так и в случае восстановленных образцов каталитических систем, позволяя достичь практически во всех случаях конверсии 4-BrAn более 90% с высокой селективностью за 60 мин реакции.

Катализаторы, синтезированные с применением полимеров на основе гетероциклических мономеров – индола и карбазола показали хорошую активность, позволяя достичь конверсии 4-BrAn более 90% в присутствии восстановленных систем, а в присутствии невосстановленных близкой к 100%. с высокой долей выхода 4-МБФ за 60 мин реакции. Однако было обнаружено, что полимеры ИНД и КРБ не стабильны в щелочной среде, поэтому катализаторы на их основе могут быть эффективно использованы только в рамках одного цикла.

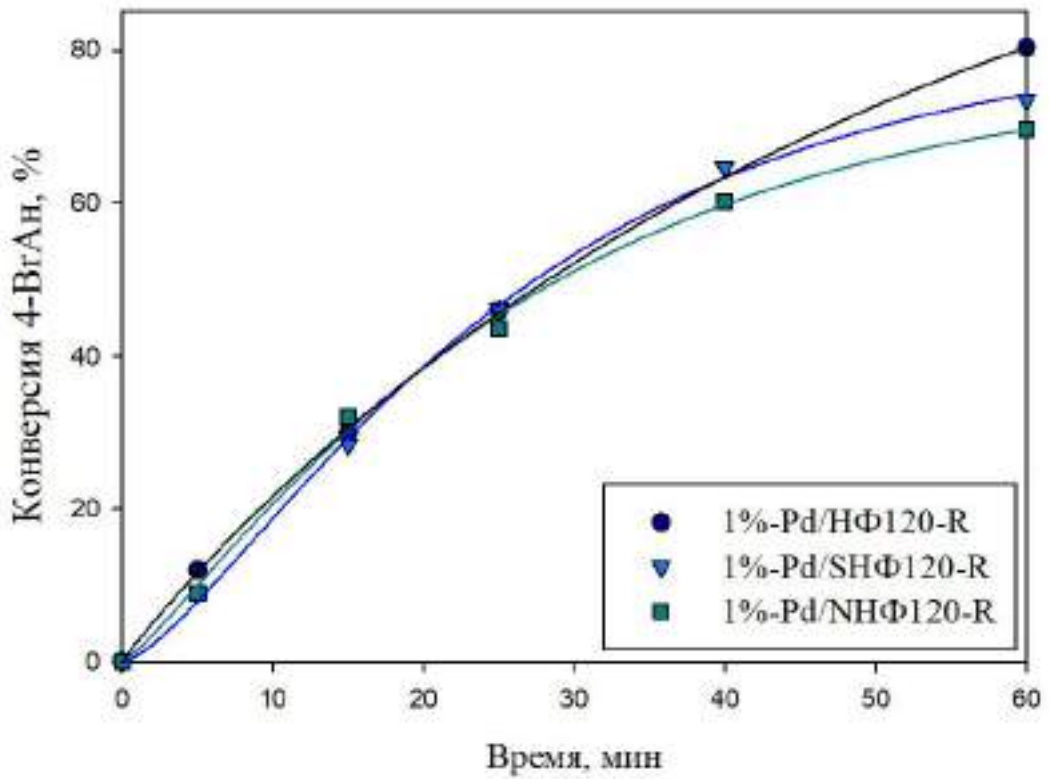
Таблица 3.7 – Результаты тестирования катализаторов в кросс-сочетании Сузуки

Катализатор	X _{4-BrAn} , %	S _{4-МБФ} , %	R, МОЛЬ _{4-BrAn} /(МОЛЬ _{Pd} ·МИН)
<i>исходные образцы</i>			
1%-Pd/НЛ60	92	96	41
1%-Pd/НФ60	96	90	89
1%-Pd/НФ120	90	96	15
1%-Pd/SHФ120	96	96	64
1%-Pd/ННФ120	98	96	77
1%-Pd/ФНН	63	97	23
1%-Pd/ИНД	> 99	92	56
1%-Pd/КРБ	> 99	94	92
1%-Pd/НЛ+ФНН	93	94	80
1%-Pd/ИНД+ФНН	93	94	80
1%-Pd/КРБ+ФНН	97	93	47
<i>образцы, восстановленные водородом</i>			
1%-Pd/НЛ60-R	93	97	31
1%-Pd/НФ60-R	74	97	9
1%-Pd/НФ120-R	81	98	13
1%-Pd/SHФ120-R	73	97	10
1%-Pd/ННФ120-R	70	97	11
1%-Pd/ФНН-R	33	97	14
1%-Pd/ИНД-R	94	93	27
1%-Pd/КРБ-R	93	94	19
1%-Pd/НЛ+ФНН-R	98	98	31
1%-Pd/ИНД+ФНН-R	83	96	17
1%-Pd/КРБ+ФНН-R	85	95	33
Условия: растворитель - этанол/вода (5:1), воздух, 900 об./мин, 60°C, 0.2 мольн.% Pd, 2 ммоль NaOH, 1 ммоль 4-BrAn, 1.5 ммоль ФБК, время реакции 60 мин			

На рисунках 3.23 – 3.26 представлены кинетические кривые полученные в ходе тестирования образцов катализаторов.

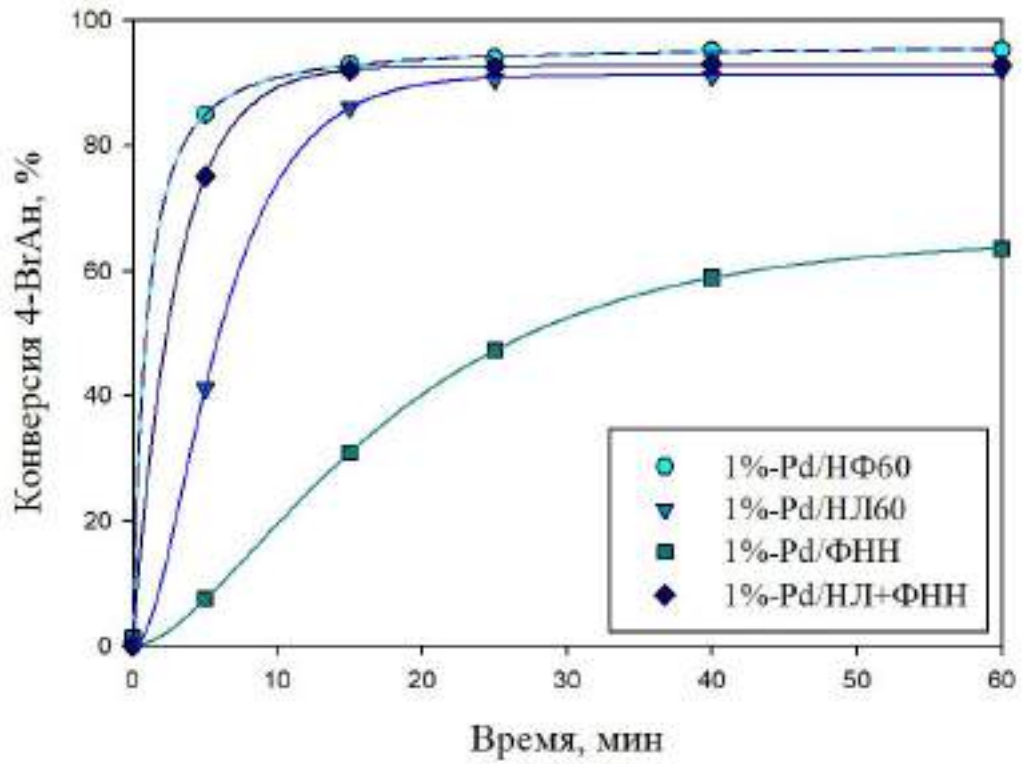


а)

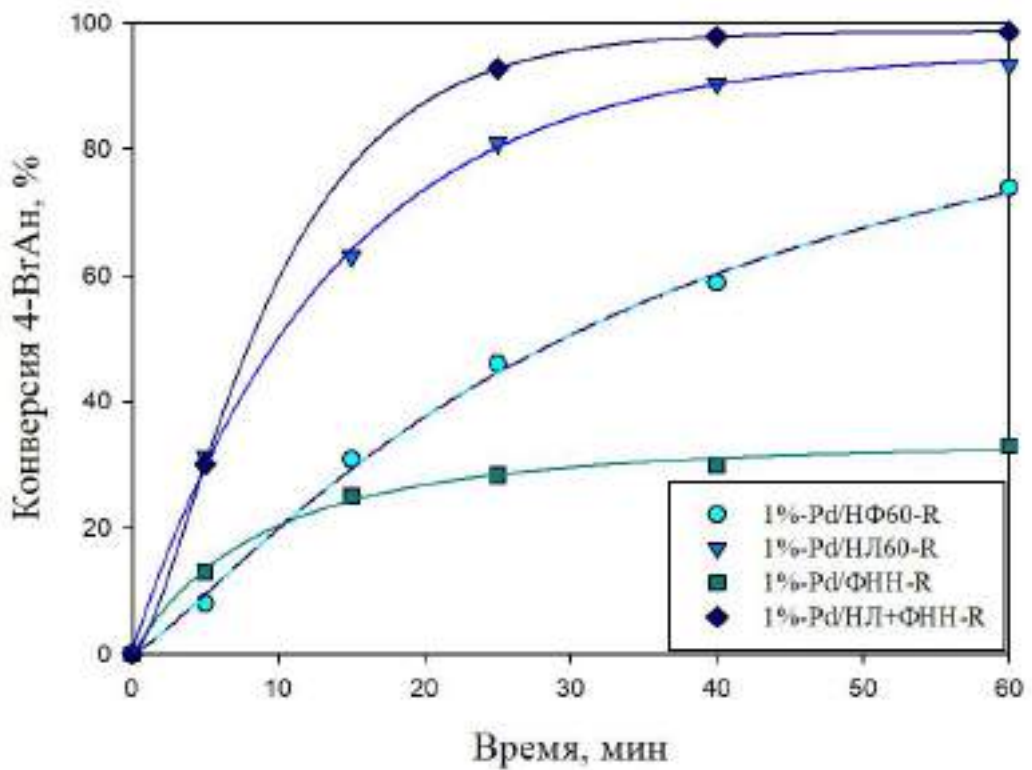


б)

Рисунок 3.23 – Зависимость конверсии 4-BrAn от времени в присутствии исходных и восстановленных каталитических систем на основе нафталина



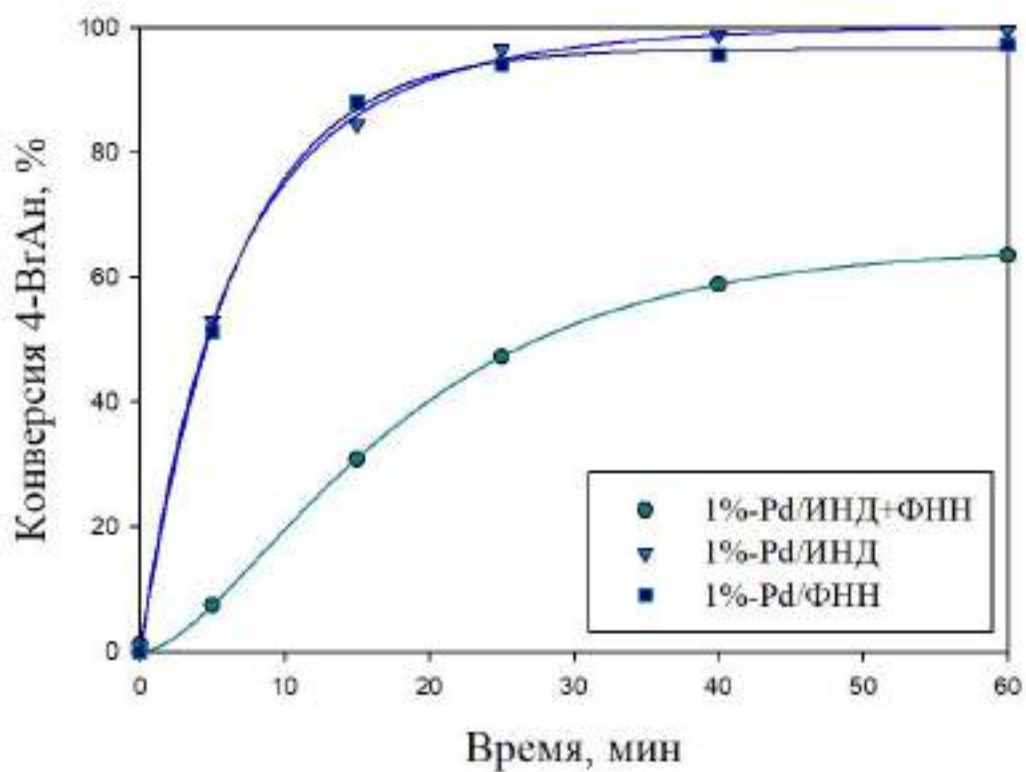
а)



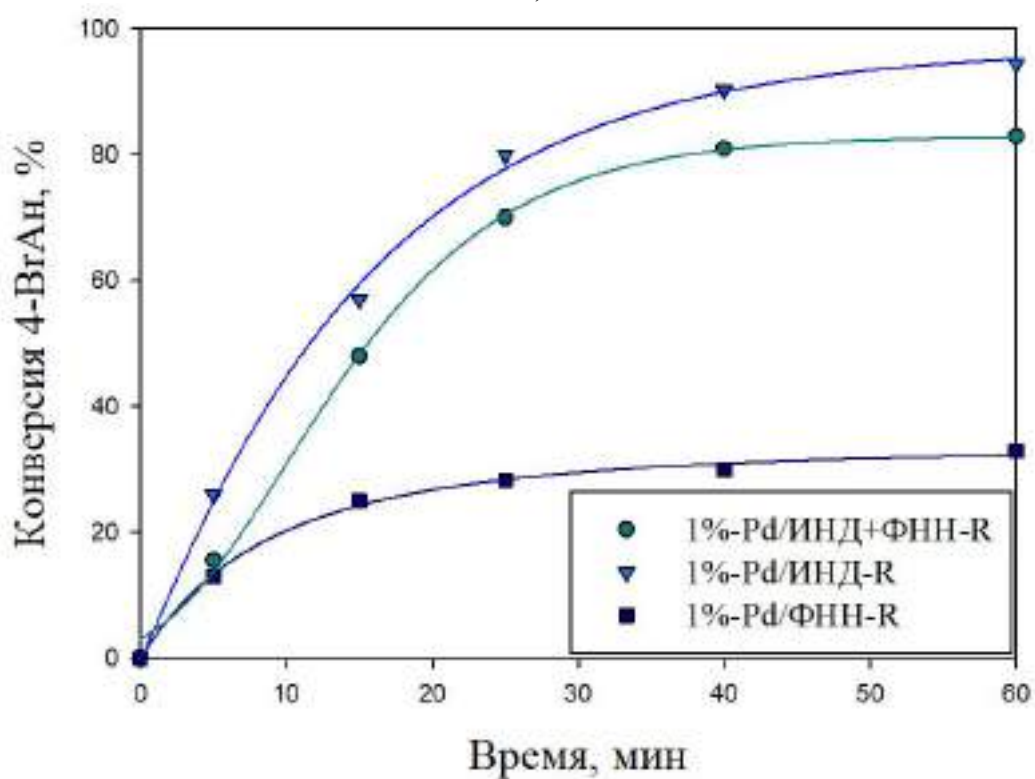
б)

Рисунок 3.24 – Зависимость конверсии 4-BrAn от времени в присутствии исходных и восстановленных каталитических систем на основе полимеров

НФ60, НЛ60, ФНН, НЛ+ФНН

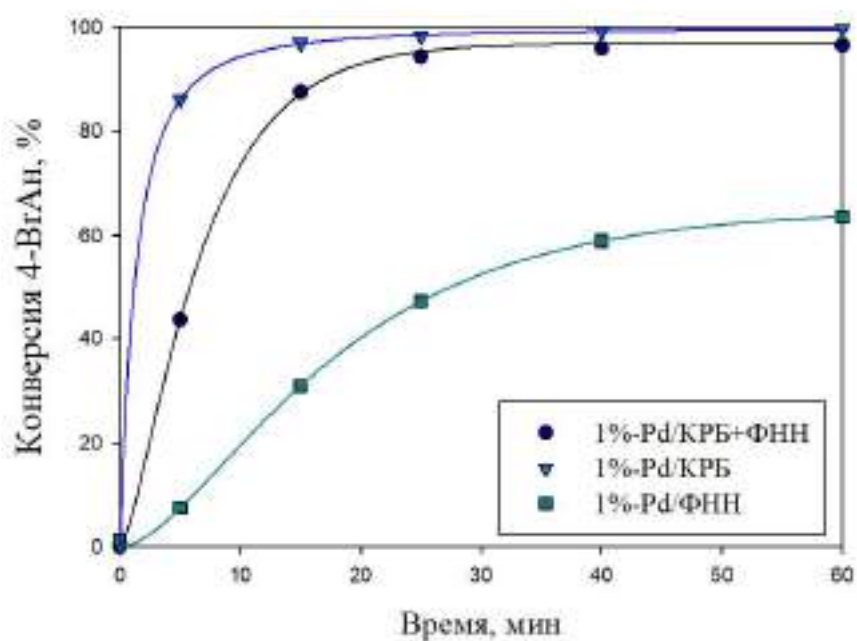


а)

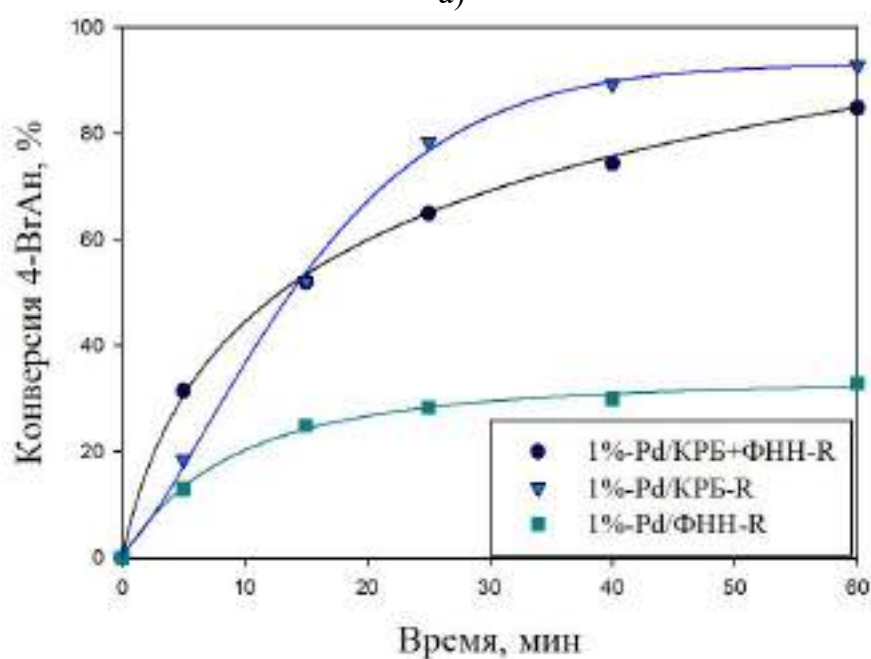


б)

Рисунок 3.25 – Зависимость конверсии 4-BrAn от времени в присутствии исходных и восстановленных каталитических систем на основе полимеров ИНД, ФНН, ИНД +ФНН



а)



б)

Рисунок 3.26 – Зависимость конверсии 4-ВгАн от времени в присутствии исходных и восстановленных каталитических систем, полученных с применением полимеров КРБ, ФНН, КРБ + ФНН.

На рисунках 3.27 и 3.28 приведены графики зависимости концентрации 4-МБФ от разницы концентраций 4-ВгАн, из которых видно, что накопление продукта реакции происходит пропорционально количеству прореагировавшего субстрата. Таким образом, 4-ВгАн расходуется только в целевой реакции.

