

Полынский Михаил Вячеславович

«Квантово-химическое исследование палладиевых каталитических систем и эволюции катализаторов в реакциях сочетания с арилгалогенидами»

Шифры специальностей: 02.00.04 — физическая химия,

02.00.03 — органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002.222.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: +7 (499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

10 августа 2020 года

Дата приема к защите

11 августа 2020 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК

<https://vak.minobrnauki.gov.ru/>

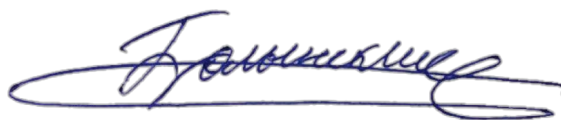
12 августа 2020 года

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского

Российской академии наук (ИОХ РАН)

На правах рукописи



Полынский Михаил Вячеславович

**Квантово-химическое исследование палладиевых
каталитических систем и эволюции катализаторов
в реакциях сочетания с арилгалогенидами**

Автореферат диссертации

На соискание ученой степени кандидата химических наук

02.00.04 — Физическая химия

02.00.03 — Органическая химия

Москва — 2020

Работа выполнена в Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

НАУЧНЫЙ	Анаников Валентин Павлович
РУКОВОДИТЕЛЬ	академик РАН, д.х.н., зав. Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 ИОХ РАН
ОФИЦИАЛЬНЫЕ	Корлюков Александр Александрович
ОППОНЕНТЫ	Проф. РАН, д.х.н., в.н.с. Лаборатории рентгеноструктурных исследований ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
	Кетков Сергей Юлиевич
	д.х.н., в.н.с., заведующий Лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук
ВЕДУЩАЯ	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ОРГАНИЗАЦИЯ	Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук

Защита состоится «13» ОКТЯБРЯ 2020 г. В 12:30 на заседании диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru/>.

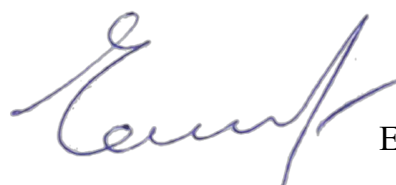
Автореферат разослан «25» АВГУСТА 2020 года.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.222.02

доктор химических наук



Елисеев О. Л.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования.

Катализируемые Pd реакции образования связей углерод-углерод играют основополагающую роль в современной органической химии. Соединения палладия в роли (пре)катализаторов реакций сочетания известны как высокой активностью, так и исключительной универсальностью.

Как молекулярные механизмы, так и путь с участием Pd-наночастиц (НЧ) могут комбинироваться в каталитических условиях: образуется «коктейль» каталитических центров, а каталитическая система претерпевает сложные динамические превращения в ходе реакции. Ключевое значение для предсказания активности приобретает явление эволюции катализатора в ходе реакции — изменение природы реакционных центров. Важно также понимание путей активации и дезактивации катализатора, исследование которых также можно отнести к области динамического катализа.

Направленный дизайн катализаторов — одна из основных задач современного катализа. Для эффективного направленного дизайна важно понимание механизма и наличие модели эволюции катализатора в ходе реакции. Методы вычислительной химии позволяют напрямую моделировать короткоживущие частицы, которые нередко находятся в ультранизких концентрациях и с трудом могут быть обнаружены современными экспериментальными методами. Понимание взаимодействий между компонентами каталитических систем на молекулярном и надмолекулярном уровнях и предсказание структуры активных каталитических центров — основа для реализации стратегии направленного компьютерного дизайна.

Цель представленной работы заключается в исследовании динамических превращений каталитических Pd-систем в некоторых реакциях сочетания с арилгалогенидами, выявлении факторов, влияющих на активность и стабильность, выявлении элементарных реакций вне классических каталитических циклов. Ввиду распространенности нанесенных Pd-катализаторов предлагается рассмотреть поверхность графена как модель углеродной подложки и теоретически исследовать адсорбцию Pd(0) и арилгалогенидов на ней.

Ключевыми задачами данного исследования стали исследования основных физических и химических взаимодействий между: 1) поверхностью углерода и арилгалогенидами; 2) поверхностью углерода и Pd(0); 3) между Pd(0), субстратом реакции и различными растворенными молекулярными соединениями Pd; 4) между металлокомплексами Pd в растворе и побочным продуктом реакции Негиши ZnX_2 как примером процесса, в котором взаимодействие катализатор-продукт может вызывать ингибирование.

Подробное описание **разработанности темы исследования** дано во введении к основному тексту диссертации. Систематическое квантово-химическое моделирование превращений наночастиц и металлокомплексов палладия в ходе реакций сочетания и функционализации с арилгалогенидами, сравнимое с описанным в подразделе 3.1, согласно проведенному обзору литературы, ранее не проводилось. Образование интерметаллических частиц цинк-палладий (подраздел 3.2) — мало описанная в литературе тема, известные примеры обсуждаются в подразделах 2.2 и 3.2. Здесь кратко отметим, что в пункте 3.3.1 вводятся новые атомистические модели линейных дефектов на поверхности углерода, в то время как в литературе почти всегда рассматриваются точечные дефекты. В пункте 3.3.2 обосновывается эффективность квантово-химических полужэмпирических методов для моделирования систем с графеном, органическими и неорганическими молекулами, при этом в подавляющем большинстве случаев используются методы теории функционала плотности (ТФП).

Научная новизна исследования заключается в следующем. Впервые рассмотрены Pd НЧ и молекулярные формы Pd в одной модельной системе в рамках одного исследования. Впервые на основе компьютерного моделирования была сформулирована модель образования «коктейля» различных молекулярных частиц палладия под действием арилгалогенидов, фосфиновых лигандов, модельного основания триметиламина и галогенид-анионов.

Впервые рассмотрены биметаллические Zn(II)-Pd(II)-комплексы, образующиеся из Ar-Pd-X-интермедиатов в каталитическом цикле реакции Негиши и побочного продукта реакции ZnX_2 . Впервые рассмотрены биметаллические Zn(II)-Pd(0)-комплексы, образующиеся ассоциацией низкокоординированных комплексов $[Pd(PR_3)_2]$ в ТГФ и ZnX_2 . На основе анализа распределения электронной плотности предложено, что

Zn(II)-Pd(0)-связь в них можно отнести к донорно-акцепторному типу, а сами соединения — к классу биметаллических льюисовых пар. Впервые была выдвинута теоретическая модель автозамедления реакции Негиши на основе ТФП-расчетов в результате образования побочного продукта — галогенидов цинка. Также была предложена новая модель, описывающая промотирующее действие добавок галогенидов лития в реакции Негиши.

Применена новая модель ступенчатой поверхности углерода для оценки сродства Pd(0) к поверхности.

Впервые была показана применимость и высокая точность полуэмпирического квантово-химического метода PM6-DH2 для расчета теплот адсорбции органических и неорганических молекул на поверхности графена. Выдвинута гипотеза о существенной роли катализа вымытыми с поверхности Pd(0) физически иммобилизованными Pd-комплексами в реакциях сочетания ArX с катализатором Pd/C.

Следующие факторы обуславливают **теоретическую значимость работы**. Одна из сформулированных в диссертационной работе моделей описывает эволюцию палладиевых каталитических систем в общем случае реакций кросс-сочетания и функционализации арилгалогенидов. Модели автозамедления реакции Негиши и промотирующего действия добавок LiX (X – Cl, Br, I) расширяют понимание механизма данного синтетического метода. Предложены рекомендации по использованию полуэмпирических методов PM6-DH2 в квантово-химическом моделировании адсорбции на графене.

Детальное описание физических и химических взаимодействий, превращений интермедиатов, в том числе различных высоко реакционноспособных Pd-интермедиатов — вклад в теоретический базис для дальнейшего направленной разработки новых оптимальных катализаторов.

Практическая значимость работы: выявлены положительные аспекты динамического катализа, являющиеся основой разработки универсальных Pd-катализаторов. Используя выдвинутые модели, можно оценить влияние избытка субстрата, добавок основания или солей на стабильность систем при планировании или оптимизации синтезов с ArX целенаправленно разрабатывать более эффективные (пре)катализаторы в реакции Негиши. Кроме этого, полезным в планировании синтеза нанесенных катализаторов Pd/C можно считать теоретически полученный ряд, сравнивающий сродство разных точечных и линейных дефектов углеродной поверхности.

Методология и методы исследования. Эта диссертация представляет собой теоретическую работу, выполненную посредством квантово-химического моделирования. Исследовались термодинамические параметры элементарных химических реакций и физические взаимодействия (адсорбция) на уровнях теории, включающих PM6-DH2, PM6-D3, RI-PBE/def2-TZVPD-gCP, B97-3c, RI-TPSS-D3(BJ)/def2-SVP-gCP, и другие. Все методы и модели перечислены в приложении А диссертации. Использовались как неперiodические (молекулы), так и периодические модели металлического палладия (трехмерно-периодическая) и углеродных материалов (двумерно-периодическая).

Положения, выносимые на защиту: 1) Модель образования «коктейля» различных форм Pd — наночастиц, металлокомплексов, включая олигомерные, галогенидов и металлического Pd — в реакциях, в которых окислительное присоединение ArX играет ключевую роль; модель описывает активацию и дезактивацию (эволюцию) каталитической системы в ходе реакции; 2) Модель дезактивации Pd-систем в результате восстановительного элиминирования биариллов комплексами Pd(IV) и сопряженного образования галогенидов PdX_2 , требующих повторной химической активации; 3) Обоснование роли олигомерных частиц $L[ArPdX]_nL$ как «вымытого Pd» с помощью квантово-химических расчетов; 4) Модель самозамедления реакции Негиши в результате связывания ZnX_2 с каталитическими центрами; 5) Модель, объясняющая промотирующую роль LiX в реакции Негиши через образование цинкатов $[ZnX_4]^{2-}$, не способных связывать каталитические центры; 6) Теоретическое рассмотрение природы Pd(0)-Zn(0)-связи в биметаллических комплексах, образующихся в результате ассоциации PdL_2 и ZnX_2 в ТГФ; 7) Модель сродства дефектов на поверхности углерода по отношению к Pd(0), полученная на основе ТФП-расчетов; 8) Полуэмпирический квантово-химический метод PM6-DH2 рекомендуется как обеспечивающий высокую точность предсказания энергий адсорбции молекул газов и ароматических углеводородов на графене; 9) Адсорбция замещенных арилгалогенидов на поверхности углерод-органический растворитель (ДМФА) — термодинамически выгодный процесс согласно результатам квантово-химического моделирования методами PM6-DH2 и PM6-D3 с использованием континуальной модели растворителя.

Достоверности результатов способствует точность современных квантово-химических методов. Результаты проведенного моделирования сравнивались с имеющимися экспериментальными данными. В частности, пунктах 3.1.8 и 3.2.6 приведены

ссылки на работы других коллективов, отмечающие согласование выдвинутых моделей и экспериментальных наблюдений. Количественное соответствие с экспериментальными наблюдениями, где его можно было провести благодаря наличию данных, находится в пределах, ожидаемых для современных методов вычислительной химии.

Апробация работы. Результаты были представлены на «International Conference Molecular Complexity in Modern Chemistry (MCMC-2014, Москва)», «5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level" (Москва, 2018 г.)», «XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019" (Санкт-Петербург)» и «The International Conference "Catalysis and Organic Synthesis" (ICCOS-2019, Москва)», «Зимней конференции молодых ученых по органической химии (WSOC-2015, Красновидово, Московская область)», «2-й Зимней конференции молодых ученых по органической химии WSOC-2016 (Красновидово)», «WSOC 2018. Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней (Красновидово)».

Личный вклад автора. Автор проводил сбор и анализ литературных данных, участвовал в планировании или самостоятельно планировал исследования, создавал модельные системы в программах-молекулярных редакторах, проводил все квантово-химические расчеты за исключением расчетов в рамках ТФП, представленных в таблице на стр. 106 диссертации, которые выполнил к.х.н. Е.Г. Гордеев. Автор также выполнил весь анализ результатов, участвовал в подготовке рукописей, переписке с издательствами. Представленная финальная версия работы включает результаты более чем 1500 отдельных квантово-химических расчетов различной вычислительной сложности.

Объём работы составил 233 страницы, 68 рисунков и 97 таблиц. В списке цитируемой литературы 438 наименований.

Автор выражает **благодарность** к.х.н. Е. Гордееву, к.х.н. Е. Пенцаку, к.х.н. А. Капшину, профессору Технологического университета г. Делфт Е. Пидько, П. Новикову, к.х.н. Г. Вирясовой и к.х.н. А. Абелю, А. Ерофеевой, профессору Национального университета Сингапура С. Козлову и профессору Университета Барселоны К. Нейману. Сердечно благодарю Екатерину Мартынку.