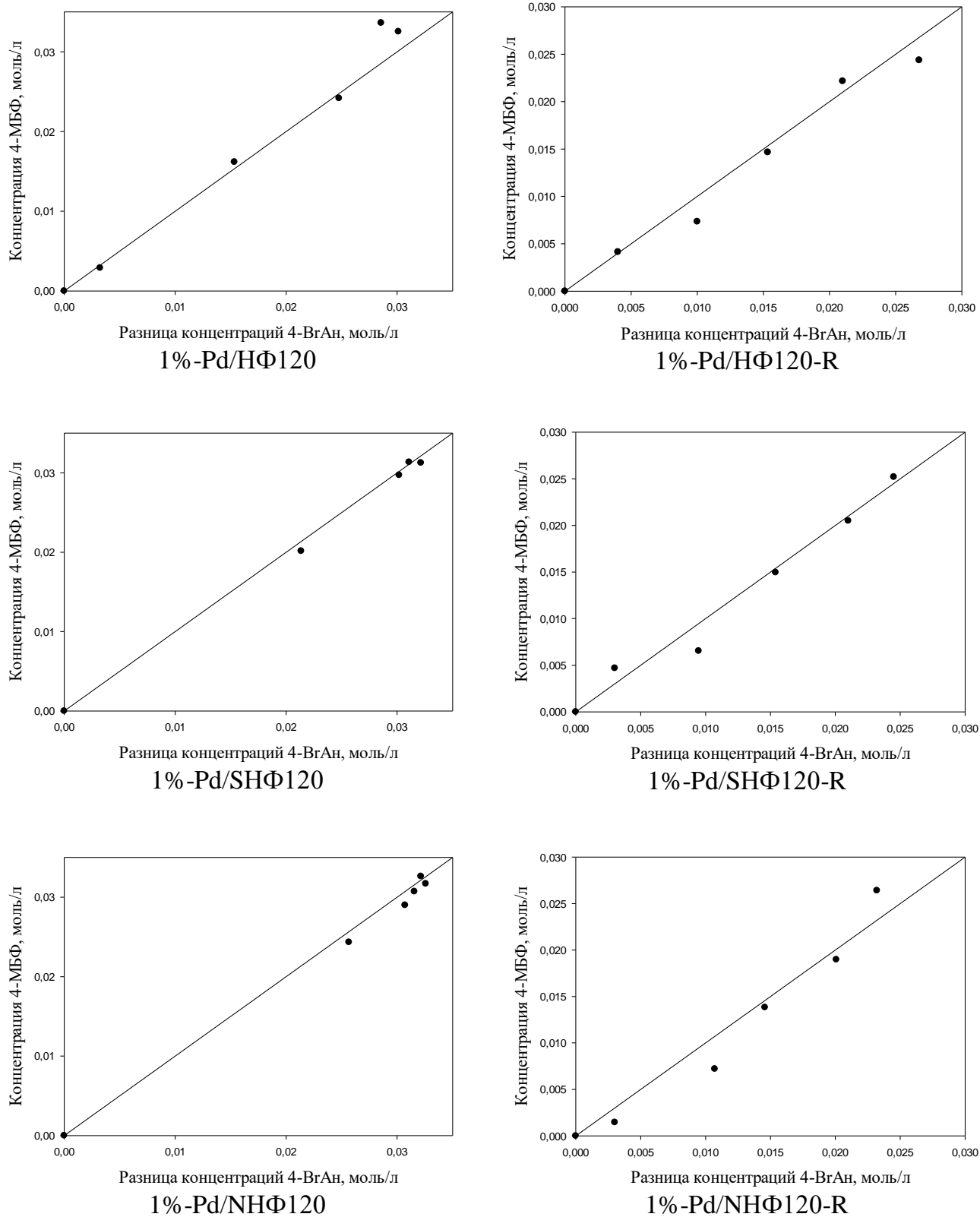


Рисунок 3.27 – Зависимость накопления 4-МБФ от количества потраченного 4-BrAn в исходных и восстановленных каталитических систем, синтезированных с применением полимеров НФ120, SHФ120, ННФ120

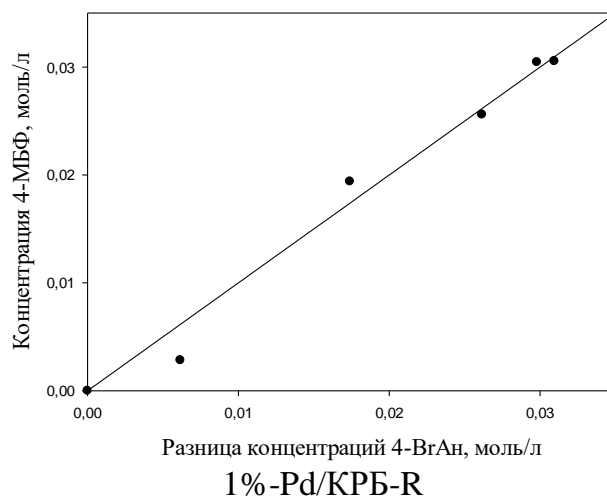
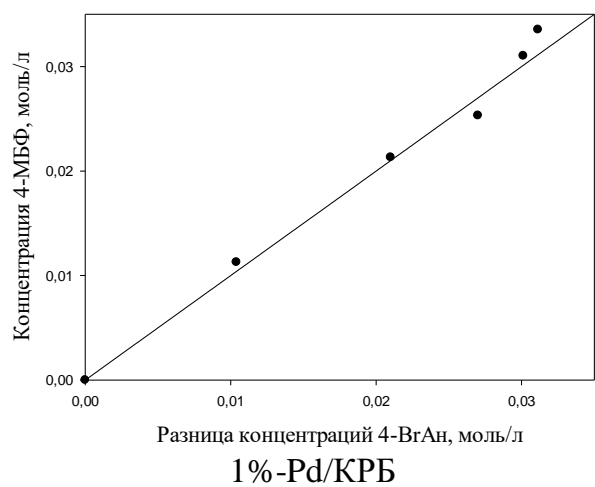
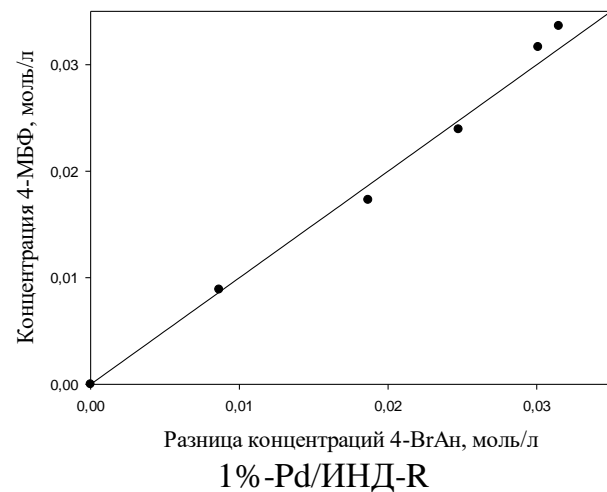
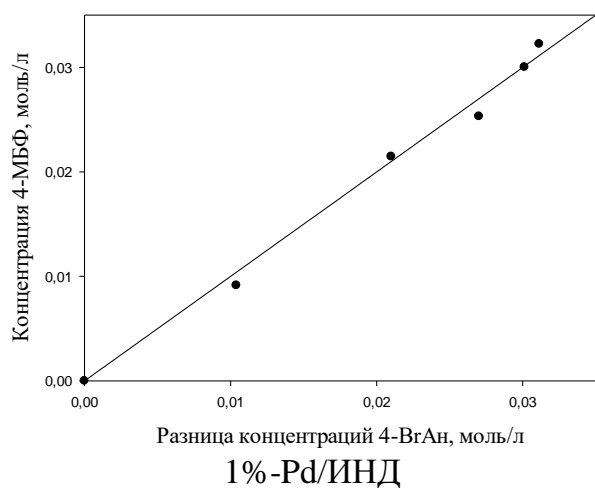
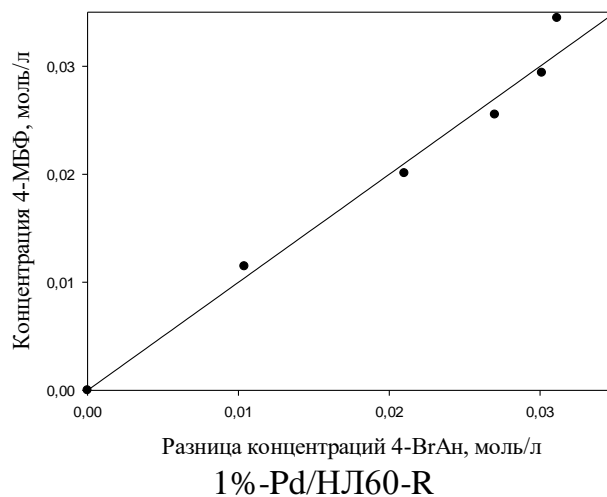
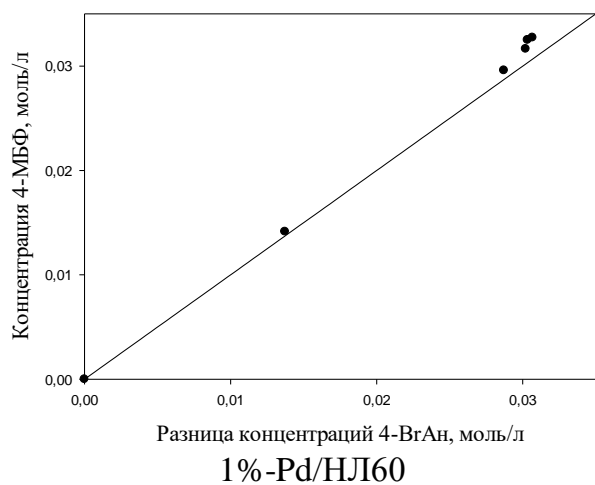


Рисунок 3.28 – Зависимость накопления 4-МБФ от количества потраченного 4-BrAn в присутствии как исходных, так и восстановленных каталитических систем, синтезированных с применением полимеров НЛ, ИНД, КРБ

Для полимеров ИНД и КРБ дополнительно было проведено исследование методами ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота с целью сравнения характеристик исходного полимера и полимера, прошедшего обработку растворами 2 ммоль NaOH или Na₂CO₃ в 30 мл смеси этанола и воды при 60°C и скорости перемешивания 900 об./мин.

Исследование исходных полимеров и аналогичных полимеров, прошедших процедуру обработки в щелочной среде методом ИК спектроскопии не показало особых различий между образцами (рисунок 3.29).

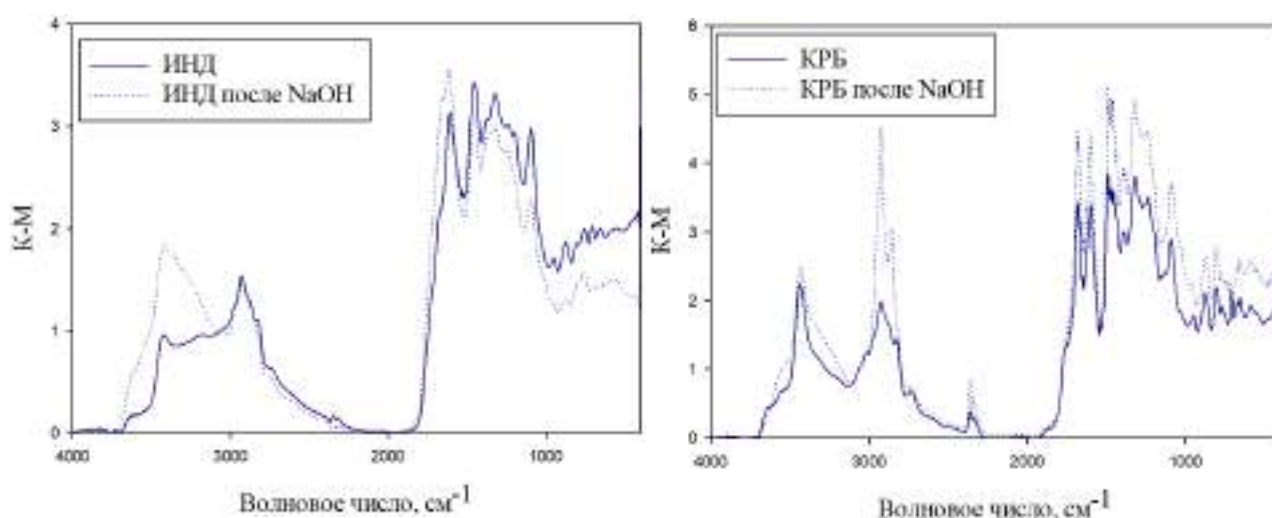


Рисунок 3.29 – Сравнение нормализованных ИК спектров исходных полимеров и аналогичных полимеров, прошедших процедуру обработки в щелочной среде

Однако по данным, полученным методом низкотемпературной адсорбции азота, представленными в таблице 3.8, видно, что УПП для образца на основе индола после обработки NaOH снизилась с 601 м²/г до 32 м²/г, а после обработки Na₂CO₃ до 388 м²/г. В случае образца на основе карбазола УПП снизилась с 754 м²/г до 127 м²/г.

Для подтверждения стабильности других образцов в условиях проведения реакции, была проведена обработка полимера НФ120, после которой его характеристики практически сохранились.

Таблица 3.8 – Данные низкотемпературной адсорбции азота для исходных ароматических полимеров на основе гетероциклических мономеров, а также полимеров, прошедших процедуру обработки в щелочной среде

Полимер	Удельная площадь поверхности (УПП), м ² /г		Удельный объем микропор, см ³ /г
	Модель БЭТ	Модель t-график	
ИНД	<i>исходный образец</i>		
	601	134 ¹ ; 467 ²	0.214
	<i>после обработки NaOH</i>		
	32	61 ¹ ; 0 ²	0
	<i>после обработки Na₂CO₃</i>		
	388	141 ¹ ; 247 ²	0.104
КРБ	<i>исходный образец</i>		
	754	265 ¹ ; 508 ²	0.227
	<i>после обработки NaOH</i>		
	127	121 ¹ ; 6 ²	0
НФ120	<i>исходный образец</i>		
	757	253 ¹ ; 524 ²	0.234
	<i>после обработки NaOH</i>		
	651	216 ¹ ; 431 ²	0.190
¹ Внешняя УПП; ² УПП микропор			

Таким образом, методика синтеза полимеров, содержащих в своем составе гетероциклические структуры, нуждается в усовершенствовании. Также было показано, что замена NaOH на более мягкое основание, например, Na₂CO₃ позволяет уменьшить степень разрушения полимерной матрицы.

3.5.1.1 Исследование стабильности каталитических систем

В процессах кросс-сочетания важным является вопрос о стабильности каталитических систем. По итогам предварительного тестирования (таблица 3.7) в реакции Сузуки для исследования стабильности были выбраны следующие образцы каталитических систем: 1%-Pd/НЛ60, 1%-Pd/SHФ120 и 1%-Pd/ННФ120, как исходные, так и восстановленные.

В ходе исследования выяснилось, что каталитические образцы после одного цикла теряют значительную часть своей активности, что может быть связано как с вымыванием Pd и его дезактивацией из-за формирования агломератов НЧ, так и с адсорбцией продуктов на катализаторе (таблица 3.9). Для выяснения причины потери каталитической активности проводилось исследование методами ПЭМ, а также горячей фильтрации.

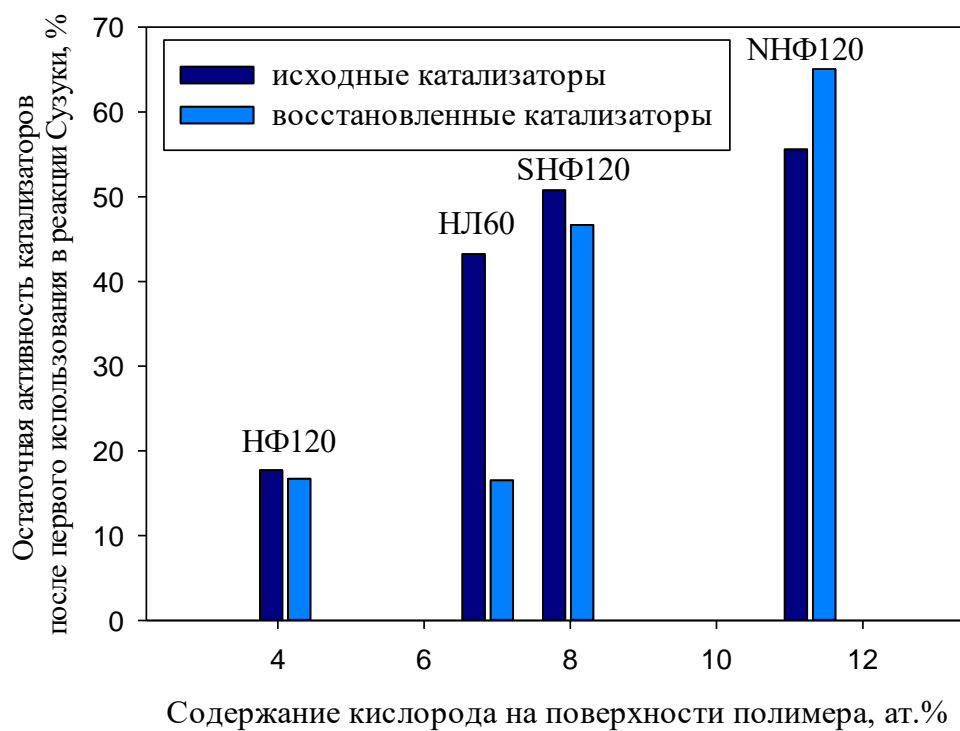
Таблица 3.9 – Результаты исследования стабильности каталитических систем

Катализатор	1 цикл		2 цикл	
	X _{4-BrAn} , %	S _{4-МБФ} , %	X _{4-BrAn} , %	S _{4-МБФ} , %
Pd/НЛ60	92	96	40	98
Pd/НЛ60-R	94	98	9	94
Pd/ННФ120	98	96	26	98
Pd/ННФ120-R	70	97	45	76
Pd/SHФ120	96	96	10	98
Pd/SHФ120-R	73	97	34	95

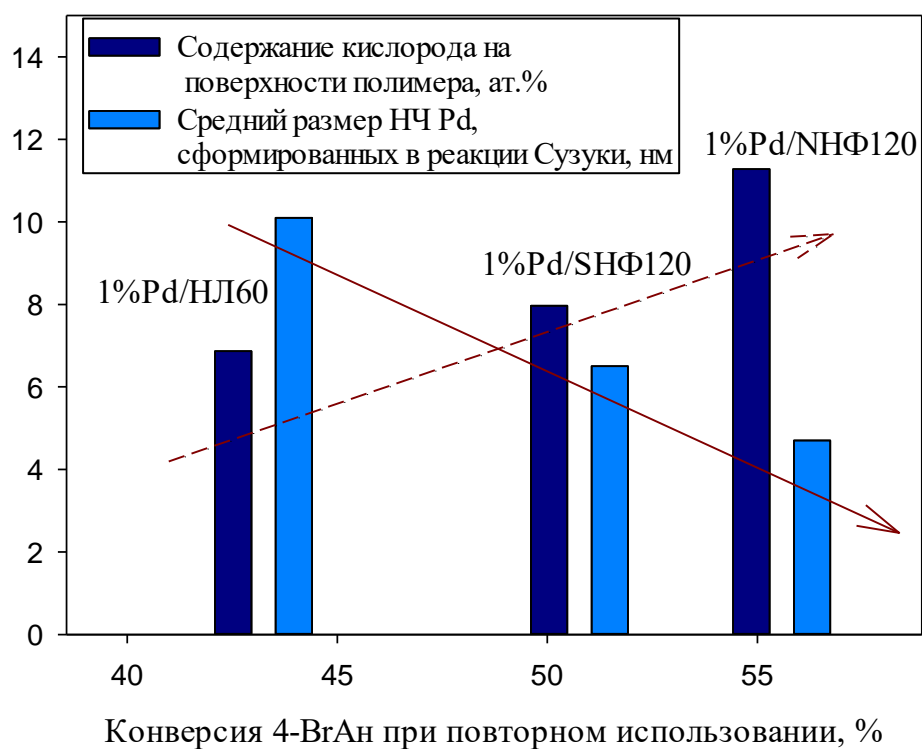
Также было обнаружено (рисунок 3.30), что с увеличением содержания кислорода в полимере и с уменьшением среднего диаметра НЧ Pd⁰ стабильность катализаторов при повторном использовании возрастает.

Исследование катализаторов методом ПЭМ показало, что в случае невозстановленных образцов, взятых после повторного использования в реакции Сузуки, образуется множество НЧ Pd⁰, средний диаметр которых обратно пропорционален содержанию кислорода в полимере (рисунок 3.31). При этом размеры НЧ Pd⁰ коррелировали с остаточной активностью катализаторов.

В случае восстановленных образцов средний диаметр НЧ Pd⁰ снижался после второго и третьего использования (рисунок 3.32). Частичное растворение и осаждение НЧ Pd⁰ характерны для процессов кросс-сочетания. Интересно отметить, что в случае образца 1%-Pd/ННФ120-R, позволившего в третьем цикле достичь конверсии 4-BrAn порядка 50%, распределение НЧ Pd⁰ по размерам было нарушено и, наряду с частицами на пределе обнаружения ПЭМ, присутствовали агрегаты Pd (рисунок 3.31в).



(a)



(б)

Рисунок 3.30 – Зависимость остаточной активности катализаторов (а), а также среднего диаметра НЧ Pd⁰, сформированных после повторного использования в реакции Сузуки (б), от содержания кислорода на поверхности полимеров

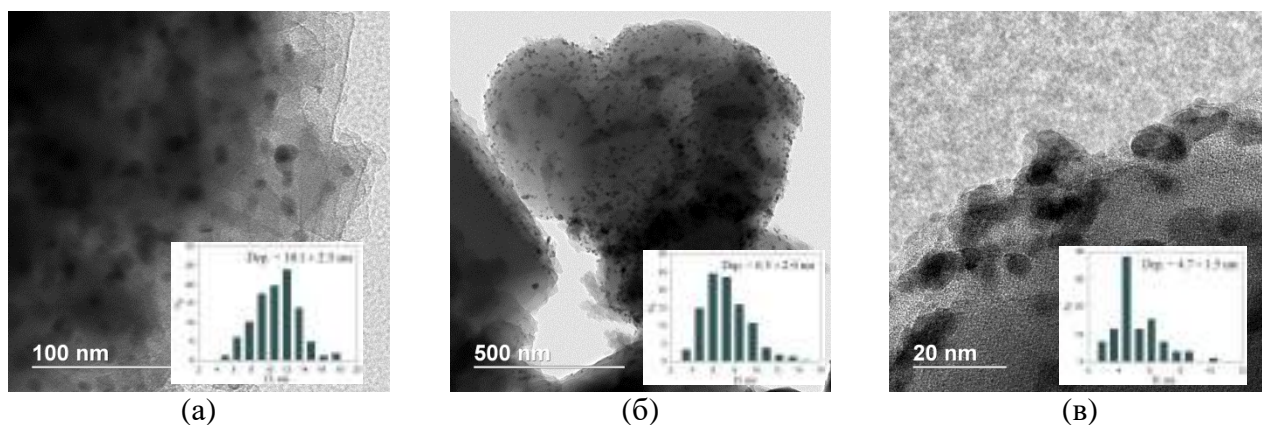


Рисунок 3.31 – Светлопольные ПЭМ изображения образцов 1%-Pd/НЛ60 (а), 1%-Pd/SHФ120 (б) и 1%-Pd/ННФ120 (в), взятых после повторного использования в реакции кросс-сочетания Сузуки

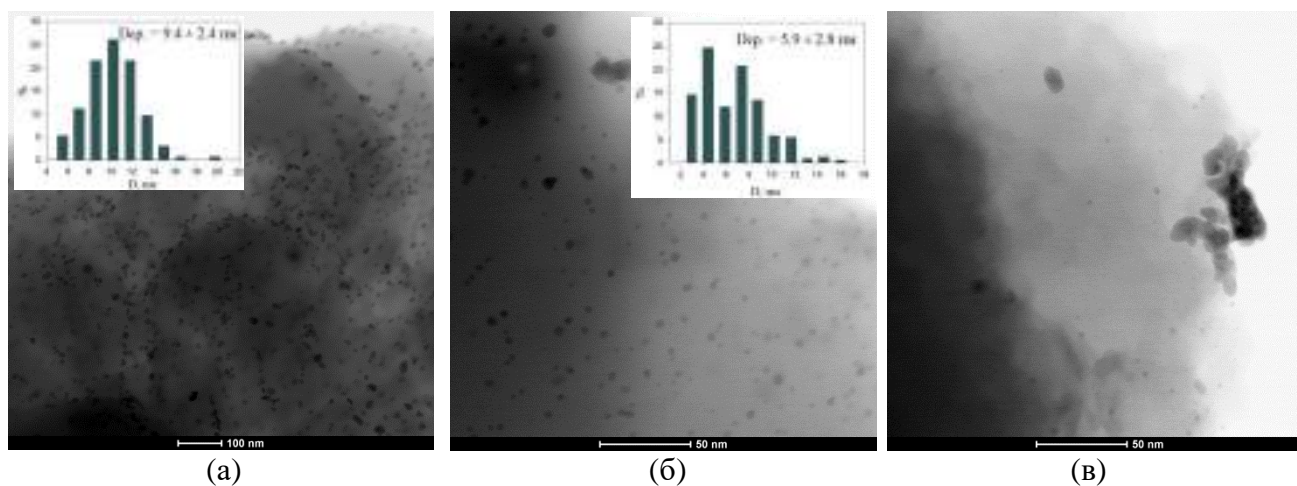


Рисунок 3.32 – Светлопольные ПЭМ изображения образцов: 1%-Pd/НЛ60-R (а) (масштаб 100 нм), взятого после повторного использования, а также 1%-Pd/SHФ120-R (б) и 1%-Pd/ННФ120-R (в) (масштаб 50 нм), взятых после третьего использования в реакции кросс-сочетания Сузуки

Во многих случаях на поверхности отработанных катализаторов обнаруживался натрий. Адсорбция неорганических соединений может служить причиной дезактивации катализаторов. Также нельзя исключить вымывание Pd. На примере 1%-Pd/ННФ120-R был проведен тест горячей фильтрации (рисунок 3.33). Обнаружено, что конверсия 4-BrAn в фильтрате возрастает с 7% до 14.4%, что говорит о частичном вымывании Pd.

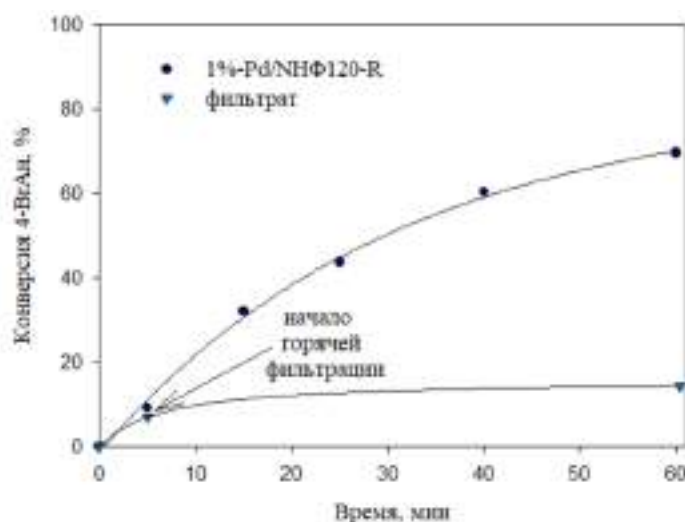


Рисунок 3.33 – Тест горячей фильтрации для 1%-Pd/NHФ120-R

К третьему циклу каталитические системы не сохранили свою активность, что может быть связано как с вымыванием палладия, так и с адсорбцией продуктов реакции полимерной матрицей. Причины низкой стабильности каталитических систем будут исследованы, чтобы внести изменения в состав полимеров и соответственно каталитических систем для улучшения их свойств.

3.5.1.2 Исследование влияния скорости перемешивания на протекание реакции

Для установления границ внешнедиффузионной области было исследовано влияние скорости перемешивания в диапазоне 300-1200 об./мин на протекание кросс-сочетания 4-BrAn и ФБК в присутствии восстановленной каталитической системы 1%-Pd/SHФ-R.

Тестирование проводилось в следующих условиях: количество 4-BrAn 1 ммоль, количество ФБК 1.5 ммоль, NaOH 2 ммоль, масса катализатора 20 мг, 30 мл растворителя (этанол и вода в объемном соотношении 5:1), температура 60°C, атмосфера – воздух.

На рисунке 3.34 приведен график зависимости активности от интенсивности перемешивания, из которого видно, что с увеличением скорости перемешивания от 300 до 800 об./мин приводит к повышению активности катализатора, а в диапазоне от 900-1200 об./мин скорость реакции перестает зависеть от скорости перемешивания.

Таким образом, проведение реакций при скорости перемешивания выше 900 об./мин позволяет устранить внешнедиффузионные ограничения.

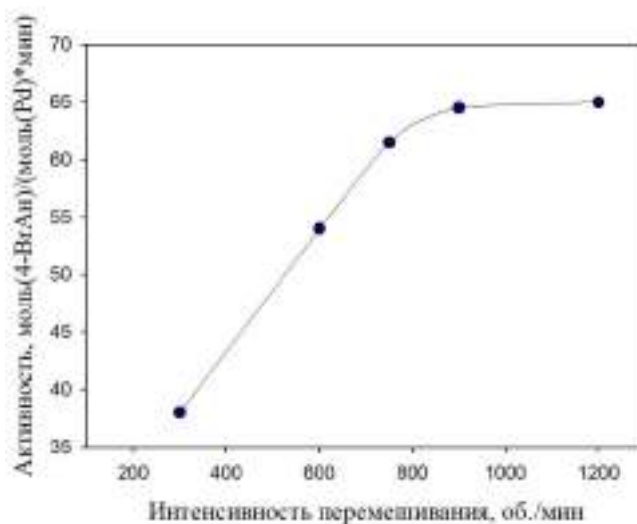


Рисунок 3.34 – Зависимость активности 1%-Pd/SHФ-R от интенсивности перемешивания

Так как все полимеры были тонкодисперсными и хорошо смачивались выбранными растворителями, внутридиффузионные ограничения, вероятно, отсутствовали. На рисунке 3.35 представлена микрофотография полимера SHФ120, средний размер гранул полимера 10.8 ± 8.1 мкм.

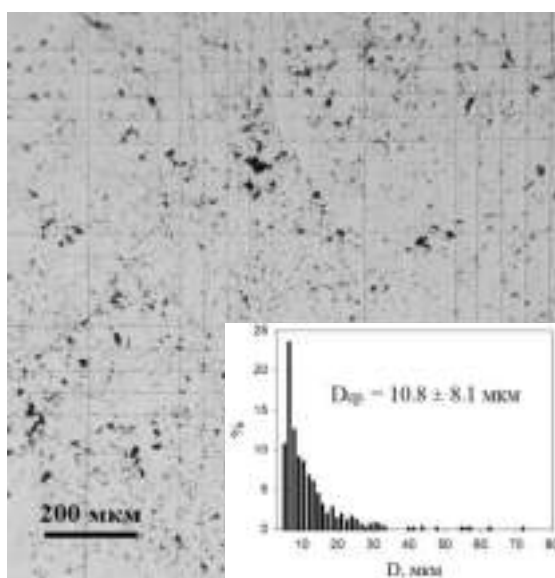


Рисунок 3.35 – Микрофотография гранул полимера SHФ120

3.5.1.3 Исследование влияния температуры на протекание реакции

Исследование влияния температуры в диапазоне от 40 до 60°C на протекание реакции Сузуки проводилось в следующих условиях: количество 4-BrAn 1 ммоль, количество ФБК 1.5 ммоль, NaOH 2 ммоль, масса 1%-Pd/SHФ120 или 1%-Pd/SHФ120-R 20 мг, 30 мл растворителя (этанол и вода в объемном соотношении 5:1), скорость перемешивания 900 об./мин атмосфера – воздух.

При повышении температуры скорость реакции в присутствии, как исходного катализатора, так и восстановленного возрастает пропорционально, что сделало возможным примерную оценку значения кажущейся энергии активации ($E_{a, каж}$), которое составило 74 ± 5 кДж/моль и 45 ± 5 кДж/моль соответственно (рисунок 3.36).

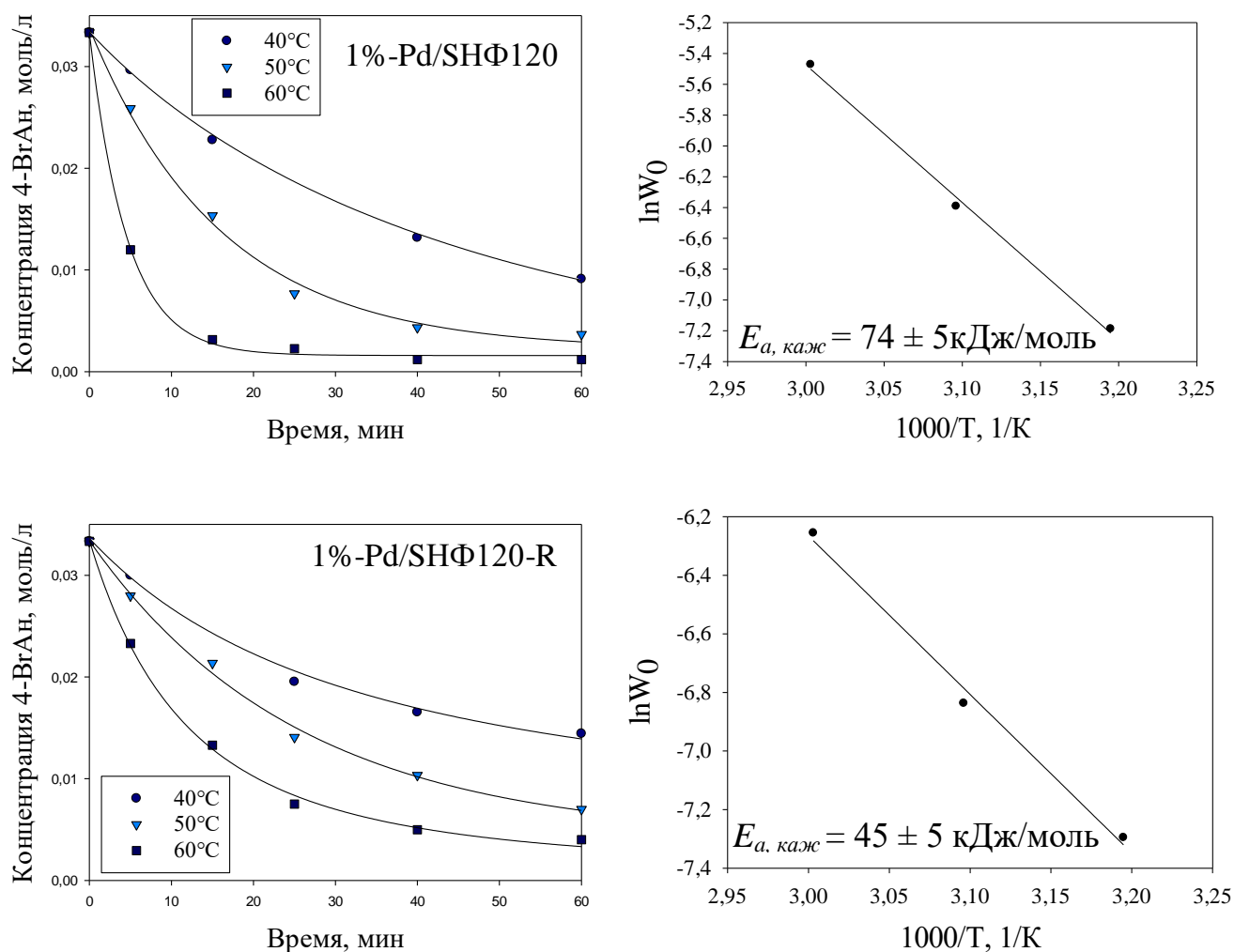


Рисунок 3.36 – Зависимости концентрации 4-BrAn от времени при варьировании температуры и кажущаяся энергия активации

При расчете кажущейся энергии активации W_0 вычисляли как тангенс угла наклона начального линейного участка на кинетических кривых зависимости концентрации 4-BrAn от времени.

Полученные значения $E_{a, каж}$ согласуются с данными, наблюдаемыми ранее для монометаллических палладиевых катализаторов, нанесенных на сверхсшитый полистирол [142], а также с данными, описанными другими исследовательскими группами. Например, в работе [148] для НЧ Pd⁰, нанесенных на цеолиты, были получены значения кажущейся энергии активации порядка 41-56 кДж/моль. Для хлорида палладия (II), нанесенного на гидротальцит, кажущаяся энергия активации в реакции кросс-сочетания бромбензола и фенилбороновой кислоты составила 47 кДж/моль [149]. В работе S.M. Humphrey с соавторами для карбенового комплекса Pd^{II} была получена кажущаяся энергия активации 100 кДж/моль, а для Pd/C 111-116 кДж/моль [150]. В работе [151] было исследовано протекание кросс-сочетания Сузуки между 3-йодтолуолом и фенилбороновой кислотой в присутствии биметаллической каталитической системы, представляющей собой Au-Pd НЧ, нанесенные на ZrO₂. Было показано, что при проведении реакции в темноте кажущаяся энергия активации составляет 49.2 кДж/моль, тогда как при облучении видимым светом – 33.7 кДж/моль. Поскольку поглощение фотокатализатором видимого света может способствовать снижению значения энергии активации, фотокаталитический процесс имеет меньшую энергию активации по сравнению с соответствующей реакцией, протекающей при нагревании.

Повышение температуры приводит к повышению доли продукта кросс-сочетания – 4-МБФ в смеси с продуктом гомосочетания фенилбороновой кислоты – БФ (рисунок 3.37а и 3.37б). При этом данный эффект в большей степени проявляется в случае невосстановленного образца 1%-Pd/SHФ120, содержащего в начальный момент времени Pd^{II}, по сравнению с образцом 1%-Pd/SHФ120-R, содержащим НЧ Pd⁰. Известно [152-154], что накоплению продукта гомосочетания арилбороновой кислоты способствует присутствие кислорода и воды в системе, которые участвуют в образовании оксидов [153] и пероксокомплексов [152] палладия, а также в активации арилбороновой кислоты – образовании пероксидов [154], которые в щелочной среде могут разрушаться до фенолов [155], обнаруживаемых на хроматограммах катализата. Ранее [87] нами было показано, что замена воздуха на азот помогает снизить содержание БФ в катализате, в

результате чего «селективность» по 4-МБФ возрастает с примерно 96% до > 98% при 94% конверсии 4-ВгАн. В рамках данной работы все реакции проводились на воздухе в смеси этанол-вода (5:1), таким образом, можно предположить, что повышенное накопление БФ в катализате в случае исходного образца 1%-Pd/SHФ120 обусловлено наличием в его составе Pd^{II}, при этом с ростом температуры возможно возрастание скорости осаждения палладия с формированием НЧ Pd⁰.

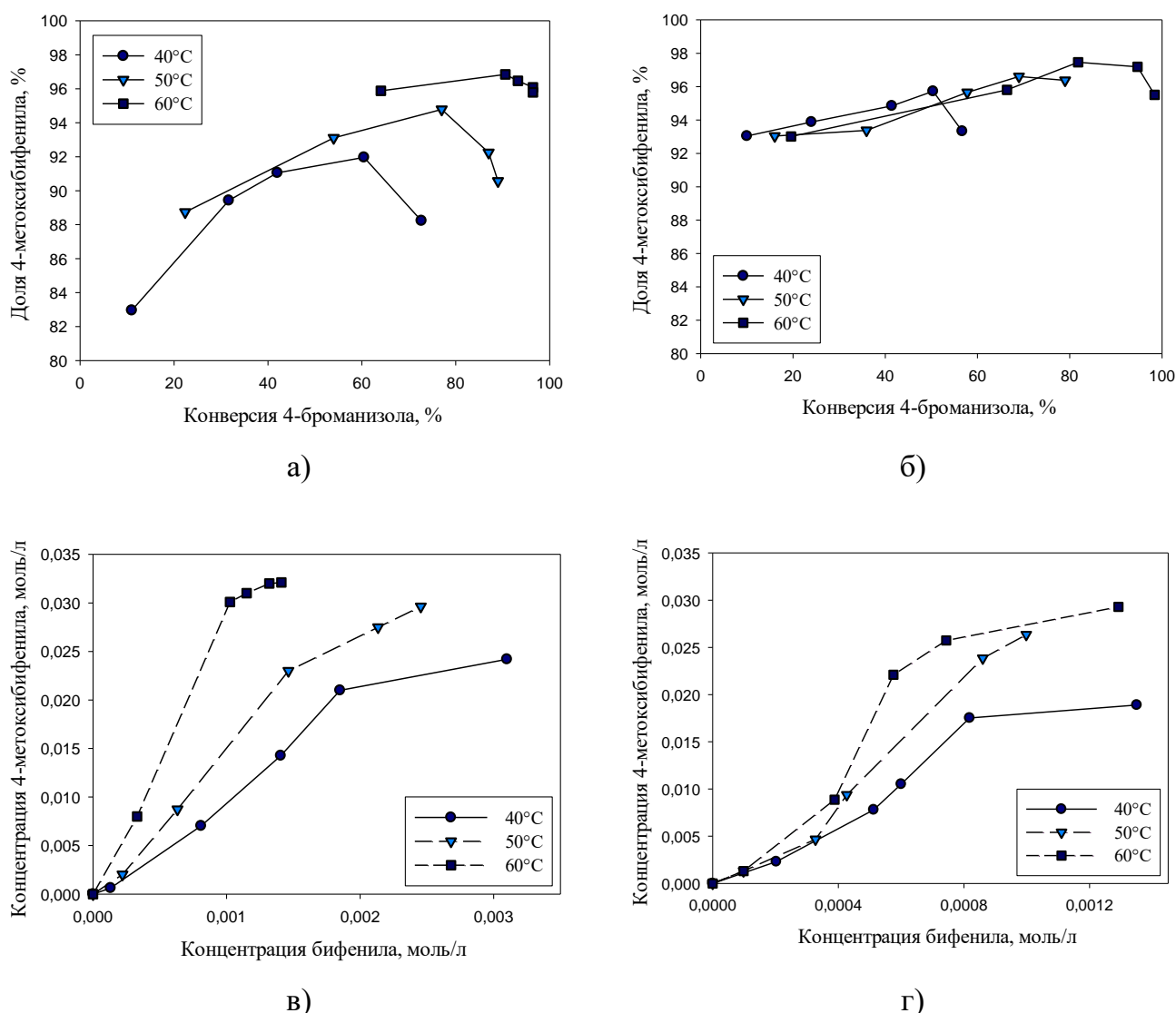


Рисунок 3.37 – Зависимость доли продукта кросс-сочетания в смеси с продуктом гомосочетания (бифенилом) от конверсии 4-ВгАн, а также соответствующие фазовые траектории для исходного 1%-Pd/SHФ120 (а, в) и восстановленного 1%-Pd/SHФ120-R (б, г) образцов

Реакции кросс-сочетания и гомосочетания протекают параллельно, однако присутствие разных заместителей у выбранных в данной работе арилгалогенида и арилбороновой кислоты позволило разделить продукты этих двух реакций и рассчитать кажущуюся энергию активации процесса гомосочетания ФБК, которая в случае 1%-Pd/SHФ120 составила 42 ± 5 кДж/моль. Если построить фазовые траектории накопления 4-МБФ и БФ, то можно заметить, что, в отличие от 1%-Pd/SHФ120 (рисунок 3.37в), в случае восстановленного 1%-Pd/SHФ120-R (рисунок 3.37г) фазовые траектории имеют S-образную форму и более вогнуты в начале координат. Это свидетельствует о том, что в присутствии Pd^{II} (1%-Pd/SHФ120) накопление БФ происходит сразу же после начала реакции и идет, вероятно, независимо от синтеза 4-МБФ. До достижения концентрации БФ 0.0002-0.0004 моль/л (первые 5 мин реакции) фазовые траектории, наблюдаемые для образцов 1%-Pd/SHФ120 и 1%-Pd/SHФ120-R при разных температурах практически не отличаются. Совпадение фазовых траекторий при использовании различных по природе предшественников катализаторов наблюдалось и в ряде других работ [67, 156], и может быть связано с тем, что в реакции принимают участие одинаковые активирующие частицы. При более высоком содержании БФ в случае 1%-Pd/SHФ120-R (рисунок 3.37г) происходит ускорение синтеза 4-МБФ. Данный факт может быть связан с тем, что, по сравнению с первыми минутами реакции, становится больше высоко реакционно-способных форм палладия (вероятно, гомогенных комплексов Pd⁰), формирующихся из НЧ Pd⁰.