Основное содержание работы

Литературный обзор

В начале рассматриваются общепринятые молекулярные механизмы Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания и функционализации с арилгалогенидами. Затем приводится краткая сводка обзорных работ, посвященных каталитическим системам на основе наночастиц (НЧ) Pd, в том числе нанесенных на поверхность-носитель. Отмечается, что в качестве носителя часто используются углеродные наноструктурированные материалы. Рассматриваются работы, посвященные моделированию взаимодействий между поверхностью углерода и переходными металлами, а также органическими молекулами.

Обозреваются экспериментальные исследования явления вымывания и обратного захвата Pd с поверхности НЧ в ходе реакций кросс-сочетания и функционализации, критически оцениваются методы дифференциации гомогенных и гетерогенных процессов. Рассматриваются работы, в которых описан обратный процесс — деградация лиганда при сохранении активности каталитической системы.

Рассматривается понятие динамического катализа — явления, при котором природа каталитически активных центров меняется в ходе реакции. Дается обзор того ограниченного числа работ, которые посвящены моделированию динамических превращений Pd-катализаторов. В заключении литературного обзора приводятся примеры проблем, вызываемых динамическими превращениями, а компьютерное моделирование внециклических элементарных реакций, химических и физических взаимодействий между компонентами каталитических систем предлагаются как основа для понимания динамического катализа.

Обсуждение результатов

Взаимодействия ArX и $Pd(0)$, образование «коктейля» вымытых частиц Pd

Молекулярные Pd-прекатализаторы в ходе реакции нередко образуют НЧ, а НЧ могут высвобождать молекулярные частицы: моно- и олигомерные комплексы (рисунок 1). Частичное (реже — полное) растворение НЧ называется вымыванием (leaching),

а противоположный молекулярный процесс — обратным захватом. Рассмотрим суммарный процесс вымывания-захвата (ΔE_{leach}) как набор элементарных стадий (рисунк 1):

$$\Delta E_{leach} = \Delta E_{det} + \Delta E_{bind} + \Delta E_{OA} + \Delta E_{oligo} = \Delta E_{det} + \Delta E_{stab},$$

$$\Delta E_{stab} = \Delta E_{bind} + \Delta E_{OA} + \Delta E_{oligo},$$

где первым идет отрыв молекулярных частиц Pd (ΔE_{det}), затем связывание лигандов (ΔE_{bind}) и (или) окислительное присоединение (ΔE_{OA}) и последующей олигомеризации образовавшихся частиц (ΔE_{oligo}) и дополнительным связыванием лигандов (ΔE_{bind}). Энергии ΔE_{det} рассчитывались в рамках ТФП с функционалом PBE, методом PAW и базисом плоских волн, а ΔE_{stab} вычислялись на уровне теории RI-PBE/def2-TZVPD. Рассчитанные этими методами энергии реакций согласуются в пределах 1 ккал/моль на тестовой выборке.

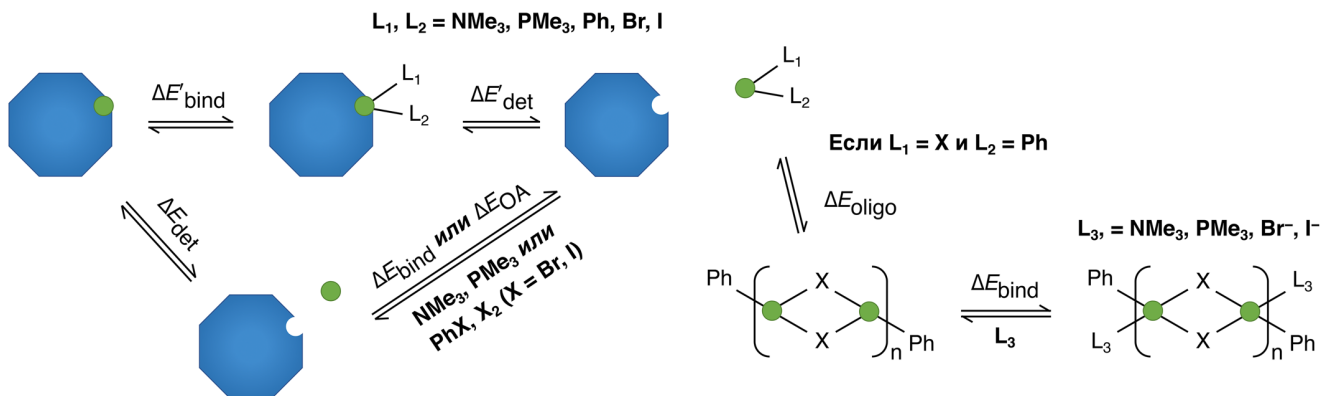


Рисунок 1 — Модель процессов вымывания и обратного захвата в каталитических системах с Pd. Наночастица Pd синего цвета. Атом Pd или молекулярный кластер — зеленого цвета. Адаптировано из [1], © 2019 Американское химическое общество.

Рассмотрено отделение неэквивалентных атомов от НЧ Pd₇₉, Pd₁₄₀ и Pd₁₁₆ как показано на рисунке 2. Величина ΔE_{det} увеличивается пропорционально количеству разорванных связей N_{broken} . Атомы «v» на вершинах НЧ характеризуются наименьшим координационным числом (N_{broken} равно шести, ΔE_{det} от 82,9 до 83,5 ккал/моль) по сравнению с краевыми атомами «e» (N_{broken} равно семи, ΔE_{det} от 91,1 до 93,8 ккал/моль) и атомами граней «f», «f_a» и «f_b» (N_{broken} равно девяти, ΔE_{det} от 101,7 до 104,8 ккал/моль). Удаление атома из кристалла приводит к разрыву 12 Pd-Pd-связей и является эндотермическим процессом (115,1 ккал/моль).

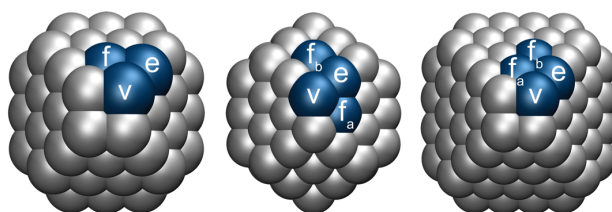


Рисунок 2 — Модели НЧ Pd_{79} , Pd_{116} и Pd_{140} . Неэквивалентные атомы отмечены синим цветом. Воспроизведено из [1], © 2019, Американское химическое общество.

Были рассмотрены модельные превращения вымытых с поверхности монопалладиевых комплексов вне классических каталитических циклов реакций сочетания с арилгалогенидами (рисунок 3), среди них — процесс гомосочетания ArX , характерный для Pd -систем в присутствии ArX .