3.5.1.4 Исследование закономерностей поведения катализаторов в условиях конкурирующих субстратов

В рамках данной работы для безлигандного палладий содержащего катализатора, синтезированного с применением аморфного пористого полимера, содержащего в составе сульфогруппы, было впервые исследовано протекание кросс-сочетания реакции Сузуки в присутствии конкурирующих субстратов.

Для исследования поведения каталитических систем 1%-Pd/SHФ120 и 1%-Pd/SHФ120-R в условиях конкурирующих субстратов были выбраны следующие пары веществ: 4-броманизол и 4-йоданизол; 4-броманизол и 4-бромнитробензол; 4-бромнитробензол и 4-бромбензальдегид.

Реакция проводилась на воздухе по методике, приведенной в разделе 2.6.2, при температуре 60°C, скорости перемешивания 900 об./мин. Оба субстрата вносили в реактор одновременно в количестве по 1 ммоль каждого. Количества фенилбороновой кислоты и основания (NaOH) были увеличены в 2 раза по сравнению с типичным экспериментом и составили 3 ммоль и 4 ммоль, соответственно. Данного избытка достаточно для того, чтобы конверсия арилгалогенидов не лимитировалась недостатком данных реагентов [142].

Количество катализатора было уменьшено в 2 раза (с 20 мг до 10 мг) по сравнению экспериментами, осуществленными при варьировании условий реакции (разделы 3.5.1.2 и 3.5.1.3). При использовании 10 мг образца 1%-Pd/SHФ120-R активность, отнесенная к общему количеству палладия в реакционной смеси, оставалась такой же, как и в случае 20 мг катализатора, что также свидетельствует об отсутствии внутридиффузионных и внешнедиффузионных ограничений.

Кроме того, было исследовано влияние введения добавок (NaCl, NaBr, CH₃COONa) на конверсию конкурирующих арилгалогенидов. Добавки солей натрия вводили одновременно с остальными реагентами из расчета 50 экв. в пересчете на общее количество палладия в катализате.

Из работ группы ученых под руководством А.Ф. Шмидта известно, что при проведении эксперимента в условиях пары конкурирующих арилгалогенидов с различной реакционной способностью, наблюдается ускорение расходования менее активного субстрата в момент практически полного израсходования более активного, что может свидетельствовать о быстром протекании стадии окислительного присоединения с участием как реакционноспособных арилиодидов, так и неактивированных арилбромидов [68].

Для пары арилгалогенидов 4-йоданизол и 4-броманизол было показано (рисунок 3.38а), что в условиях конкурирующих субстратов происходит взаимное ускорение конверсии обоих арилгалогенидов по сравнению с опытами с индивидуальными веществами. При этом в обоих случаях 4-йоданизол проявляет более высокую активность, чем 4-броманизол, 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 превращения обоих арилгалогенидов [66].

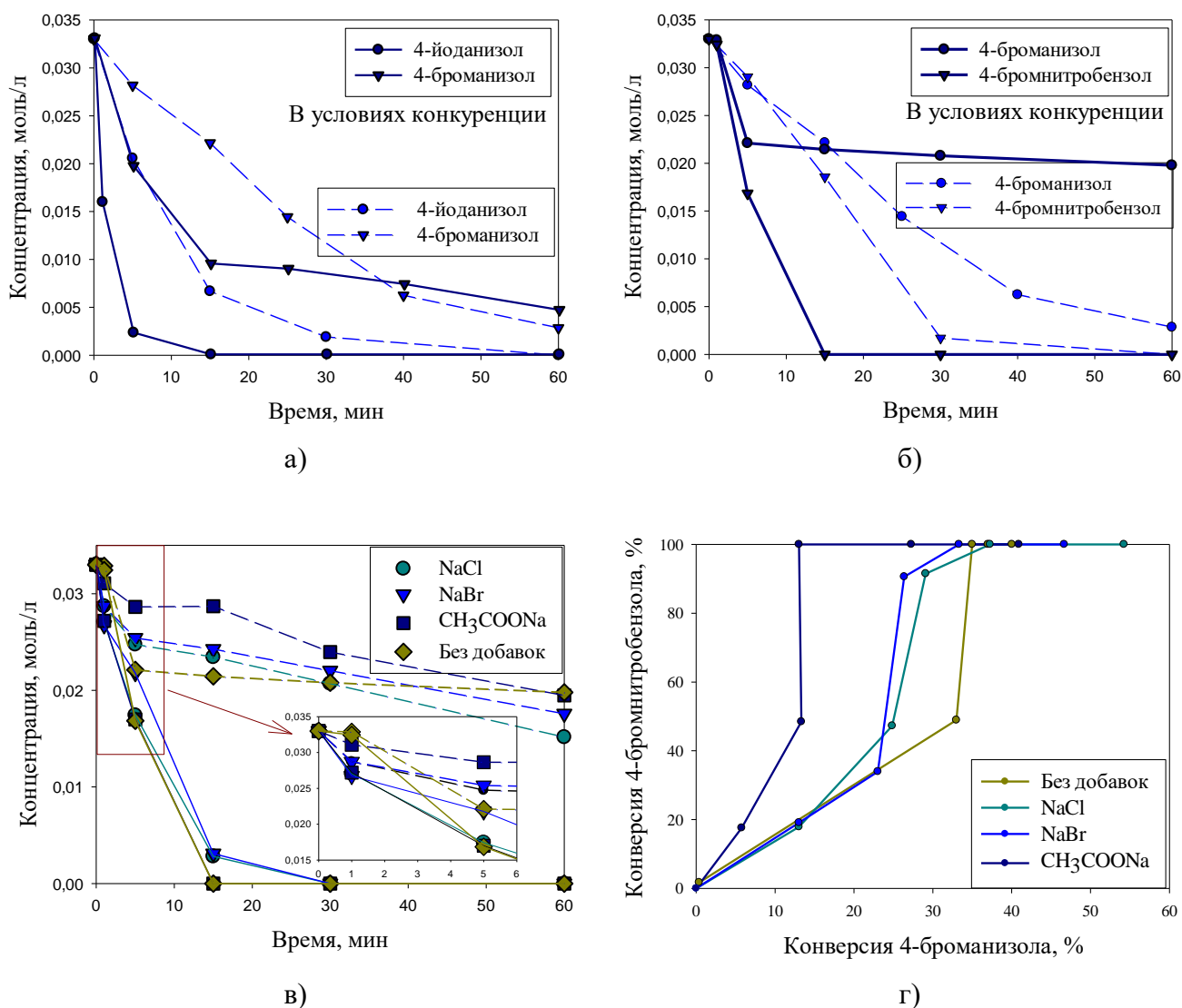


Рисунок 3.38 – Кинетические кривые зависимости концентрации арилгалогенидов от времени в условиях конкурирующих субстратов (4-йоданизола и 4-броманизола (а); 4-бромнитробензола и 4-броманизола (б)), а также влияние добавок солей натрия на зависимость концентрации 4-бромнитробензола (сплошная линия) и 4-броманизола (пунктирная линия) от времени (в) и фазовые траектории реакции (г) в присутствии 1%-Pd/SHΦ-R

Как отмечают другие исследовательские группы, относительно низкая активность арилбромидов в реакциях кросс-сочетания может быть связана с их неспособностью без помощи сильных органических лигандов эффективно удерживать молекулярные комплексы палладия в растворе [68]. Ранее в ходе расчетов энергий адсорбции бензольного кольца на маленьких кластерах Pd⁰ (состоящих из четырех или девяти

атомов) нами было установлено [157], что адсорбция 4-йоданизола происходит диссоциативно и безактивационно, что принципиально отличает его от 4-броманизола (рисунок 3.39). Это может объяснить высокую активность арилйодидов в реакции кросс-сочетания Сузуки, а также склонность палладиевых катализаторов к быстрой дезактивации в присутствии арилйодидов. Последнее, вероятно, может быть обусловлено резким нарушением морфологии катализатора и образованием неактивных форм (палладиевой черни) в процессе растворения и осаждения палладия.

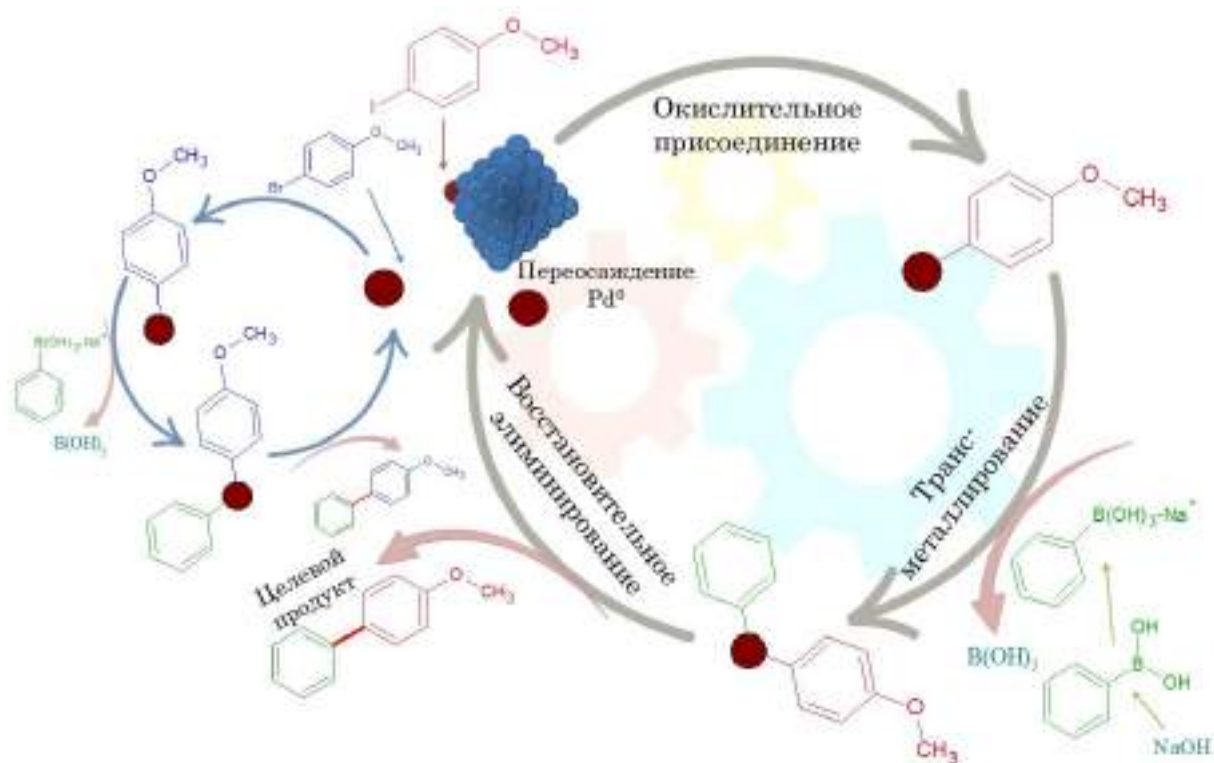


Рисунок 3.39 – Упрощенная схема механизма реакции кросс-сочетания Сузуки в присутствии конкурирующих субстратов

На кинетических кривых, представленных на рисунке 3.38а, можно заметить, что в условиях конкурирующих субстратов происходит замедление конверсии 4-броманизола, после полного исчерпания 4-йоданизола, которое в целом характерно для экспериментов с участием 4-броманизола (рисунки 3.23-3.26). В отличие от случая, описанного в работе [68], ускорение конверсии менее активного субстрата не наблюдалось. Больше того, в случае, когда в качестве конкурирующих субстратов применялись два арилбромиды (4-броманизол и 4-бромнитробензол), после достижения

100% конверсии более активного 4-бромнитробензола происходила практически полная остановка конверсии 4-броманизола (рисунок 3.38б). Притом, что в начальный момент времени, так же, как и в опытах с 4-йоданизолом, оба субстрата взаимно ускоряли конверсию друг друга. Соответствующая фазовая траектория в координатах «конверсия 4-бромнитробензола – конверсия 4-броманизола» до момента остановки реакции имела линейную форму (рисунок 3.38г).

На примере пары 4-броманизол и 4-бромнитробензол было решено провести эксперименты с добавками солей NaCl, NaBr, CH₃COONa, анионы которых могут входить в состав активных комплексов палладия, участвующих в селективность определяющих стадиях, повышая активность катализатора [158-162]. Было обнаружено, что во всех случаях добавки солей натрия вначале приводят к торможению конверсии 4-броманизола, но затем, по истечении порядка 15 мин реакции в случае CH₃COONa и 5 мин – в случае NaCl и NaBr, наблюдается ускорение конверсии 4-броманизола, тогда как конверсия 4-бромнитробензола, наоборот, замедляется (рисунок 3.38в). Таким образом, трансформация 4-броманизола в присутствии добавок продолжается даже после полного исчерпания 4-бромнитробензола и достигает 54% с применением NaCl. Также, в присутствии добавок, в начальный период реакции, наблюдаемые кинетические кривые становятся более сглаженными – исчезает незначительный индукционный период, который наблюдался для 4-бромнитробензола как в индивидуальных экспериментах (рисунок 3.38б), так и в условиях конкурирующих субстратов без добавок (рисунок 3.38в). При этом введение добавок не сказывается на скорости накопления продукта гомосочетания фенилбороновой кислоты (бифенила): во всех экспериментах доля 4-метоксибифенила в смеси с бифенилом составляла 85-86% при конверсии 4-броманизола 40%.

Уменьшение реакционной способности в ряду Cl⁻ > Br⁻ > -OOCCH₃ наблюдалось в работе [162] для реакций Pd-Pd трансметаллирования с участием различных ацетилов палладия. Было сделано предположение, что ионы галогенов приводят к образованию более реакционно-способных металлоорганических нуклеофилов, способных ускорять стадию трансметаллирования. Авторами [162] также отмечалось, что хлорид-ионы способны участвовать в образовании анионного соединения [Pd⁰Cl(L)₂]⁻ в результате *in situ* восстановления Pd^{II}, что ускоряет стадию окислительного присоединения. I.J.S. Fairlamb с соавторами [159] предложили механизм, основанный на том, что

каталитическую активность проявляют НЧ Pd⁰, сформированные *in situ* из предшественников (например, хлоридов или ацетатов палладия) и стабилизированные различными анионами. В работе [163] было показано, что небольшие кластеры Pd, образованные с участием галоген-анионов и органических лигандов, способны активировать арилбороновую кислоту, после чего происходит активация арилгалогенида. В активации арилбороновой кислоты могут участвовать и поверхностные соединения палладия [163], что делает участие поверхности НЧ Pd⁰ вероятным сценарием в случае восстановленных катализаторов таких, как 1%-Pd/SHФ120-R.

Таким образом, все вышесказанное позволяет предположить, что в случае кросс-сочетания Сузуки между 4-броамнизолом и фенилбороновой кислотой в присутствии 1%-Pd/SHФ120-R, формирование активных форм палладия *in situ* в начальный момент времени, вероятно, происходит с участием арилбороновой кислоты, при этом скорость процесса лимитируется стадией окислительного присоединения. Важно подчеркнуть, что вопрос о лимитирующей стадии в реакциях кросс-сочетания до настоящего момента является спорным. Проблема заключается в том, что смена лимитирующей стадии может происходить при замене одного галогена на другой, например йода на бром, а также при изменении природы заместителя в составе арилгалогенида [162]. В случае пары конкурентных субстратов 4-йоданизол и 4-броманизол можно предположить, что 4-йоданизол способствует быстрому образованию растворимых форм палладия, тогда как бром-анионы могут принимать участие в стабилизации каталитически активных частиц. Несмотря на то, что скорость стадии окислительного присоединения в случае 4-йоданизола выше, чем в случае 4-броманизола, конверсия йод- и бром-производных в присутствии 1%-Pd/SHФ120-R идет схожим образом как в экспериментах с индивидуальными веществами, так и в условиях конкурирующих субстратов.

Что касается пары 4-броманизол и 4-бромнитробензол, электроноакцепторная -NO₂ группа в отличие от электронодонорной -OCH₃ является активирующей [23] и будет способствовать ускорению реакции окислительного присоединения, что объясняет более высокую активность 4-бромнитробензола по сравнению с 4-броманизолом. Однако, вместе с тем, очевидно, что данный арилбромид не способен сам генерировать активные формы палладия из НЧ Pd⁰, присутствующих в составе 1%-Pd/SHФ120-R, и нуждается в ускоренной генерации активных частиц палладия с

участием фенилбороновой кислоты. Возможно, происходит смена лимитирующей стадии с окислительного присоединения на трансметаллирование. В пользу этого предположения свидетельствует исчезновение периода индукции в присутствии добавок (рисунок 3.38в), а также то, что в случае исходной каталитической системы 1%-Pd/SHФ120, содержащей Pd^{II}, конверсия 4-бромнитробензола достигала 100% менее чем за 1 мин (конверсия 4-броманизола, как и в опытах с 1%-Pd/SHФ120-R, практически останавливалась спустя 15 мин реакции и составила 65%). Введение NaCl в реакционную смесь позволило увеличить конверсию 4-броманизола (S1) с 65% до 70%, активность при этом возросла с 56 до 250 моль_{S1}/(моль_{Pd}·мин).

Следуя данной логике, была исследована еще одна пара арилбромидов (4-бромнитробензол и 4-бромбензальдегид), оба содержат электроноакцепторные заместители. На рисунке 3.40 приведено сравнение конверсии 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида в опытах с индивидуальными веществами и в условиях конкурирующих субстратов, а также фазовые траектории реакции кросс-сочетания Сузуки с конкурирующими субстратами в присутствии как исходного 1%-Pd/SHФ120 (рисунок 3.41), так и предварительно восстановленного катализатора 1%-Pd/SHФ120-R (рисунок 3.42).

Очевидно, что в присутствии 1%-Pd/SHФ120 и 4-бромнитробензол (S1) и 4-бромбензальдегид (S2) проявляют высокую активность в реакции кросс-сочетания с фенилбороновой кислотой: 884 моль_{S1}/(моль_{Pd}·мин) и 377 моль_{S2}/(моль_{Pd}·мин). В присутствии конкурирующих субстратов происходит снижение начальной скорости реакции до 429 моль_{S1}/(моль_{Pd}·мин) и 208 моль_{S2}/(моль_{Pd}·мин), соответственно.

В присутствии восстановленного катализатора 1%-Pd/SHФ120-R для обоих арилбромидов наблюдается наличие небольшого индукционного периода на кинетических кривых зависимости конверсии от времени (рисунок 3.40). При этом эффект торможения реакции заметно усиливается в условиях конкурирующих субстратов: активность снижается для 4-бромнитробензола с 33 до 8 моль_{S1}/(моль_{Pd}·мин) и для 4-бромбензальдегида с 32 до 4 моль_{S2}/(моль_{Pd}·мин).

Фазовые траектории в случае невосстановленного (1%-Pd/SHФ120) и предварительно восстановленного (1%-Pd/SHФ120-R) образцов отличаются (рисунки 3.41 и 3.42). Отклонение от линейной зависимости, вероятно, говорит об одновременном вкладе нескольких форм палладия в случае 1%-Pd/SHФ120. Интересные данные были

получены в ходе повторного использования образцов 1%-Pd/SHФ120 и 1%-Pd/SHФ120-R в условиях конкурирующих субстратов (рисунок 3.43). Было обнаружено изменение фазовых траекторий реакции. В случае 1%-Pd/SHФ120 траектория становится более сглаженной (указывает на возможный рост вклада НЧ Pd⁰), тогда как в случае 1%-Pd/SHФ120-R, наоборот, наблюдается отклонение от линейной зависимости, вероятно, свидетельствующее о появлении некоторой доли гомогенных форм палладия в результате частичного растворения НЧ в ходе первого использования катализатора.

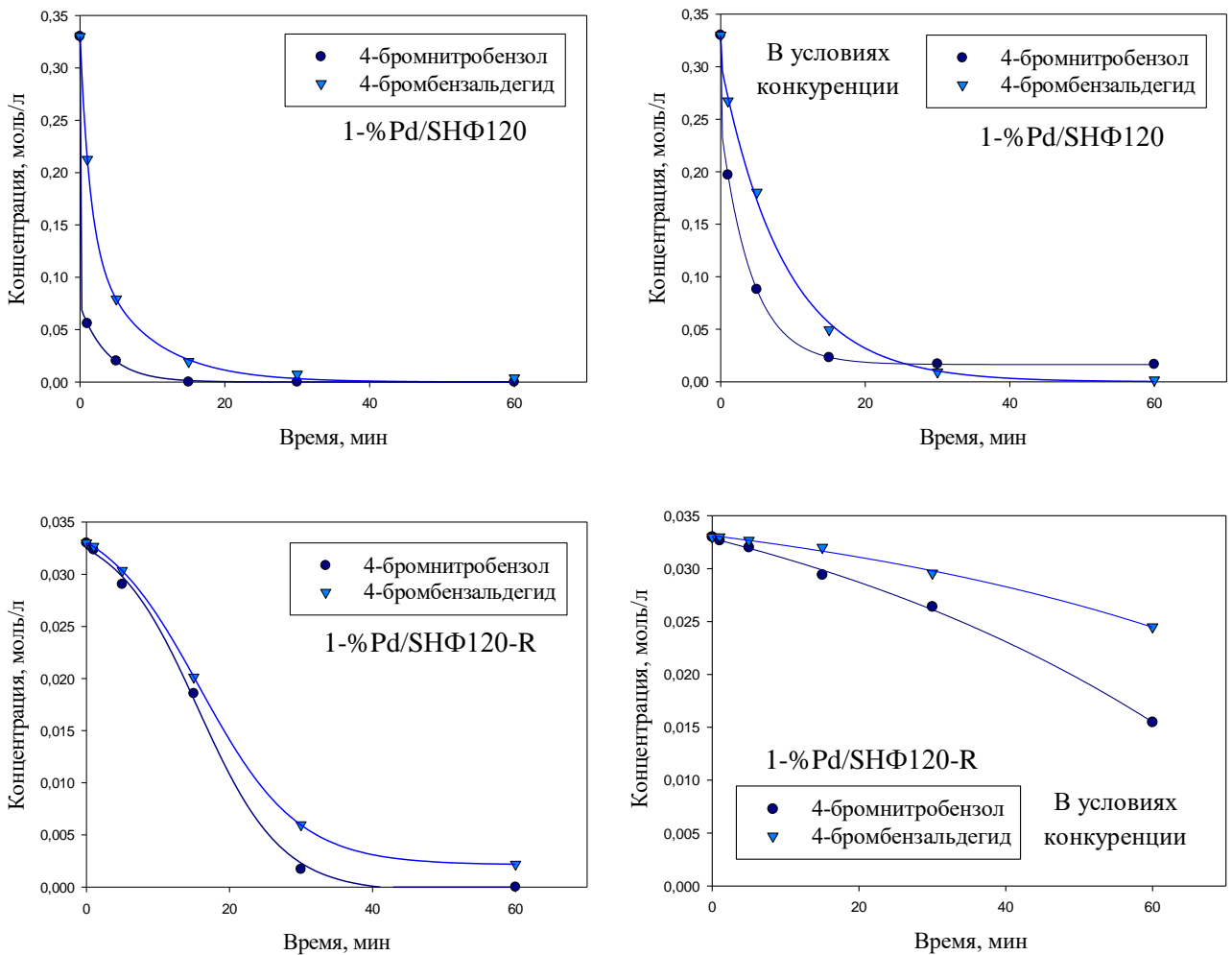


Рисунок 3.40 – Зависимость концентрации 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида от времени в присутствии исходных и восстановленных каталитических систем на основе SHФ120 как в отдельных экспериментах, так и в условиях конкурирующих субстратов

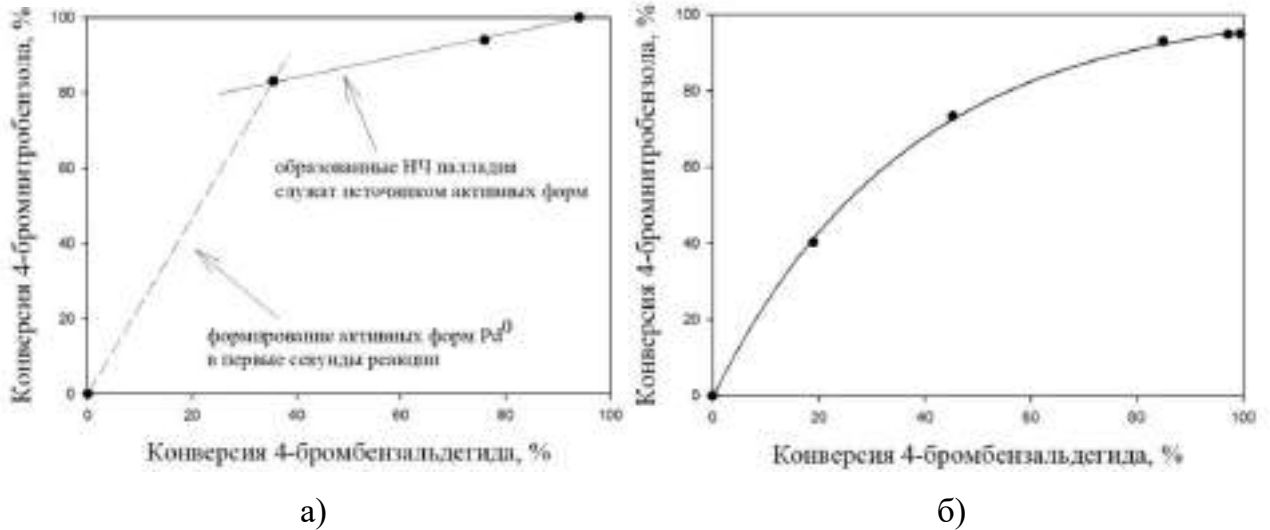


Рисунок 3.41 – Сравнение конверсии 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида (а) и фазовые траектории реакции кросс-сочетания Сузуки с конкурирующими арилбромидами (б) в присутствии 1%-Pd/SHФ120, содержащей на начальном этапе реакции Pd^{II}

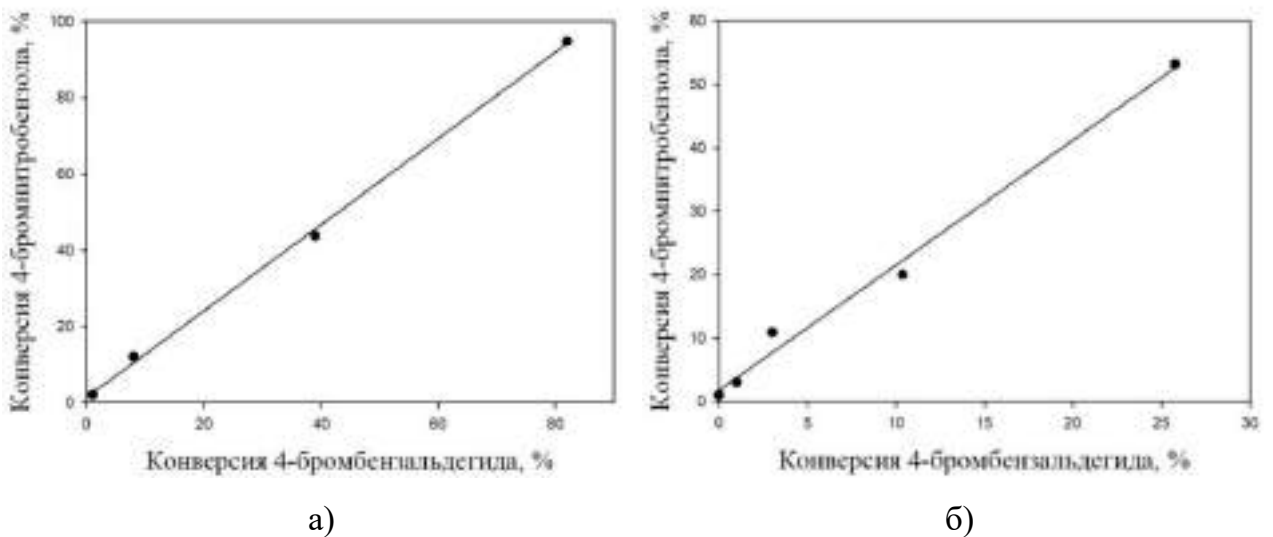


Рисунок 3.42 – Сравнение конверсии 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида (а) и фазовые траектории реакции кросс-сочетания Сузуки с конкурирующими арилбромидами (б) в присутствии 1%-Pd/SHФ120-R, содержащей на начальном этапе реакции НЧ Pd⁰

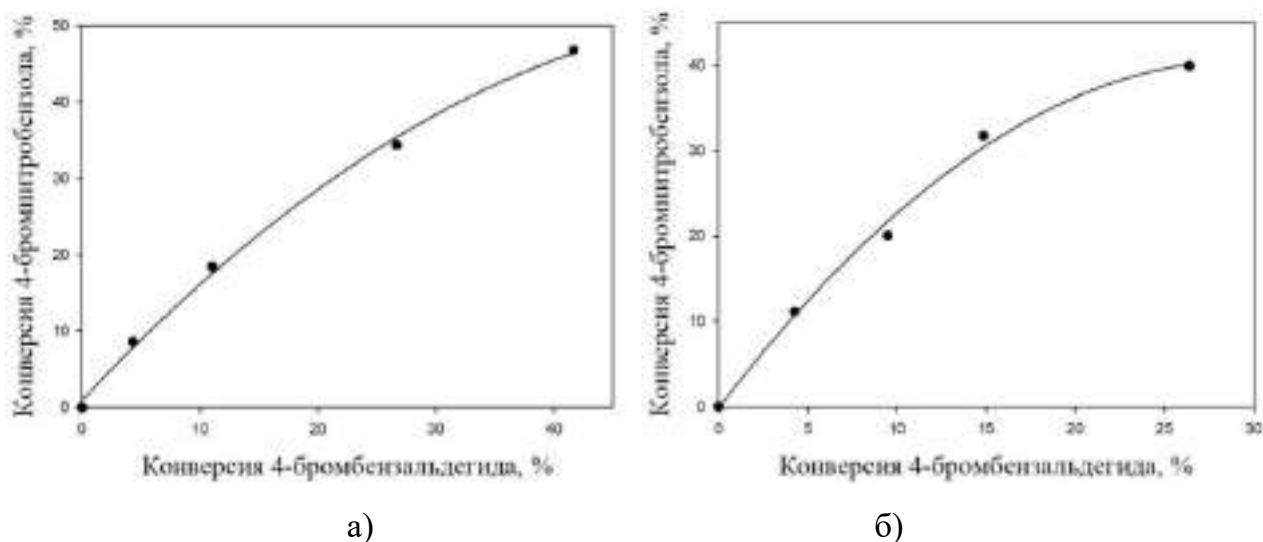


Рисунок 3.43 – Фазовые траектории реакции кросс-сочетания Сузуки с конкурирующими арилбромидами, полученные при повторном использовании катализаторов 1%-Pd/SHΦ120 (а) и 1%-Pd/SHΦ120-R (б)

Для подтверждения данной гипотезы было проведено ПЭМ исследование образцов 1%-Pd/SHΦ120 и 1%-Pd/SHΦ120-R, взятых после однократного использования в реакции кросс-сочетания с одновременным участием 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида (рисунок 3.44).

Как можно видеть из представленных микрофотографий, после использования в реакции Сузуки образца 1%-Pd/SHΦ120-R средний диаметр НЧ Pd⁰ незначительно снижается с 8.3 ± 2.7 нм (рисунок 3.44а) до 7.9 ± 3.8 нм (рисунок 3.44б). При этом распределение НЧ по размерам нарушается (рисунок 3.44г-е): 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 пересадения палладия в полимерном окружении SHΦ120. В образце 1%-Pd/SHΦ120, взятом после реакции, также очевидно присутствие крупных НЧ Pd⁰ диаметром 10.7 ± 4.0 нм (рисунок 3.44в), образующих агрегаты. Ранее [164] аналогичное явление наблюдалось в реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты, однако процессы растворения и пересадения палладия были более выражены по сравнению с опытами в условиях конкурирующих 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида, формировались НЧ меньшего диаметра, а крупные агрегаты

встречались реже. Тот факт, что растворение и пересаживание 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 (рисунок 3.40)

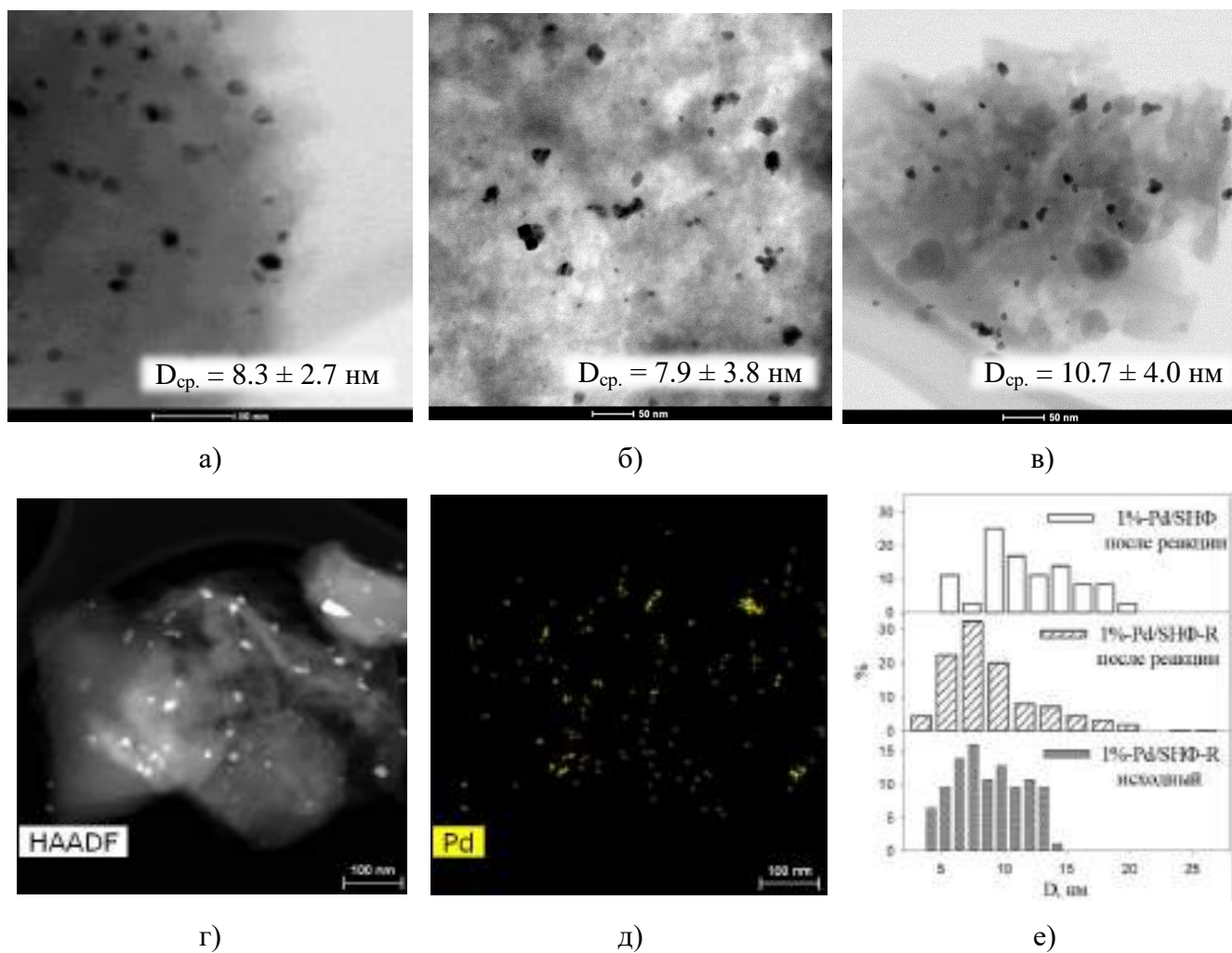


Рисунок 3.44 – Светлопольные ПРЭМ изображения (масштаб 50 нм) исходного 1%-Pd/SHФ120-R (а) и образцов 1%-Pd/SHФ120-R (б) и 1%-Pd/SHФ120 (в), взятых после реакции Сузуки в условиях конкурирующих субстратов (4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида); пример темнопольного снимка (г) и ЭДС картирования по Pd (д) для образца 1%-Pd/SHФ120-R, взятого после реакции, а также сравнение гистограмм распределения частиц по размерам (е)

Следует отметить, что обе каталитические системы (1%-Pd/SHФ и 1%-Pd/SHФ-R) после использования в реакции Сузуки оказываются близки по морфологии и,

предположительно, содержат «коктейль» из различных форм Pd. В невосстановленном образце в ходе реакции происходит формирование НЧ Pd⁰, в то время как в предварительно восстановленном – наблюдаются процессы растворения, переосаждения и миграции палладия, сопровождающиеся изменением распределения НЧ по размерам.

3.5.2 Результаты каталитического тестирования в реакции Соногаширы

В результате тестирования каталитических систем в реакции Соногаширы было обнаружено, что в случае невосстановленных катализаторов наиболее высокая конверсия 4-ИАН (>80%) и активность катализатора наблюдались при использовании каталитических систем на основе функционализированных полимеров. Также, было обнаружено (таблица 3.10), что, среди восстановленных каталитических систем наиболее высокую активность проявил образец 1%-Pd/НЛ60-R, синтезированный с помощью полимера на основе нафтола, как и в случае реакции кросс-сочетания Сузуки (рисунок 3.45). При этом во всех опытах наблюдалась доля выхода целевого продукта – 1-метокси-4-(фенилэтинил)бензола от 96 до 100%.

Таблица 3.10 – Результаты тестирования катализаторов в реакции Соногаширы

Катализатор	X _{4-ИАН} , %	S _{ц.продукт} , %	R, МОЛЬ _{4-ИАН} /(МОЛЬ _{Pd} ·МИН)
<i>исходные образцы</i>			
1%-Pd/НФ120	86	99	27
1%-Pd/НЛ60	81	98	37
1%-Pd/SHФ120	82	99	49
1%-Pd/ННФ120	87	96	53
<i>образцы, восстановленные водородом</i>			
1%-Pd/НФ120-R	75	98	39
1%-Pd/НЛ60-R	93	100	64
1%-Pd/SHФ120-R	88	99	21
1%-Pd/ННФ120-R	93	96	17
Условия: аргон, растворитель – ДМСО, 900 об./мин, 90°C, 0.2 мольн.% Pd, 1.5 ммоль ацетата натрия, 10 мольн.% ТБАБ, 1 ммоль 4-ИАН, 1.5 ммоль фенилацетилена			

В реакции кросс-сочетания Соногаширы была исследована стабильность образца 1%-Pd/SHФ120-R. Было обнаружено, что за 60 мин реакции достигается конверсия 4-ИАН 61% при доле выхода продукта кросс-сочетания 94%, что свидетельствует об относительно высокой стабильности данного катализатора и перспективности дальнейшей разработки функционализированных полимерных носителей.