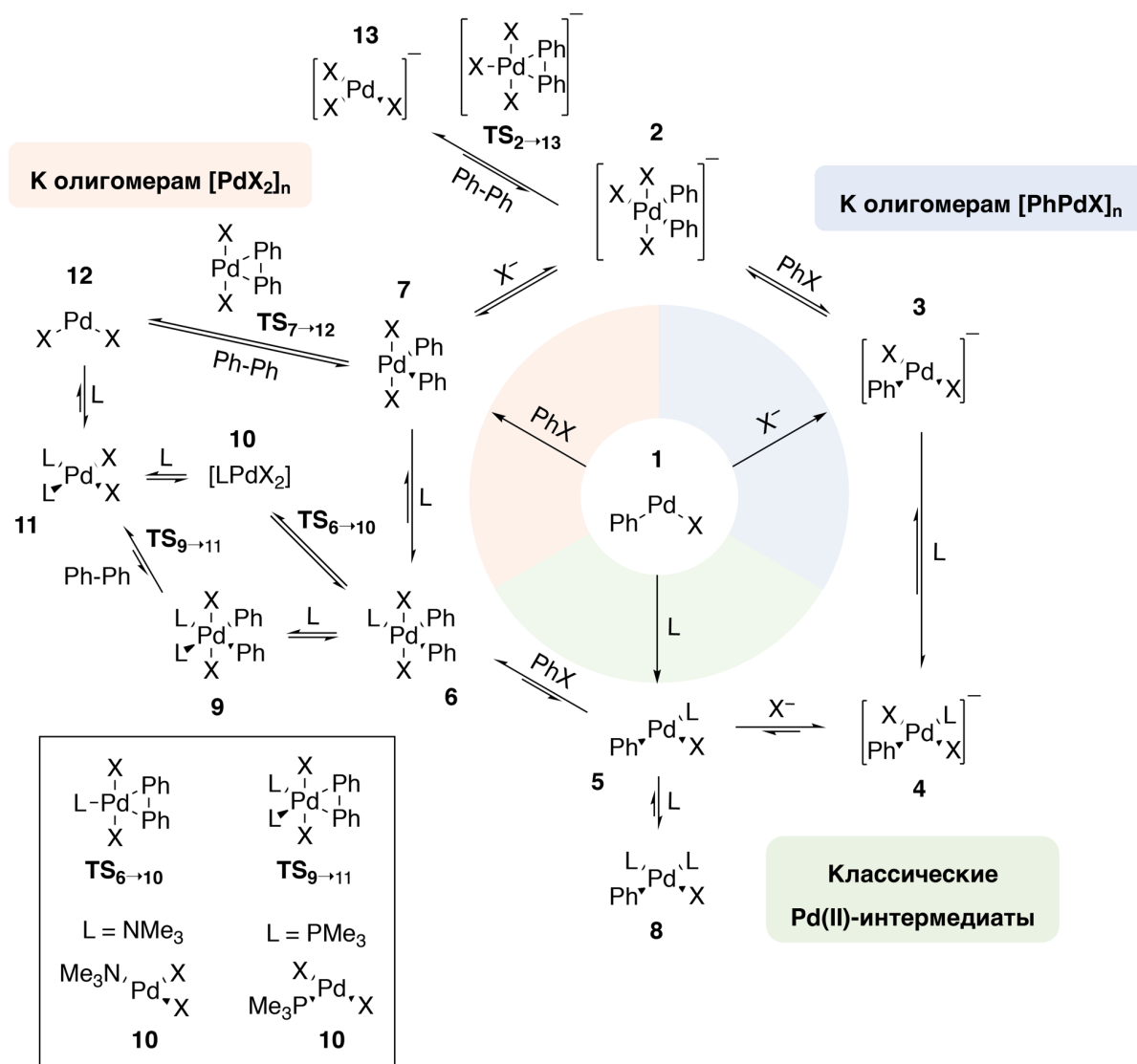


Рисунок 3 — Модельные превращения монопалладиевых комплексов. См. расчетные ΔE и энергии активации реакций $\Delta E^\ddagger$ в пункте 3.1.5 диссертации. Адаптировано из [1], © 2019, Американское химическое общество.

Активные формы Pd могут подвергаться превращению в галогениды посредством восстановительного элиминирования биариллов из комплексов Pd (IV) (рисунок 3). Соли PdX_2 часто используются в качестве прекатализаторов, но требуют активации (восстановления до нулевой степени окисления), поэтому гомосочетание AgX не только приводит к образованию нежелательного побочного продукта, но также снижает активность системы.

Олигомеризацию вымытых в раствор частиц и дополнительное связывание лигандов следует рассматривать как одновременные процессы для формулировки адекватной и реалистичной модели «коктейля» частиц Pd. Репрезентативные оптимизированные структуры образующихся в их результате ди- и тетрапалладиевых частиц $\text{L}[\text{PhPdI}]_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{I}^-$, NMe_3 и PMe_3), $\text{L}[\text{PhPdI}]_4\text{L}$ ($\text{L} = \text{Br}^-$, I^-) и $[\text{Pd}_n\text{I}_{2n}]\text{I}^{2-}$ изображены на рисунке 4.