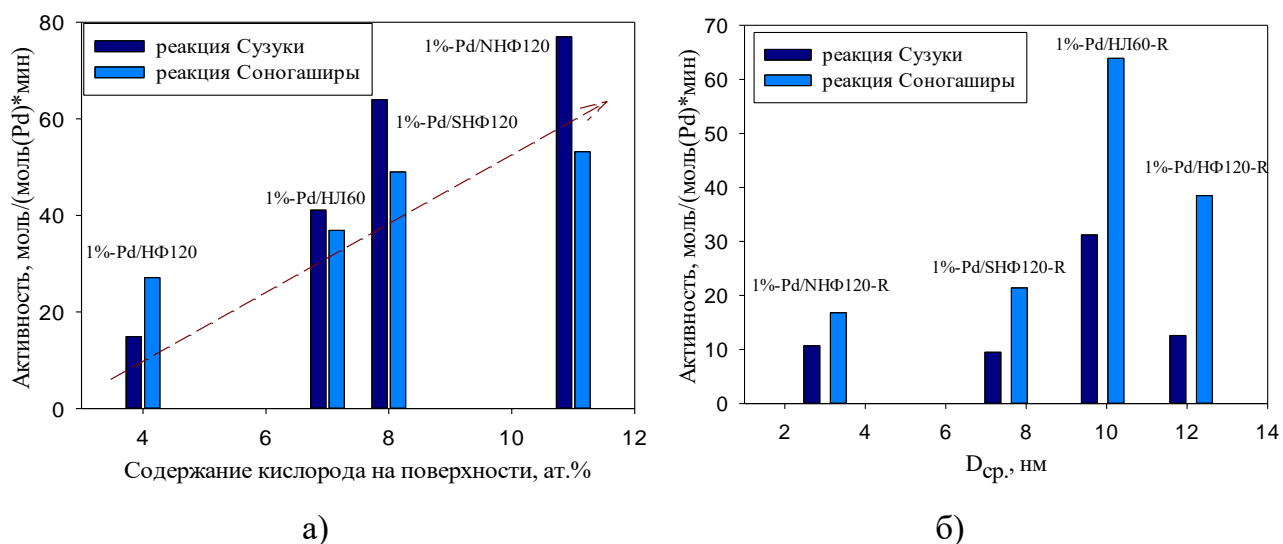


Рисунок 3.45 – Зависимость каталитической активности от содержания кислорода на поверхности полимеров для исходных (невосстановленных) катализаторов (а) и от размеров НЧ Pd⁰ для восстановленных образцов (б)

3.5.3 Результаты каталитического тестирования в реакции Хека

В рамках работы также проводилось исследование поведения каталитических систем 1%-Pd/НЛ60, 1%-Pd/НЛ60-R, 1%-Pd/SHФ120 и 1%-Pd/SHФ120-R в модельной реакции кросс-сочетания Хека. Результаты тестирования представлены в таблице 3.11.

Было выяснено, что среди восстановленных образцов наибольшей активностью обладает катализатор 1%-Pd/SHФ120-R, обеспечивающий конверсию 4-ИАН 82% с селективностью по целевому продукту – 1-метокси-4-(2-фенилэтинил)бензола 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.

Таблица 3.11 – Результаты тестирования катализаторов в реакции Хека

Катализатор	$X_{4\text{-IAn}}, \%$	$S_{\text{ц.продукт}}, \%$	$R,$ $\text{МОЛЬ}_{4\text{-IAn}}/(\text{МОЛЬ}_{\text{Pd}}\cdot\text{МИН})$
<i>исходные образцы</i>			
1%-Pd/НЛ60	92	90	4
1%-Pd/SHФ120	15	91	1
<i>образцы, восстановленные водородом</i>			
1%-Pd/НЛ60-R	18	91	1
1%-Pd/SHФ120-R	82	89	8
Условия: аргон, растворитель – ДМФ, 900 об./мин, 90°C, 0.2 мольн.% Pd, 1.5 ммоль стирола, 1 ммоль 4-IAn, 1.5 ммоль CH_3COONa , 3 ммоль Et_3N и 10 мольн. % ТБАБ			

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно поставленной цели диссертационной работы разработаны и синтезированы катализаторы реакций кросс-сочетания, представляющие собой НЧ Pd^0 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 $500 \text{ м}^2/\text{г}$ до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Наиболее высокое значение УПП наблюдалось для полимера на основе бензола – $1066 \text{ м}^2/\text{г}$. При переходе от моноциклического мономера (бензола) к полициклическим конденсированным структурам таким, как нафталин, фенантрен и антрацен, кажущаяся УПП постепенно снижалась до $648 \text{ м}^2/\text{г}$. 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 ($489 \text{ м}^2/\text{г}$), а также его смесей с другими мономерами. Применение гетероциклических мономеров (индол, карбазол) привело к получению полимеров с УПП более $600 \text{ м}^2/\text{г}$;

2. Синтезированы новые катализаторы, содержащие Pd^{II} или НЧ Pd^0 , 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 ($-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$) влияет на формирование НЧ Pd^0 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 арильодидов достигает высоких значений (80-100%). На примере ряда катализаторов, синтезированных с применением в качестве носителей полимеров на основе нафталина и его функционализированных (-OH, -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-IAn 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

4-BrAn – 4-броманизол

4-IAn – 4-йоданизол

4-МБФ – 4-метоксибифенил

Et₃N – триэтиламин

АНТ – полимер на основе антрацена

БЗ – полимер на основе бензола

БФ – бифенил

ДБЭ – 1,2-дибромэтан

ДМСО - диметилсульфоксид

ДМФ – N,N-диметилформаид

ДФА – дифениламин

ДХЭ – 1,2-дихлорэтан

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ИНД – полимер на основе индола

ИПС – изопропиловый спирт

КРБ – полимер на основе карбазола

НЛ – полимер на основе нафтола

НФ – полимер на основе нафталина

НЧ – наночастица

ПРЭМ – просвечивающая растровая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия

ТБАБ – тетрабутиламмоний бромистый

ТГФ – тетрагидрофуран

ТЛ – полимер на основе толуола

УПП – удельная площадь поверхности

ФБК – фенилбороновая кислота

ФНН – полимер на основе фенантрена

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

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., Zhan H., Song M., Sun Y. 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., He Z., Xu Y., Huang K. 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.
5. New Trends in Cross-Coupling: Theory and Applications / Ed. Colacot T. – Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2015. 864 P.
6. Beletskaya I.P., Alonso F., Tyurin V.S. The Suzuki-Miyaura reaction after the Nobel prize // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 385. P. 137-173.
7. Johansson Seechurn C.C., Kitching M.O., Colacot T.J., Snieckus V. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize // Chem. Int. Ed. 2012. Vol. 51. Iss. 21. P. 5062-5085.
8. Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П. Перспективы использования палладий-катализируемых реакций в тонком органическом синтезе: создание связи углерод-углерод. Российский химический журнал, 2006, Т. 50. № 4. С. 81-93.
9. Ashraf M., Ahmad M.S., Inomata Y., Ullah N., Tahir M., Kida T. Transition metal nanoparticles as nanocatalysts for Suzuki, Heck and Sonogashira cross-coupling reactions // Coord. Chem. Rev. 2023. Vol. 476. P. 214928.
10. 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. Vol. 78. P. 11117-11125.

11. Astruc D. Palladium Nanoparticles as Efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon-Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View// *Inorg Chem.* 2007. Vol. 46. P. 1884-1894.
12. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding Active Species in Catalytic Transformations: from Molecular Catalysis to Nanoparticles, Leaching, “Cocktails” of Catalysts and Dynamic Systems // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 346. P. 2-19.
13. Schmidt A.F., Al-Halalqa A., Smirnov V.V., Kurokhtina A.A. State of palladium in ligandless catalytic systems for the Heck reaction of nonactivated bromobenzene // *Kinet. Catal.* 2008. Vol. 49. P. 638-643.
14. Chinchilla R., Nájera C. Recent Advances in Sonogashira Reactions // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. P. 5084-5121.
15. D'Alterio M.C., Casals-Cruañas È., Tzouras N.V., Talarico G., Nolan S.P., Poater A. Mechanistic Aspects of the Palladium-Catalyzed SuzukiMiyaura Cross-Coupling Reaction // *Chem. Eur. J.* 2021. Vol. 27. P. 13481-13493.
16. Boström J., Brown D.G., Young R.J., Keserü G.M. Expanding the medicinal chemistry synthetic toolbox // *Nat. Rev. Drug. Discov.* 2018. Vol. 17. P. 709-727.
17. Gujral S.S., Khatri S., Riyal P., Gahlot V. Suzuki cross-coupling reaction – a review // *Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences.* 2012. Vol. 2. P. 351-367.
18. Lu G., Franzen R., Yu X.J., Xu Y.J. Synthesis of Flurbiprofen via Suzuki Reaction Catalyzed by Palladium Charcoal in Water // *Chinese Chemical Letters.* 2006. Vol. 17. P. 461-464.
19. Kohler C., Tolman E., Wooding W., Ellenbogen L. A review of the effects of fenbufen and a metabolite, biphenylacetic acid, on platelet biochemistry and function // *Arzneimittelforschung.* 1980. Vol. 30. P. 702-707.
20. Adams S.S. Ibuprofen, the propionics and NSAIDs: Personal reflections over four decades // *Inflammopharmacology.* 1999. Vol. 7. P. 191-197.
21. Beller M., Blaser H.-U. Organometallics as Catalysts in the Fine Chemical Industry // *Platinum Metals Rev.* 2013. Vol. 57. P. 272-280.
22. Budarin V.L., Shuttleworth P.S., Clark J.H., Luque R. Industrial Applications of C-C Coupling Reactions // *Current Organic Synthesis.* 2010. V. 7. P. 614-627.
23. Mohajer F., Heravi M.M., Zadsirjanand V., Poormohammad N., Copper-free Sonogashira cross-coupling Reactions: an Overview // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11. P. 6885-6925.

24. Sghairi D., Romdhani-Younes M., Guilloteau V., Petriguet J., Thibonnet J., Total synthesis of enhygrolide A and analogs // *Tetrahedron Letters*. 2020. Vol. 61. Iss. 16. P. 151786.
25. Torborg C., Beller M. Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2009. Vol. 351. P. 3027-3043.
26. Campeau L.C., Hazari N. Cross-Coupling and Related Reactions: Connecting Past Success to the Development of New Reactions for the Future // *Organometallics*. 2019. Vol. 38. P. 3-35.
27. Buskes M.J., Blanco M. Impact of Cross-Coupling Reactions in Drug Discovery and Development // *Molecules*. 2020. Vol. 25. 3493.
28. Suzuki A., Yamamoto Y. Cross-coupling Reactions of Organoboranes: An Easy Method for C–C Bonding // *Chemistry Letters*. 2011. Vol. 40. Iss. 9. P. 894-901.
29. Pagliaro M., Pandarus V., Ciriminna R., Béland F., Demma Carà P. Heterogeneous versus Homogeneous Palladium Catalysts for Cross-Coupling Reactions // *ChemCatChem*. 2012. Vol. 4. P. 432-445.
30. Pat. US20120116118. Method for producing (2,4-dimethylbiphenyl-3-yl)acetic acids, the esters thereof and intermediate compounds / Fischer R., Himmler T., Joerges W., Lindner W., Moradi W.A. (USA); Pub. Date: May 10. 2012.
31. Pat. US20030181748. Method for carrying out-CC-coupling reactions / Krauter J., Pietsch J., Panster P., Kohler K., Heidenreich R. (USA); Pub. Date: September 25. 2003.
32. Uozumi Y., Shibatomi K. Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation in Water with a Recyclable Amphiphilic Resin-Supported P,N-Chelating Palladium Complex // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. P. 2919-2920.
33. 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. Vol. 13. P. 1260-1266.
34. Khazaei A., Rahmati S., Saednia S., An Efficient Ligand- and Copper-free Sonogashira Reaction Catalyzed by Palladium Nanoparticles Supported on Pectin // *Catal. Commun.* Vol. 37, P. 9-13.

35. Sonogashira K. Development of Pd–Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp^2 -carbon halides // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2002. Vol. 653. Iss. 1-2. P. 46-49.
36. Aromaa J., Kekkonen M., Mousapour M., Jokilaakso A., Lundström M. The Oxidation of Copper in Air at Temperatures up to 100°C // *Corros. Mater. Degrad.* 2021. Vol. 2. P. 625-640.
37. Rosa D.S., Antelo F., Lopes T.J., de Moura N.F., Rosa G.R. Effects of Solvent, Base, and Temperature in the Optimisation of a New Catalytic System for Sonogashira Cross-coupling Using NCP Pincer Palladacycle // *Quim. Nova*. 2015. Vol. 38. P. 605-608.
38. Sherwood J., Clark J.H., Fairlamb I.J.S., Slattery J.M. Solvent Effects in Palladium Catalysed Cross-coupling Reactions // *Green Chem.* 2019. Vol. 21, P. 2164-2213.
39. Heck R. F., Nolley J.P. Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl and Styryl Halides // *J. Org. Chem.* 1972. Vol. 37. Iss. 14. P. 2320-2322.
40. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals.* // by Robert H. Crabtree. Sixth edition. Hoboken, New Jersey.: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 520 P.
41. Trzeciak A.M., Augustyniak A.W. The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 384 P. 1-20.
42. Pagliaro M. Introduction to single-atom catalysis. In *Single-atom catalysis* // Amsterdam: Elsevier. 2019. P. 1-20.
43. Pentsak E.O., Eremin D.B., Gordeev E.G., Ananikov V.P. Phantom reactivity in organic and catalytic reactions as a consequence of microscale destruction and contaminationtrapping effects of magnetic stir bars // *ACS Catal.* 2019. Vol. 9. P. 3070-3081.
44. Balkas D., Nova A. Designing Pd and Ni Catalysts for Cross-Coupling Reactions by Minimizing Off-Cycle Species // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8. Iss 4. P. 3499-3515.
45. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Явсин Д.А., Гуревич С. А., Зеликман В. М., Кротова И. Н., Ростовщикова Т. Н., Тарханова И. Г. Особенности действия нанесенных палладиевых катализаторов в реакции Сузуки–Мияуры // *Кинетика и катализ.* 2023. Т. 64. № 1. С. 39-52.
46. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A. Distinguishing between the homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis in the Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura reactions: Problems and prospects // *Kinetics and Catalysis.* 2012. Vol. 53. № 6. P. 714-730.

47. Польшинский М.В. Квантово-химическое исследование палладиевых каталитических систем и эволюции катализаторов в реакциях сочетания с арилгалогенидами: дис. ...канд. хим.наук. Москва. 2020. 233 с.

48. de Vries J.G. When Does Catalysis with Transition Metal Complexes Turn into Catalysis by Nanoparticles? // *Selective Nanocatalysts and Nanoscience: Concepts for Heterogeneous and Homogeneous Catalysis*. 2011. P. 73-103.

49. Diallo A.K., Ornelas C., Salmon L., Ruiz Aranzaes J., Astruc D. "Homeopathic" Catalytic Activity and Atom-Leaching Mechanism in Miyaura-Suzuki Reactions under Ambient Conditions with Precise Dendrimer-Stabilized Pd Nanoparticles // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2007. Vol. 46. Iss. 45. P. 8644-8648.

50. Collins G., Schmidt M., O'Dwyer C., McGlacken G., Holmes J.D. Enhanced Catalytic Activity of High-Index Faceted Palladium Nanoparticles in Suzuki–Miyaura Coupling Due to Efficient Leaching Mechanism // *ACS Catal.* 2014. Vol. 4. Iss. 9. P. 3105-3111.

51. Littke A.F., Dai C., Fu G.C. Versatile catalysts for the Suzuki cross-coupling of arylboronic acids with aryl and vinyl halides and triflates under mild conditions // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 4020-4028.

52. Новицкий И.М. Новый подход к исследованию механизмов реакций с участием палладациклов: дис. ...канд. хим.наук. Москва. 2019. 173 с.

53. Crabtree R.H. Resolving heterogeneity problems and impurity artifacts in operationally homogeneous transition metal catalysts // *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112. Iss. 3. P. 1536-1554.

54. Phan N.T.S., Van Der Sluys M., Jones C.W. On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Couplings – Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2006. Vol. 348. Iss. 6. P. 609-679.

55. Perez-Lorenzo M. Palladium Nanoparticles as Efficient Catalysts for Suzuki Cross-Coupling Reactions // *Physical Chemistry Letters*. 2011. Vol. 3. P. 167-174.

56. Soomro S.S. C-C coupling reactions catalyzed by supported palladium in liquid phase: doctoral dissertation // Munich. 2009. P. 134.

57. The Nobel Prize in Chemistry 2010 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/> (Дата обращения 27.03.2024)

58. De Meijere A., Meyer F.E. Fine feathers make fine birds: The heck reaction in modern garb // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1994. Vol. 33. P. 2379-2411.

59. Ларина Е.В. Разработка и применение кинетических методов исследования механизмов сложных процессов на примере реакций кросс-сочетания в присутствии «безлигандных» палладиевых каталитических систем: дис. ... канд. хим. наук. Иркутск. 2017. 178 С.

60. Butters M., Harvey J.N., Jover J., Lennox A.J.J., Lloyd-Jones G.C., Murray P.M. Aryl Trifluoroborates in Suzuki–Miyaura Coupling: The Roles of Endogenous Aryl Boronic Acid and Fluoride // *Angewandte Chemie International Edition*. 2010. Vol. 49. Iss. 30. P. 5156-5160.

61. Carrow B.P., Hartwig J.F. Distinguishing Between Pathways for Transmetalation in Suzuki–Miyaura Reactions // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. Vol. 133. Iss. 7. P. 2116-2119.

62. Amatore C., Jutand A., Le Duc G. Kinetic Data for the Transmetalation/Reductive Elimination in Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Reactions: Unexpected Triple Role of Hydroxide Ions Used as Base // *Chemistry – A European Journal*. 2011. Vol. 17. Iss. 8. P. 2492-2503.

63. Thomas A.A., Wang H., Zahrt A.F., Denmark S.E. Structural, Kinetic, and Computational Characterization of the Elusive Arylpalladium(II)boronate Complexes in the Suzuki–Miyaura Reaction // *Journal of the American Chemical Society*. 2017. Vol. 139. Iss. 10. P. 3805-3821.

64. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных каталитических реакций: учеб. пособие для вузов. 2-е изд. М.: Высш. шк. 1978. 367 С.

65. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. Простой кинетический метод различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа на примере «безлигандных» реакций Сузуки и Хека с арилиодидами и арилбромидами. *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 1. С. 86-93.

66. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А. Анализ фазовых траекторий реакций в исследованиях эволюции функционирования каталитических систем // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 4. С. 328-340.

67. Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А., Григорьева Т.А., Шмидт А.Ф. Различение гомогенного и гетерогенного механизмов катализа “безмедной” “безлигандной” реакции соногаширы методом анализа фазовых траекторий // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 4. С. 428-436.

68. Ларина Е.В., Ярош Е.В., Лагода Н.А., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф. Кинетическое исследование стадии активации арилгалогенида в реакции прямого арилирования индола в условиях реального катализа // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 358-363.

69. Colacot T. Commercial Development of Palladium(0) Catalysts for Highly Selective Cross-Coupling Reactions // *Platin. Met. Rev.* 2012. Vol. 56. Iss. 2. P. 110-116.

70. Fortman G.C., Nolan S.P. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. Iss. 10. P. 5151-5169.

71. Hoyos M., Guest D., Navarro O. (N-Heterocyclic Carbene)-Palladium Complexes in Catalysis // *N-Heterocyclic Carbenes.* 2014. Vol. 4. P. 85-109.

72. Pan C., Liu M.-C., Zhang L., Wu H., Ding J., Cheng J. Palladium catalyzed ligand-free Suzuki cross-coupling reaction // *Catalysis communication.* 2008. Vol. 9. P. 321-323.

73. 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. Vol. 3. P. 19-32.

74. Sun Q., Zhu L.F., Sun Z.H., Meng X.J., Xiao F.-S. Porous Polymer Supported Palladium Catalyst for Cross Coupling Reactions with High Activity and Recyclability // *Sci. China Chem.* 2012. Vol. 55. P. 2095-2103.

75. Proch S., Mei Y., Villanueva J.M.R., Lu Y., Karpov A., Ballauff M., Kempe R. Suzuki- and Heck-Type Cross-Coupling with Palladium Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes // *Adv Synth Catal.* 2008. Vol. 350. P. 493-500.

76. 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. Vol. 45. P. 7915-7119.

77. 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. Vol. 9. P. 1418-1422.

78. Greco R., Goessler W., Cantillo D., Kappe C.O. Benchmarking Immobilized Di- and Triarylphosphine Palladium Catalysts for Continuous-Flow Cross-Coupling Reactions: Efficiency, Durability, and Metal Leaching Studies // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5. P. 1303-1312.

79. 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. Vol. 49. P. 4779-4781.

80. Choi K.-H., Shokouhimehr M., Sung Y.-E. Heterogeneous Suzuki Cross-Coupling Reaction Catalyzed by Magnetically Recyclable Nanocatalyst // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2013. Vol. 34. P. 1477-1480.

81. Schilz M., Plenio H. A Guide to Sonogashira Cross-coupling Reactions: the Influence of Substituents in Aryl Bromides, Acetylenes, and Phosphines // *J. Org. Chem.* 2012. Vol. 77. P. 2798-2807.

82. Blaser H.-U., Indolese A., Schnyder A., Steiner H., Studer M., Supported Palladium Catalysts for Fine Chemicals Synthesis // *J. Mol. Catal. A.: Chem.* 2001. Vol. 173. P. 3-18.

83. Kim S., Varga G., Seo M., Sápi A., Rácz V., Gómez-Pérez J.F., Sebők D., Lee J., Kukovecz, Á., & Kónya, Z. Nesting Well-Defined Pt Nanoparticles within a Hierarchically Porous Polymer as a Heterogeneous Suzuki-Miyaura Catalyst // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. Vol. 4. 4070-4076.

84. Gu Y., Son S.U., Li T., Tan B. Low-Cost Hypercrosslinked Polymers by Direct Knitting Strategy for Catalytic Applications // *Adv. Funct. Mater.* 2020. 2008265.