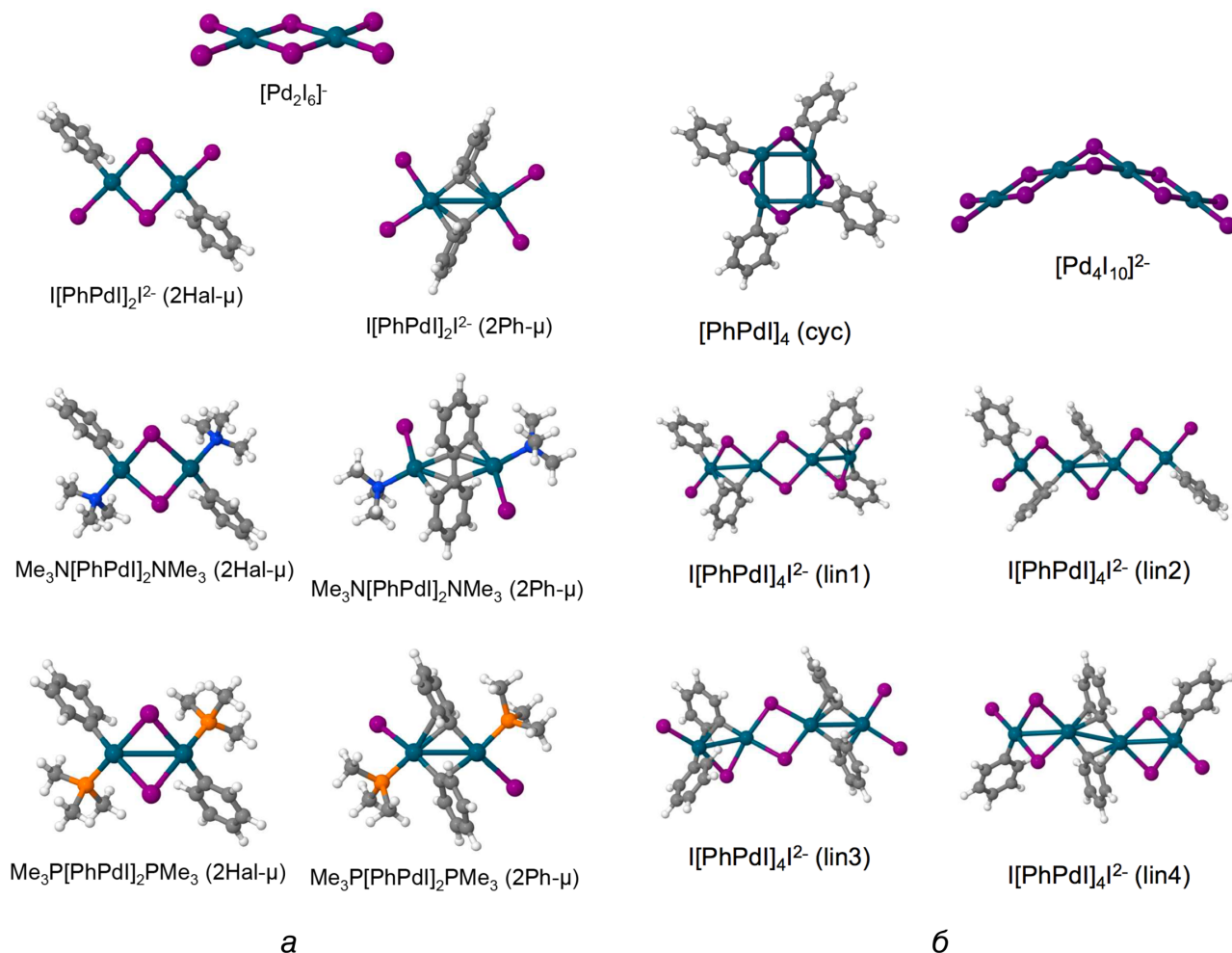


Рисунок 4 — Оптимизированные структуры репрезентативных (а) димерных и (б) тетрамерных интермедиатов. Адаптировано из [1], © 2019, Американское химическое общество.

Было установлено, что стабилизация с помощью окислительного присоединения ArX , координации основания (моделировалось как NMe_3) и связывания анионов X^- (из добавок солей-промоторов) особенно важны в таких системах. В результате этих процессов образуются интермедиаты $\text{L}[\text{ArPd(II)X}]_n\text{L}$, которые представляют собой пул «вымытого Pd», доступного для катализа (рисунок 5).

Пул необратимо дезактивированного Pd(0) содержит наночастицы с гранями, характеризующимися индексами Миллера (1 1 1) и (1 0 0), а также твердую фазу металлического Pd с низкой удельной поверхностью. Все эти формы Pd характеризуются тем, что энергию отрыва атомов сложно компенсировать экзотермическими ОП ArX , связыванием лигандов и олигомеризацией.

Галогениды палладия $[\text{Pd}_n\text{X}_{2n}]$ ($\text{X} - \text{Br}, \text{I}$), являющиеся полимерными, исключительно устойчивы к обратному захвату, происходящему с восстановлением до Pd(0) . Димерные галогениды $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ обладают наибольшей стабильностью среди дианионов $[\text{Pd}_n\text{X}_{2n+2}]^{2-}$ и являются еще одной формой дезактивированного Pd в реакциях с ArBr (наряду с металлическим Pd и PdBr_2), образующейся при избытке анионов X^- в системе.

Была предложена модель каталитических систем для реакций, в которых окислительное присоединение ArX является ключевой стадией, описывающая образование «коктейля» частиц Pd разной природы и эволюцию каталитической системы. Модель релевантна для реакций кросс-сочетания и прямого C-H-арилирования, а также реакции Хека и аминирования по Бахвальду-Хартвигу (рисунок 5).

В реакциях с Pd-катализаторами, в которых участвуют ArX -реагенты, четыре группы (пула) интермедиатов должны рассматриваться независимо от выбора прекатализатора. Это изображенные на рисунке 5 наночастицы Pd (0), молекулярные частицы Pd(II) и дезактивированный Pd. Пул палладия, вымытого в раствор, отмечен синим.

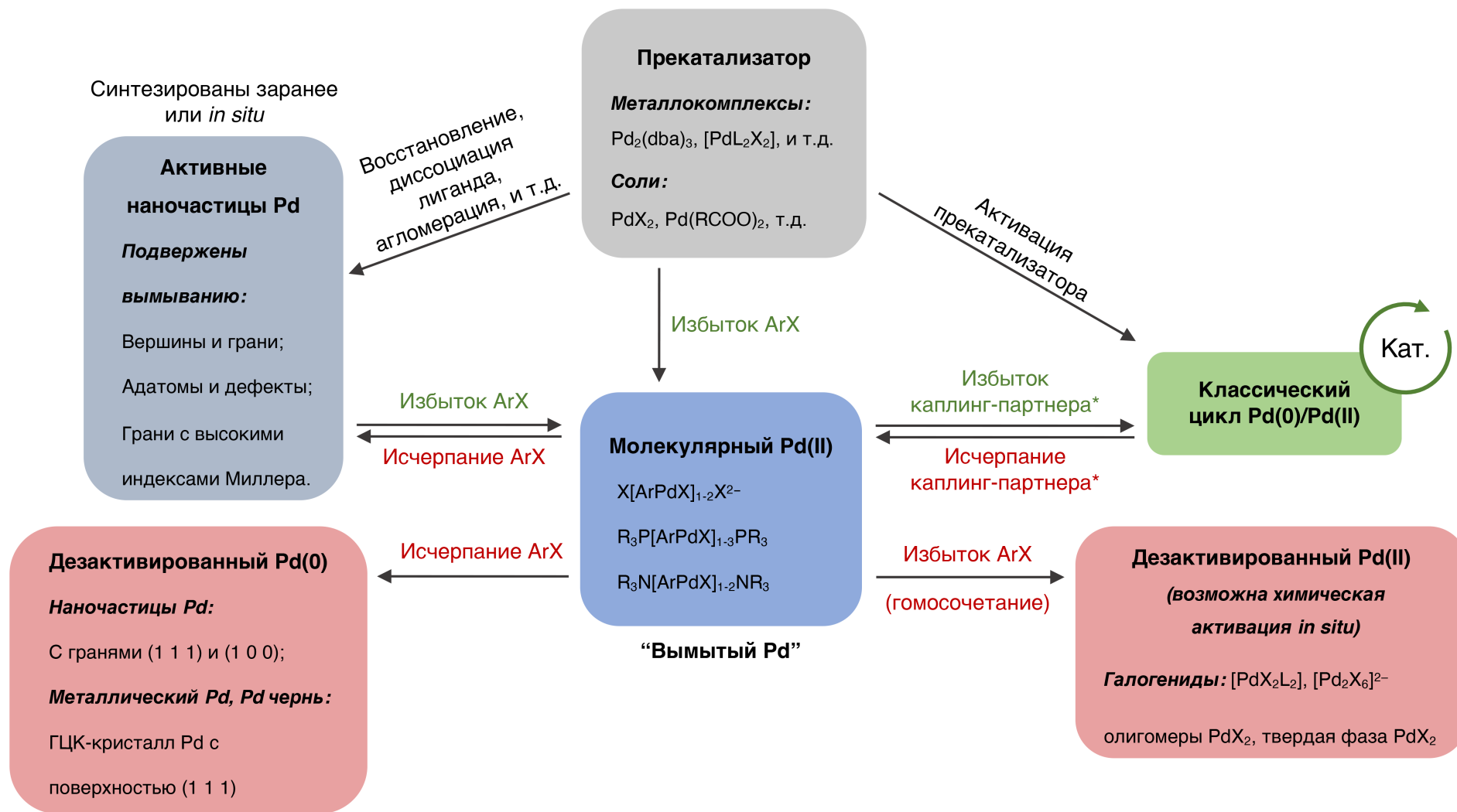


Рисунок 5 — Предложенная модель эволюции каталитических систем Pd в реакциях, в которых окислительное присоединение ArX — одна из основных стадий. * Каплинг-партнер — алкен, амин или металлоорганический реагент RMgX , RZnX или $\text{R-B}(\text{OH})_2$. Адаптировано из [1], © 2019, Американское химическое общество.

Взаимодействие ZnX_2 с монометаллическими центрами в реакции Негииши

Было исследовано образование биметаллических Pd-Zn-интермедиатов в ходе кросс-сочетания $AlkZnX$ и ArX в Pd-каталитических системах с фосфиновыми лигандами в тетрагидрофуране (рисунок 6). Все расчеты проводились на двух уровнях теории: RI-TPSS-D3(BJ)/def2-SVP-gCP и методом B97-3с. Также варьировался галоген X в системе: Cl, Br, и I. Систематическое рассмотрение всех случаев представлено в тексте диссертации.

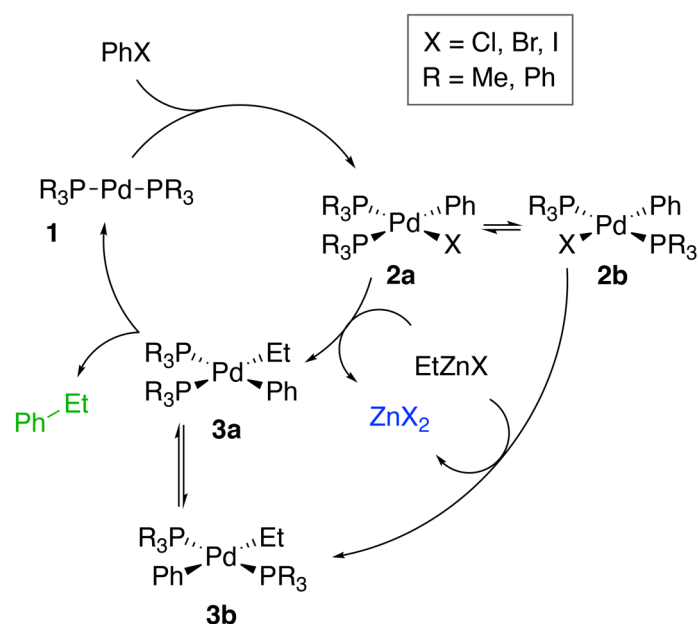


Рисунок 6 — Модельный каталитический цикл. На вставке сверху показаны функциональные группы, варьируемые в модельных системах.

Было проведено моделирование ряда возможных элементарных химических превращений двухвалентных каталитических частиц $Pd(0)$ **1** (рисунок 7). Комплексы **1** рассматриваются как классическая активная форма Pd-катализаторов в гомогенных механизмах. Ввиду того, что частица **1** – координационно-ненасыщенный комплекс, можно ожидать высокой реакционной способности. В частности, **1** может связываться с побочным продуктом реакции $[ZnBr_2(THF)_2]$ в ТГФ, как показали проведенные расчеты (рисунок 7). Квантово-топологический анализ электронной плотности показал, что Pd-Zn-связь в **4a** и **4b** относится к типу донорно-акцепторных, и их можно отнести к биметаллическим Льюисовым парам. Распределение электронной плотности было получено в результате ТФП-расчетов в ZORA- и RI-приближениях с функционалом TPSS и базисами ZORA-def2-TZVP и old-ZORA-TZVP (для атомов Pd и I).