85. Wu S., Zhang Y., Jiang H., Wu L., Ding N., Jiang P., Zhang H., Zhao L., Yin F., Yang Q. Anchoring Pd(OAc)₂ on amide-bonded covalent organic frameworks: An efficient heterogeneous Pd@OC-MA catalyst for Suzuki-Miyaura coupling reactions in water // *Tetrahedron*. 2020. Vol. 76. 131664.

86. Alonso D.A., Baeza A., Chinchilla R., Gómez C., Guillena G., Pastor I.M., Ramón D.J. Solid-Supported Palladium Catalysts in Sonogashira Reactions: Recent Developments // *Catalysts*. 2018. Vol. 8. 202.

87. Nikoshvili L., Bakhvalova E.S., Bykov A.V., Sidorov A.I., Vasiliev A.L., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sapunov V.N., Kiwi-Minsker L. Study of Deactivation in Suzuki Reaction of Polymer-Stabilized Pd Nanocatalysts // *Processes*. 2020. Vol. 8. 1653.
88. Wang K., Cui W., Bian Zh., Liu Y., Jiang S., Zhou Y., Wang J. Size and stability modulation of Pd nanoparticles on porous hypercrosslinked ionic polymer for heterogeneous aerobic oxidative coupling of diaryl ether // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. Vol. 281. 119425.
89. Chakraborty J., Nath I., Verpoort F. Pd-nanoparticle decorated azobenzene based colloidal porous organic polymer for visible and natural sunlight induced Mott-Schottky junction mediated instantaneous Suzuki coupling // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358. P. 580-588.
90. Du M.Q., Peng Y.Z., Ma Y.C., Yang L., Zhou Y.L., Zeng F.K., Wang X.K., Song M.L., Chang G.J. Selective carbon dioxide capture in antifouling indole-based microporous organic polymers // *Chinese J. Polym. Sci.* 2020. Vol. 38 P. 187-194.
91. Das S., Heasman P., Ben T., Qiu S. Porous organic materials: strategic design and structure-function correlation // *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117. P. 1515-1563.
92. Tan L., Tan B., Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 3322-3356.
93. Yuan Y., Yang Y., Zhu G. Multifunctional porous aromatic frameworks: State of the art and opportunities // *Energy Chem.* 2020. Vol. 2. Iss. 5. P. 100037.
94. Cai X., Nie J., Yang G., Wang F., Ma C., Lu C., Chen Z. Phosphorus-rich network polymer supported ruthenium nanoparticles for nitroarene reduction // *Mater. Lett.* 2019. Vol. 240. P. 80-83.
95. Wang M.Y., Zhang Q.J., Shen Q.Q., Li Q.Y., Ren S.J. Truxenebased conjugated microporous polymers via different synthetic methods // *Chinese J. Polym. Sci.* 2020. Vol. 38. P. 151-157.
96. Lei Y., Tian Z.Y., Sun H.X., Liu F., Zhu Z.Q., Liang W.D., Li A. Low-resistance thiophene-based conjugated microporous polymer nanotube filters for efficient particulate matter capture and oil/water separation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. Vol. 13. P. 5823-5833.
97. Jiang J.-X., Su F., Trewin A., Wood C., Campbell N., Niu H., Dickinson C., Ganin A., Rosseinsky M., Khimyak Y., Cooper A. Conjugated Microporous Poly(aryleneethynylene) Networks // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 8574-8578.

98. Côté A.P., Benin A.I., Ockwig N.W., O’Keeffe M., Matzger A.J., Yaghi O.M. Porous, crystalline, covalent organic frameworks // *Science*. 2005. Vol. 310. P. 1166-1170.
99. Hu X.L., Li H.G., Tan B.E. COFs-based porous materials for photocatalytic applications // *Chinese J. Polym. Sci.* 2020. Vol. 38. P. 673-684.
100. W. Ji, Wang T.-X., Ding X., Lei S., Han B.-H. Porphyrin- and phthalocyanine-based porous organic polymers: From synthesis to application // *Coord. Chem. Rev.* 2021. Vol. 439. 213875.
101. Kuhn P., Antonietti M., Thomas A. Porous, covalent triazinebased frameworks prepared by ionothermal synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. P. 3450-3453.
102. Kamiya K. Selective single-atom electrocatalysts: a review with a focus on metal-doped covalent triazine frameworks // *Chem. Sci.* 2020. Vol. 11. P. 8339-8349.
103. Ben T., Ren H., Ma S.Q., Cao D.P., Lan J.H., Jing X.F., Wang W.C., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S.L., Zhu G.S. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. P. 9457-9460.
104. Shen Y.M., Xue Y., Yan M., Mao H.L., Cheng H., Chen Z., Sui Z.W., Zhu S. B., Yu X.J., Zhuang J.L. Synthesis of TEMPO radical decorated hollow porous aromatic frameworks for selective oxidation of alcohols // *Chem. Commun.* 2021. Vol. 57. P. 907-910.
105. Jung D., Chen Z.J., Alayoglu S., Mian M.R., Goetjen T.A., Idrees K.B., Kirlikovali K.O., Islamoglu T., Farha O.K. Postsynthetically modified polymers of intrinsic microporosity (PIMs) for capturing toxic gases // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. Vol. 13. P. 10409-10415.
106. Webstet O.W., Gentry F.P., Farlee R.D., Smart B.E. Hypercrosslinked rigid-rod polymers // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1992. Vol. 54. P. 477-482.
107. Li J.Q., Wang Z., Wang Q.Q., Guo L.Y., Wang C., Wang Z., Zhang S.H., Wu Q.H. Construction of hypercrosslinked polymers for high-performance solid phase microextraction of phthalate esters from water samples // *J. Chromatogr. A.* 2021. Vol. 1641. 461972.
108. Davankov V.A., Rogozhin S.V., Tsyurupa M.P. 1973. U.S. Pat.; 3,729,457
109. Hradil J., Králová E. Styrene-divinylbenzene copolymers postcrosslinked with tetrachloromethane // *Polymer.* 1998. Vol. 39. 6041-6048.
110. Macintyre F.S., Sherrington D.C., Tetley. L. Synthesis of ultrahigh surface area monodisperse porous polymer nanospheres // *Macromolecules.* 2006. Vol. 39. P. 5381-5384.

111. Wood C.D., Tan B.E., Trewin A., Niu H.J., Bradshaw D., Rosseinsky M.J., Khimyak Y.Z., Campbell N.L., Kirk R., Stöckel E., Cooper A.I. Hydrogen storage in microporous hypercrosslinked organic polymer networks // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 2034-2048.
112. Luo Y.L., Zhang S.C., Ma Y.X., Wang W., Tan B.E. Microporous organic polymers synthesized by self-condensation of aromatic hydroxymethyl monomers // *Polym. Chem.* 2013. Vol. 4. P. 1126-1131.
113. Woodward R.T. The design of hypercrosslinked polymers from benzyl ether self-condensing compounds and external crosslinkers // *Chem. Commun.* 2020. Vol. 56. P. 4938-4941.
114. Li B.Y., Gong R.N., Wang W., Huang X., Zhang W., Li H.M., Hu C.X., Tan, B. E. A new strategy to microporous polymers: knitting rigid aromatic building blocks by external cross-linker // *Macromolecules.* 2011. 44, 2410–2414.
115. Wang S.L., Zhang C.X., Shu Y., Jiang S.L., Xia Q., Chen, L. J.; Jin, S. B.; Hussain, I.; Cooper A. I.; Tan, B. E. Layered microporous polymers by solvent knitting method. *Sci. Adv.* 2017, 3, e1602610.
116. Germain J., Fréchet J.M.J., Svec, F. Nanoporous polymers for hydrogen storage, *Small*, 2009, 5, 1098.
117. Gilman H., Meals R. Rearrangements in the Friedel-Crafts alkylation of benzene // *J. Org. Chem.* 2002. Vol. 8. P. 126-146.
118. Rueping M., Nachtsheim B.J. A review of new developments in the Friedel-Crafts alkylation from green chemistry to asymmetric catalysis // *Beilstein J. Org. Chem.* 2010. Vol. 6. 6.
119. Wilson A.S.S., Hill M.S., Mahon M.F.; Dinoi, C.; Maron, L. Organocalcium-mediated nucleophilic alkylation of benzene // *Science.* 2017. Vol. 358. P. 1168-1171.
120. Soukupová K., Sassi A., Jeřábek K. Reinforcing of expanded polymer morphology using peroxy radical initiator // *React. Funct. Polym.* 2009. Vol. 69. P. 353-357.
121. Li L., Zhang A.J., Yu J.H., Li W.Q., Gao H., Tian K., Bai H. Onestep preparation of hierarchically porous polyureas: simultaneous foaming and hyper-crosslinking // *Polymer.* 2017. Vol. 108. P. 332-338.

122. Xia Y.X., Di T., Meng Z. H., Zhu T.T., Lei Y.J., Chen S., Li T.S., Li L. Versatile one-pot construction strategy for the preparation of porous organic polymers *via* domino polymerization // *Macromolecules*. 2021. Vol. 54. P. 4682-4692.
123. Fontanals N., Marcé R. M., Borrulla F., Cormack P.A., Hypercrosslinked materials: preparation, characterisation and applications // *Polym. Chem*. 2015. Vol. 6. P. 7231-7244.
124. Loshin A.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Porous Polymeric Substrates Based on Styrene-Divinylbenzene Copolymer for Reversed Phase and IonChromatography // *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. Vol. 2. P. 99-124*.
125. Minato H., Higosaki N., Isobe C. Polymerization of Naphthalene and Reactions of Polynaphthalene // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1969. Vol. 42. Iss. 3. P. 779-781.
126. Teng D.-G., Wei X.-Y., Yang Z., Zhu Q.-J., Gao H.-S., Li J.-H., Zhang M., Zong Z.-M. Investigation on Naphthalene and Its Derivatives-Based Microporous Organic Hyper-Cross-Linked Polymers *via* Different Methodologies // *Macromol. Chem. Phys*. 2020. 1900302.
127. Wang K., Jia Z., Yang X., Wang L., Gu Y., Tan B. Acid and base coexisted heterogeneous catalysts supported on hypercrosslinked polymers for one-pot cascade reactions // *J. Catal*. 2017. Vol. 348, 168-176.
128. Yuan M., Yang R., Wei S., Hu X., Xu D., Yang J., Dong Z. Ultra-fine Pd nanoparticles confined in a porous organic polymer: A leaching-and-aggregation-resistant catalyst for the efficient reduction of nitroarenes by NaBH_4 , // *J. Colloid Interface Sci*. 2019. Vol. 538. P. 720-730.
129. Liu Y., Chen X., Jia X., Fan X.; Zhang B., Zhang A. Hydroxyl-based hypercrosslinked microporous polymers and their excellent performance for CO_2 capture // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2018. Vol. 57. P. 17259-17265.
130. Li J., Wang X., Chen G., Li D., Zhou Y., Yang X., Wang J. Hypercrosslinked organic polymer based carbonaceous catalytic materials: Sulfonic acid functionality and nano-confinement effect // *Appl. Catal. B: Environ*. 2015. Vol. 176. P. 718-730.
131. Dong K., Zhang J., Luo W., Su L., Huang Zh. Catalytic conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethyl furfural over sulfonated hyper-cross-linked polymer in DMSO // *Chem. Eng. J*. 2018. 334. P. 1055-1064.

132. 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. Vol. 135. P. 5793.

133. Nath I., Chakraborty J., Khan A., Arshad M.N., Azum N., Rab M.A., Asiri A.M., Alamry K.A., Verpoort F. Conjugated mesoporous polyazobenzene-Pd(II) composite: A potential catalyst for visible-light-induced Sonogashira coupling // *J. Catal.* 2019. Vol. 377. P. 183-189.

134. Budd P., Price C. The nitration of polystyrene // *Polymer.* 1993. Vol. 34. Iss. 16. P. 3509.

135. Dalla Valle C., Zecca M., Rastrelli F., Tubaro C., Centomo P. Effect of the Sulfonation on the Swollen State Morphology of Styrenic Cross-Linked Polymers // *Polymers.* 2020. Vol. 12. P. 600

136. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // *Journal of the American Chemical Society.* 1938. Vol. 60. Iss. 2. P. 309-319.

137. Lippens B.C., De Boer J.H. Studies on pore systems in catalysts: V. The *t* method // *Journal of Catalysis.* 1965. Vol. 4. Iss. 3. P. 319-323.

138. Hudec P., Smiešková A., Idek Z., Schneider P., Šolcová O. Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method – State-of-the-art // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 2002. Vol. 142. P. 1587-1594.

139. Harkins W.D., Jura G. Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid // *Journal of the American Chemical Society.* 1944. Vol. 66. Iss. 8. P. 1366-1373.

140. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. для студ. учреждений высш. обр. : в 2 т. Т. 2. / Н.В. Алов [и др.] ; под ред. А.А. Ищенко. 3-е изд., стер. М. : Академия, 2014. 416 с.

141. Асеев В.А. Приборы и методы исследования наноматериалов фотоники: учебное пособие / В.А. Асеев, В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров. СПб: Изд-во Университета ИТМО, 2015. 130 с.

142. 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. Vol. 11. 878.

143. Бахвалова Е.С., Никошвили Л.Ж. Безлигандные палладий содержащие моно- и биметаллические каталитические системы на основе сверхсшитого полистирола в реакции Сузуки-Мияура // *Химия: достижения и перспективы. Сборник научных статей по материалам V Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых*. 2020. С. 99-101.

144. Nikoshvili L.Zh., Tupikina E.P., Kiwi-Minsker L. Copper- and Amine-free Sonogashira Cross-Coupling in the Presence of Ligandless Pd-containing Catalyst // *Chemical Engineering Transactions*. 2021. Vol. 88. P. 271-276.

145. Krusenbaum A., Geisler J., Kraus F.J.L., Grätz S., Höfler M.V., Gutmann T., Borchardt L. The mechanochemical Friedel-Crafts polymerization as a solvent-free cross-linking approach toward microporous polymers // *J. Polym. Sci.* 2022. Vol. 60. P. 62-71.

146. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений; перевод с английского – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2014. С. 557.

147. Попов А.Ю., Блинникова З.К., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Синтез и физико-химические свойства сверхсшитых полистирольных материалов ограниченного доступа // *Высокомолекулярные соединения (Серия Б)*. 2018. Т. 60. № 5. С. 1-8.

148. Gao M., Wang J., Shang W., Chai Y., Dai W., Wu G., Guan N., Li L. Zeolite-Encaged Palladium Catalysts for Heterogeneous Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions // *Catal. Today*. 2023. Vol. 410. P. 237-246.

149. Ruiz J.R., Jimenez-Sanchidrian C., Mora M. Suzuki cross-coupling reaction of fluorobenzene with heterogeneous Palladium catalysts. *J. Fluorine Chem.* 2006. Vol. 127. P. 443-445.

150. Crawford K.A., Cowley A.H., Humphrey S.M. Bis(imino)acenaphthene (BIAN)-supported palladium(II) carbene complexes as effective C-C coupling catalysts effects in organic and aqueous media // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4. P. 1456-1464.

151. Xiao Q., Sarina S., Jaatinen E., Jia J., Arnold D., Liu H., Zhu H. Efficient photocatalytic Suzuki cross-coupling reactions on Au-Pd alloy nanoparticles under visible light irradiation // *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16. P. 4272-4285.









152. Adamo C., Amatore C., Ciofini I., Jutand A., Lakmini H. // *J Am Chem Soc.* 2006. Vol. 128. P. 6829-6836.
153. Collins G., Schmidt M., O'Dwyer C., Holmes J.D., McGlacken G.P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. P. 4142-4145.
154. Saini S., Kumar K., Saini P., Sethi M., Meena P., Dandia A., Weigand W., Parewa V. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2024. Article ASAP.
155. Jang W., Yun J., Ludwig L., Jang S.G., Bae J.Y., Byun H., Kim J.-H. // *Front. Chem.* 2020. Vol. 8. P. 834.
156. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. Анализ дифференциальной селективности по фазовым траекториям каталитических реакций: новые аспекты и применения // *Кинетика и катализ.* 2019. № 5. С. 555-557.
157. 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.
158. Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А, Шмидт А.Ф. Влияние добавок солей и фосфинов на состав активных комплексов палладия в реакции Мицороки–Хека с ангидридами ароматических кислот // *Кинетика и катализ.* 2022. № 2. С. 234-246.
159. Scott N.W.J., Ford M.J., Jedd N., Eyles A., Simon L., Whitwood A.C., Tanner T., Willans C.E., Fairlamb I.J.S. A Dichotomy in Cross-Coupling Site Selectivity in a Dihalogenated Heteroarene: Influence of Mononuclear Pd, Pd Clusters, and Pd Nanoparticles – the Case for Exploiting Pd Catalyst Speciation // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143. P. 9682-9693.
160. Kalek M., Jezowska M., Stawinski J. Preparation of Arylphosphonates by Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling in the Presence of Acetate Additives: Synthetic and Mechanistic Studies // *Adv. Synth. Catal.* 2009. Vol. 351. P. 3207-3216.
161. Jutand A. Mechanism of Palladium-Catalyzed Reactions: Role of Chloride ions // *Appl. Organometal. Chem.* 2004. Vol. 18. P. 574-582.
162. Ivančić A., Košmrlj J., Gazvoda M. Mechanism of copper-free Sonogashira reaction operates through palladium-palladium transmetallation // *Commun. Chem.* 2023. Vol. 6. P. 51.

163. Fu F., Xiang J., Cheng H., Cheng L., Chong H., Wang S., Li P., Wei S., Zhu M., Li Y. A robust and efficient Pd₃ cluster catalyst for the Suzuki reaction and its odd mechanism // ACS Catal. 2017. Vol. 7. P. 1860-1867.









164. Bakhvalova E.S., Bykov A.V., Markova M.E., Lugovoy Y.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. P. 4938.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Полимеры, полученные в рамках работы









Таблица А – Полимеры, полученные в рамках работы и условия их синтеза

Название и фото	Мономер	Количество метилаля	Количество катализатора	Растворитель
1	2	3	4	5
Б360 	бензол	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
Б360(Br) 				
15-Б360 	бензол	60 ммоль	15 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
30-Б360 				
НФ15 	нафталин	15 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
НФ30 				
НФ60 	нафталин	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
НФ80 				





Продолжение таблицы А

1	2	3	4	5
НФ120	 нафталин 20 ммоль	120 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
НФ(ХМ)				
 нафталин 20 ммоль	нафталин 20 ммоль	-	60 ммоль AlCl ₃	CH₂Cl₂ 20 мл
НФ(ХФ)				
 нафталин 20 ммоль	нафталин 20 ммоль	-	60 ммоль AlCl ₃	CHCl₃ 20 мл
АНТ				
 антрацен 20 ммоль	антрацен 20 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
ФНН				
 фенантрен 20 ммоль	фенантрен 20 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
ТЛ				
 толуол 20 ммоль	толуол 20 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
НЛ60				
 нафтол 20 ммоль	нафтол 20 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
КК				
 коричная кислота 20 ммоль	коричная кислота 20 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл

Продолжение таблицы А

1	2	3	4	5	
БЗ+НФ	 Метилаль сразу	бензол и нафталин по 10 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
БЗ+АНТ		бензол и антрацен по 10 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
НФ+АНТ		нафталин и антрацен по 10 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
БЗ+НФ+АНТ		бензол, нафталин, антрацен по 6.7 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
БЗ+ФНН		бензол и фенантрен по 10 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
НФ+ФНН		нафталин и фенантрен по 10 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
АНТ+ФНН		антрацен и фенантрен по 10 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
НЛ+ФНН		нафтол и фенантрен по 10 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл

Продолжение таблицы А

1	2	3	4	5
ИНД				
	индол 20 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
КРБ				
	карбазол 20 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
ИНД+ФНН				
	индол и фенантрен по 10 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл
КРБ+ФНН				
	карбазол и фенантрен по 10 ммоль	60 ммоль	60 ммоль FeCl ₃	1,2-ДХЭ 20 мл

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Результаты исследования полимеров, синтезированных в присутствии разного количества FeCl_3 , методом термогравиметрического анализа