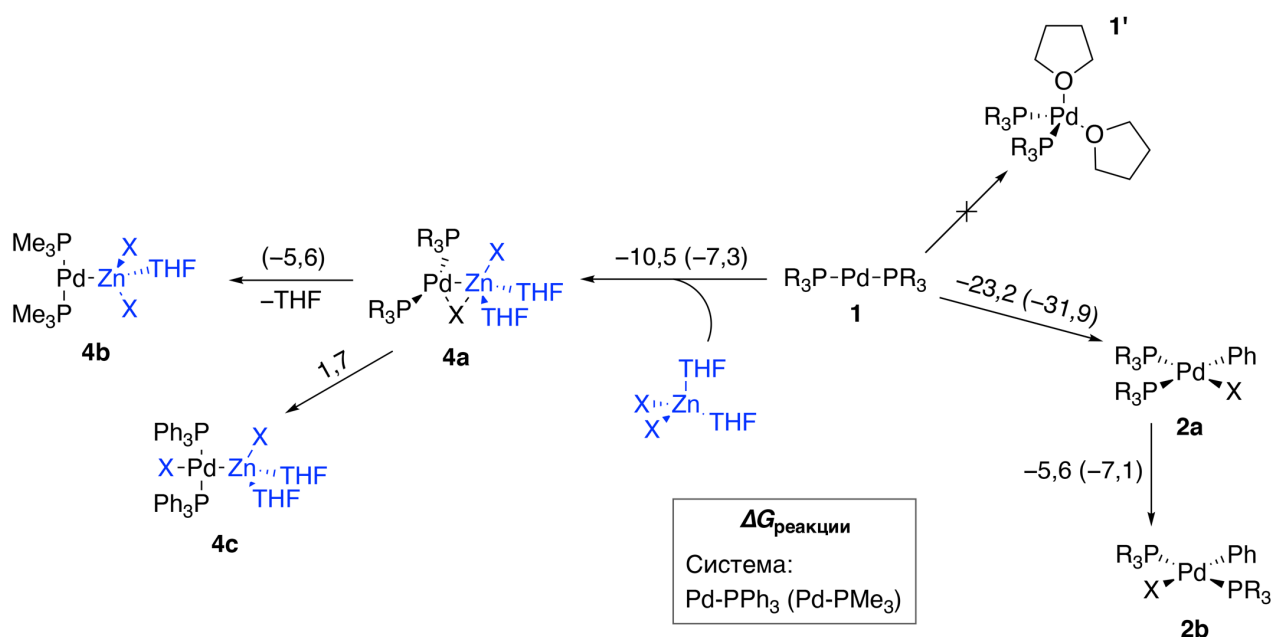


Рисунок 7 — Модельные элементарные реакции низковалентных частиц $[Pd(PR_3)_2]$ с ZnX_2 и PhX в ТГФ. Свободные энергии Гиббса рассчитаны методом B97-3с, приведены для случая X, равного I, и указаны над стрелками. Врезка внизу показывает принятую нотацию: расчетные ΔG (в ккал/моль) в системах с PPh_3 и PMe_3 показаны, соответственно, без скобок и в скобках.

Интермедиаты **2a** и **2b** реагируют с цинкорганическим реагентом на стадии переметаллирования (рисунок 8). Эта стадия начинается с формирования предреакционного комплекса **5a** или **5b**. В то время как **5a** и **5b** — внутрициклические интермедиаты, **6a** и **6b** являются внециклическими состояниями покоя катализатора, конкурирующими за образование с **5a** и **5b**. Термодинамические параметры конкурентного образования **6a(b)** и **5a(b)** удобно представить в систематическом виде путем рассмотрения значений $\Delta\Delta G_{1-3}$. Среди $\Delta\Delta G_1$ и $\Delta\Delta G_3$ все величины соответствовали предпочтительному образованию внециклических **6a** и **6b** (от 0,3 до 7,7 ккал/моль по модулю).

Образование Zn-Pd(II)-интерметаллических частиц также было исследовано в каталитических системах с одним и двумя NHC-лигандами (NHC здесь — 1,3-диизопропилимидазол-2-илиден). Аналогично, вычисления на обоих уровнях теории показали предпочтительное образование внециклических состояний покоя по отношению к образованию предреакционного комплекса в стадии переметаллирования во всех случаях, кроме систем с PhI при расчете на уровне RI-TPSS-D3(BJ)/def2-SVP-gCP.

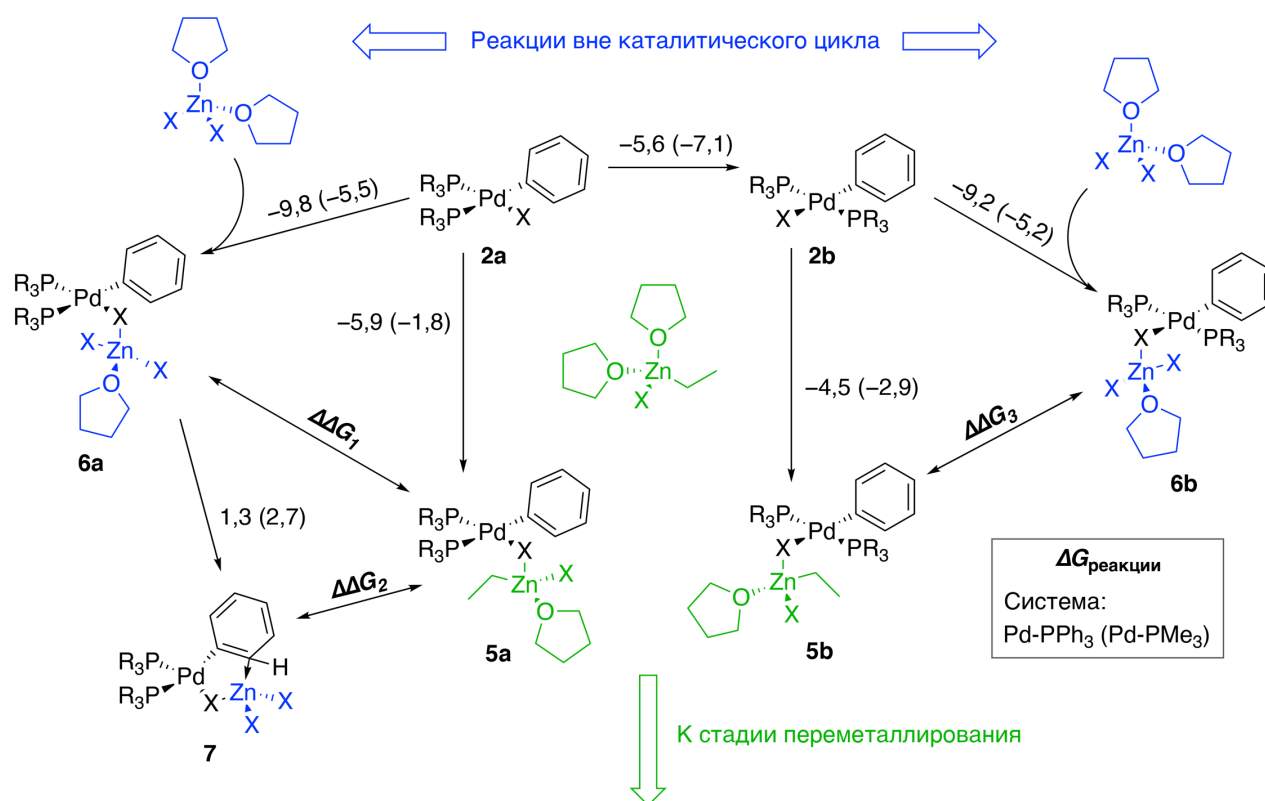


Рисунок 8 — Конкурентное связывание $[(\text{THF})_2\text{ZnX}_2]$ и $[(\text{THF})_2\text{EtZnX}]$ с цис- $[\text{L}_2\text{PhPd(II)X}]$ и транс- $[\text{L}_2\text{PhPd(II)X}]$, L – PMe_3 или PPh_3 . Свободные энергии элементарных реакций в ккал/моль, рассчитанные методом B97-3с для случая X, равного I, приведены над или сбоку от соответствующих стрелок.