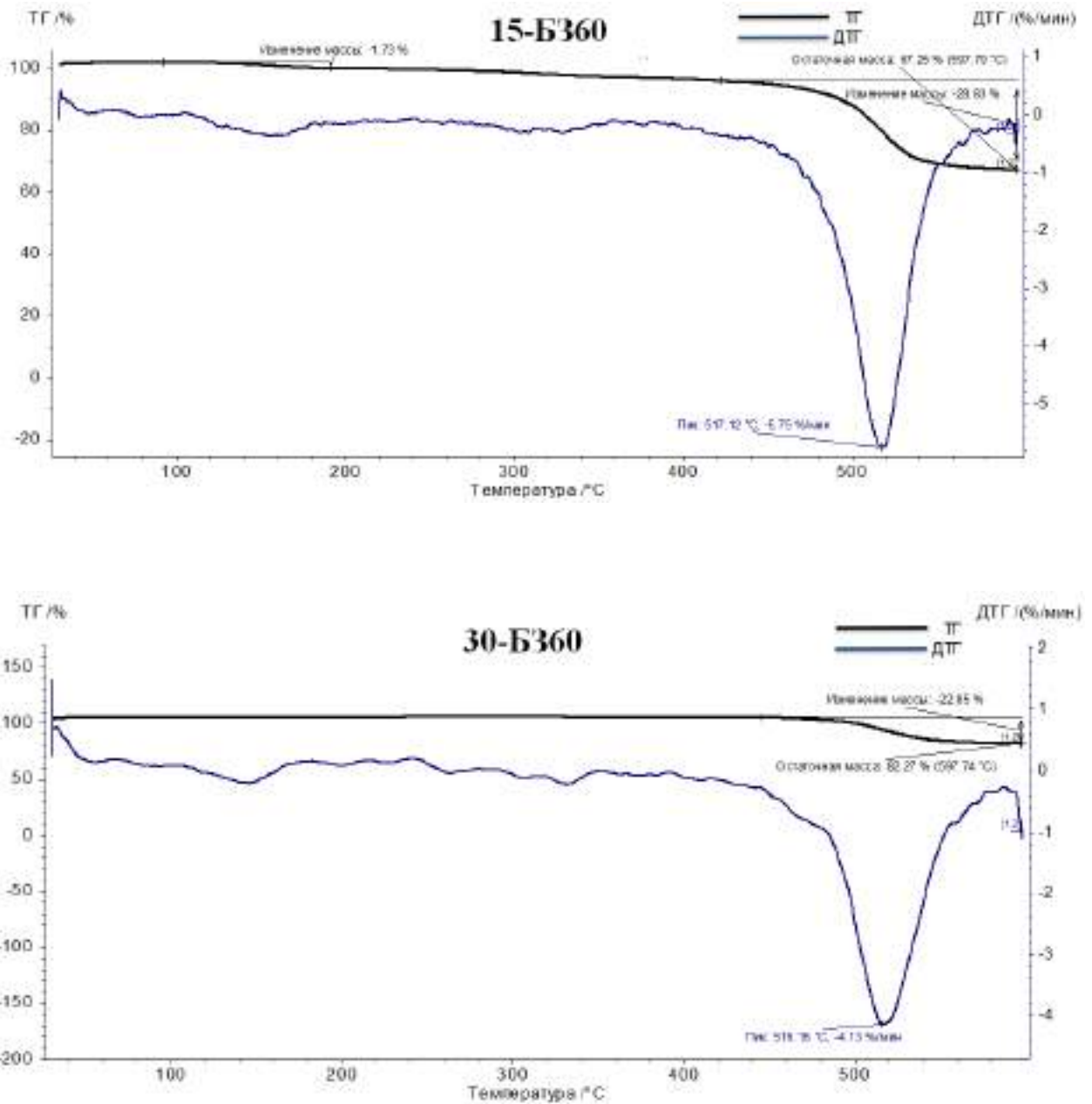


Рисунок Б1 – ТГ кривые полимеров, синтезированных с применением 15 ммоль и 30 ммоль катализатора сшивания

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Результаты исследования полимеров, синтезированных в присутствии разного количества метилаля, методом термогравиметрического анализа

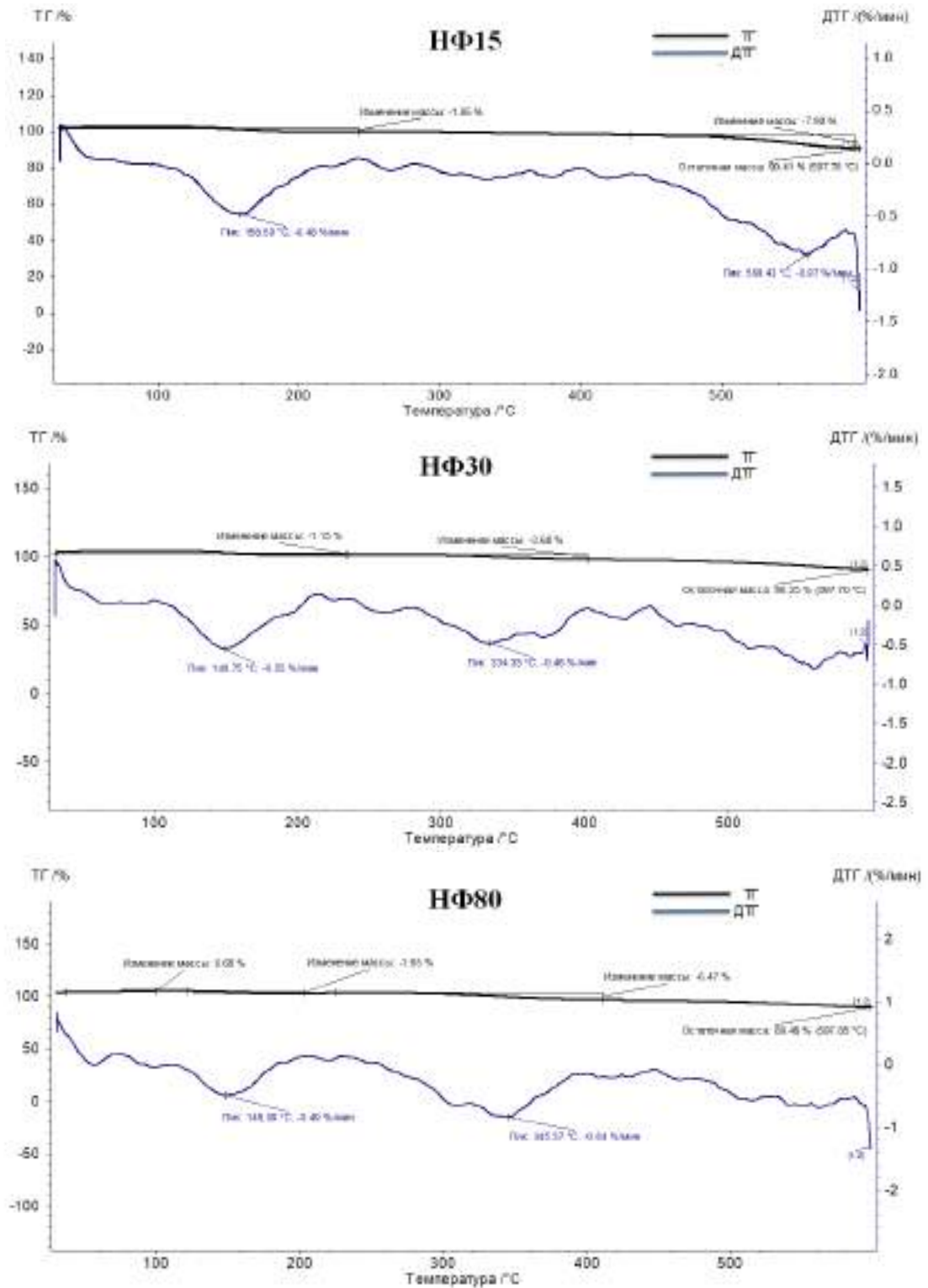
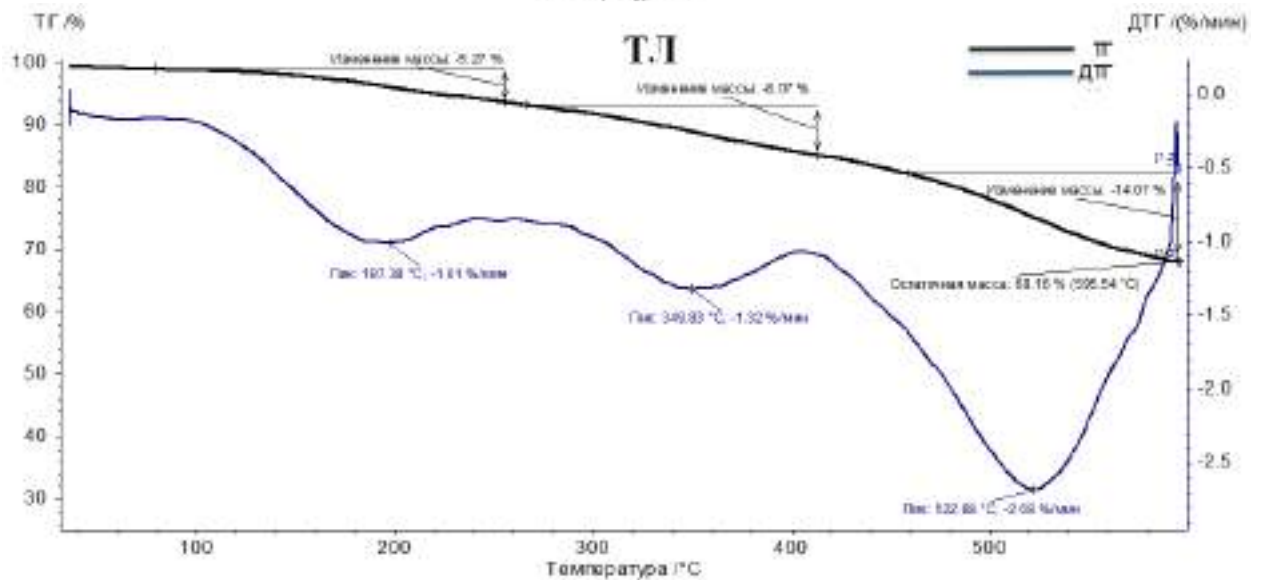
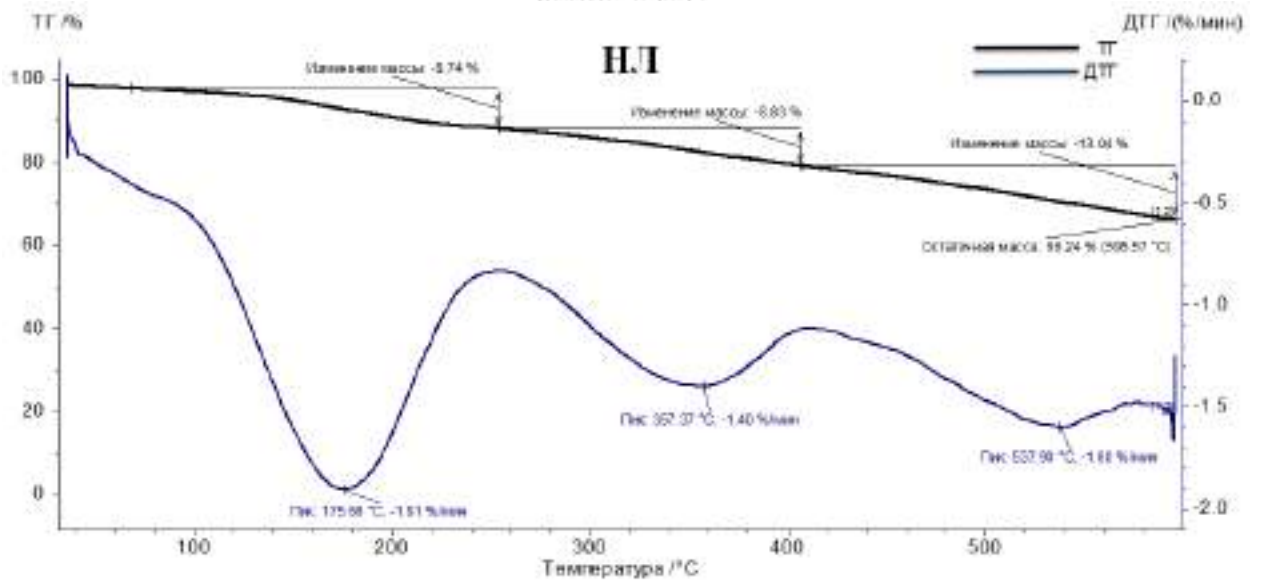
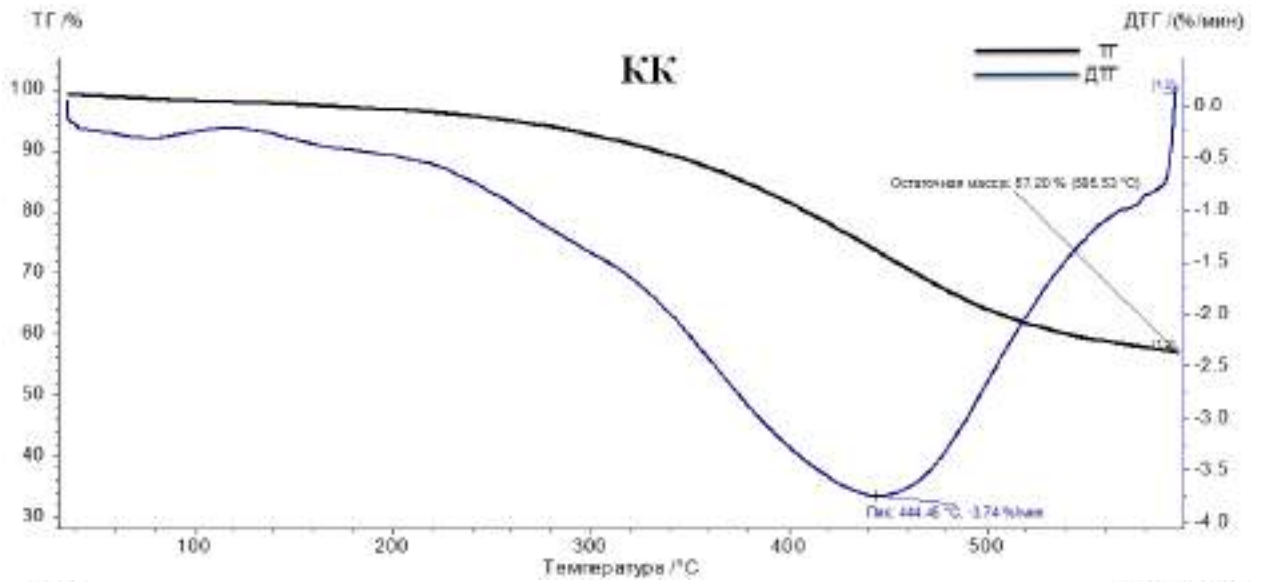
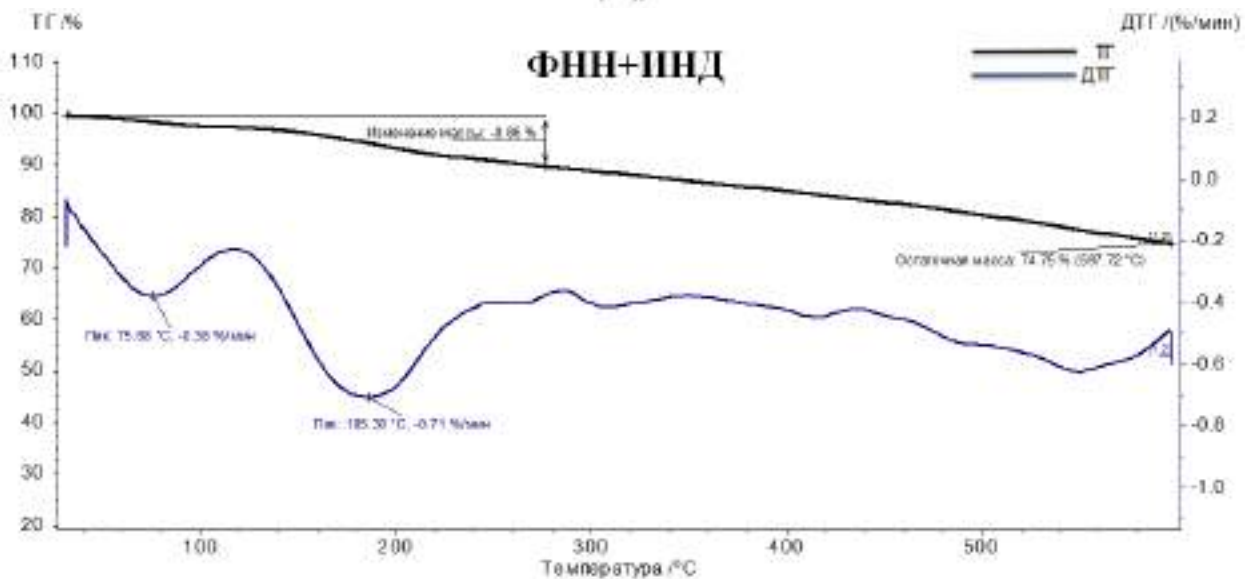
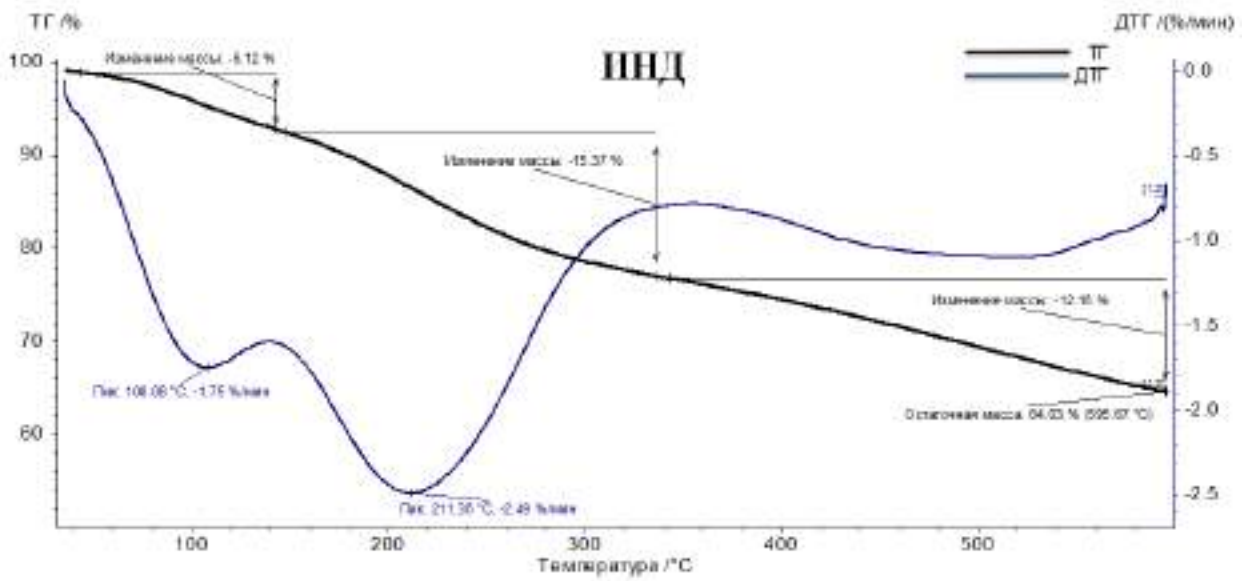
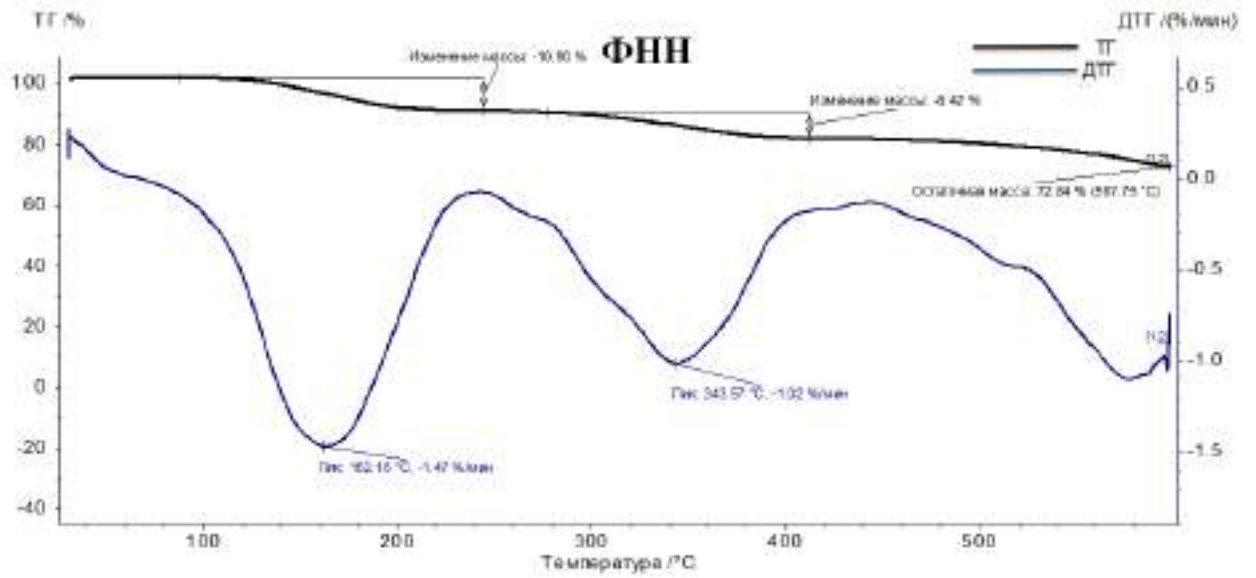


Рисунок В1 – ТГ кривые полимеров, синтезированных с применением 15 ммоль и 30 ммоль и 80 ммоль сшивающего агента – метилаля

ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Результаты исследования полимеров, синтезированных с применением разных мономеров, методом термогравиметрического анализа



Продолжение приложения Г



Продолжение приложения Г