В работе предложено обоснование механизма промотирования реакции Негиши с помощью добавок LiX . Обоснование основано на оценке относительной стабильности цинкатов, образующихся из электронейтральных тетраэдрических комплексов $[\text{PhZnBr}(\text{THF})_2]$, $[\text{EtZnBr}(\text{THF})_2]$ и $[\text{ZnBr}_2(\text{THF})_2]$ в ТГФ (рисунок 9). Относительная стабильность увеличивается в следующем ряду:

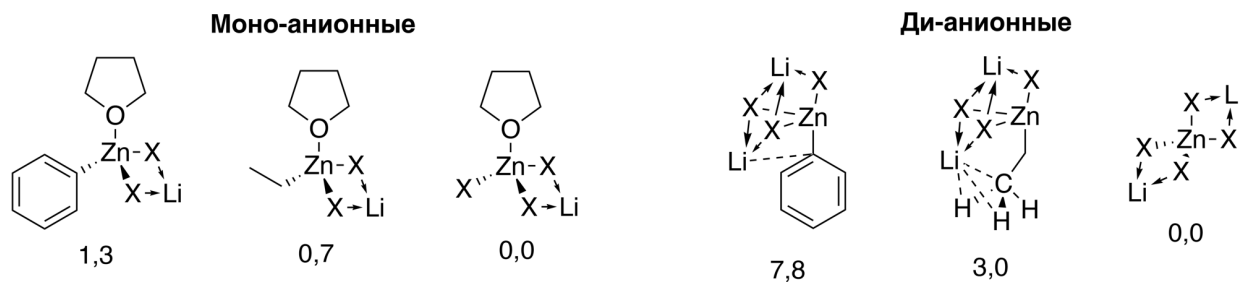


Рисунок 9 — Структуры бромцинкатов лития. Относительные полные энергии (в ккал/моль), вычисленные на уровне теории TPSS-D3(BJ)/ma-def2-SVP, приведены под структурами. Межатомные контакты Li^+ отмечены пунктирными линиями.

Примечательно, что эта тенденция более выражена в дианионном, чем в моноанионном ряду (рисунок 9), и добавление двух и более эквивалентов LiX (относительно PhX) может предотвращать связывание ключевых интермедиатов **2a(b)** побочным продуктом реакции ZnX_2 посредством превращения последнего в координационно-насыщенный и не кислотный по Льюису цинкат $\text{Li}_2[\text{ZnX}_4]$.

В итоге, был предложен новый механизм самоингибирования реакции Негиши в результате образования внециклических состояний покоя катализатора, отмеченных красным на рисунке 10. В свете этого механизма также была сформулирована модель, объясняющая промотирующий эффект добавок LiX в реакции Негиши.

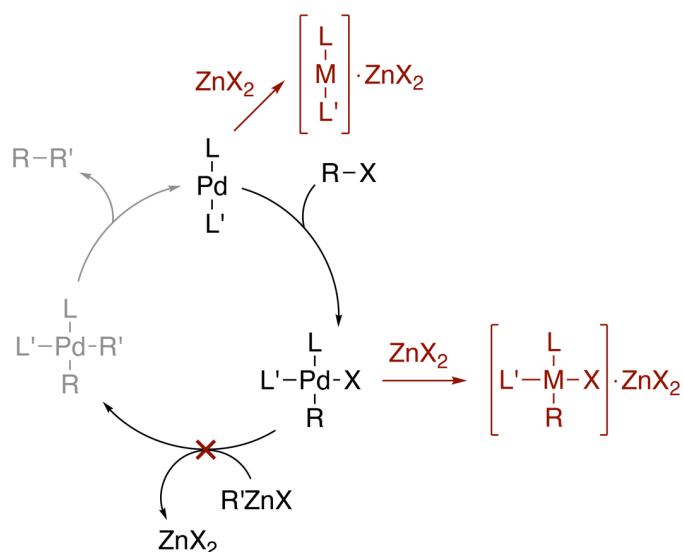


Рисунок 10 — Упрощенные схемы модельных элементарных реакций с ZnX_2 , приводящих к образованию внециклических биметаллических комплексов.

Связывание $\text{Pd}(0)$ с регулярной и дефектной поверхностью углерода

«Палладий на угле» Pd/C — стандартный катализатор в прикладных и фундаментальных исследованиях. Углеродную подложку можно рассматривать не только как удобную для теоретических исследований модель, но и как случай, релевантный области Pd-катализа сам по себе.

В результате проведенного теоретического исследования показано предпочтительное взаимодействие $\text{Pd}(0)$ с различными дефектами на поверхности углерода и дана оценка относительной реакционной способности различных дефектов по отношению к $\text{Pd}(0)$. Спин-поляризованные расчеты проводились на уровне теории PBE-D3/DZVP-MOLOPT-SR-GTH.

Рассчитанные энергии адсорбции (ΔE_{ads}) и структуры репрезентативных адсорбционных комплексов приведены на рисунке 11. Очевидно, что относительное сродство модельного зонда Pd_2 к дефектам до четырех раз выше, чем к бездефектной поверхности графена.

Также была оценена энергия связи Pd_2 с НЧ, которая моделировалась кубоктаэдрической НЧ Pd_{79} на том же уровне теории. Вычисленная ΔE_{ads} димера Pd_2 на наночастице была сильно экзотермической (от минус 123 до минус 110 ккал/моль в зависимости от места связывания). Если в растворе достаточно молекулярных частиц Pd , небольшие НЧ, не обнаруживаемые методами сканирующей электронной микроскопии, должны расти в условиях эксперимента, пока они не станут четко видимыми. Дефекты на поверхности углерода выступают якорными точками в отношении $Pd(0)$.

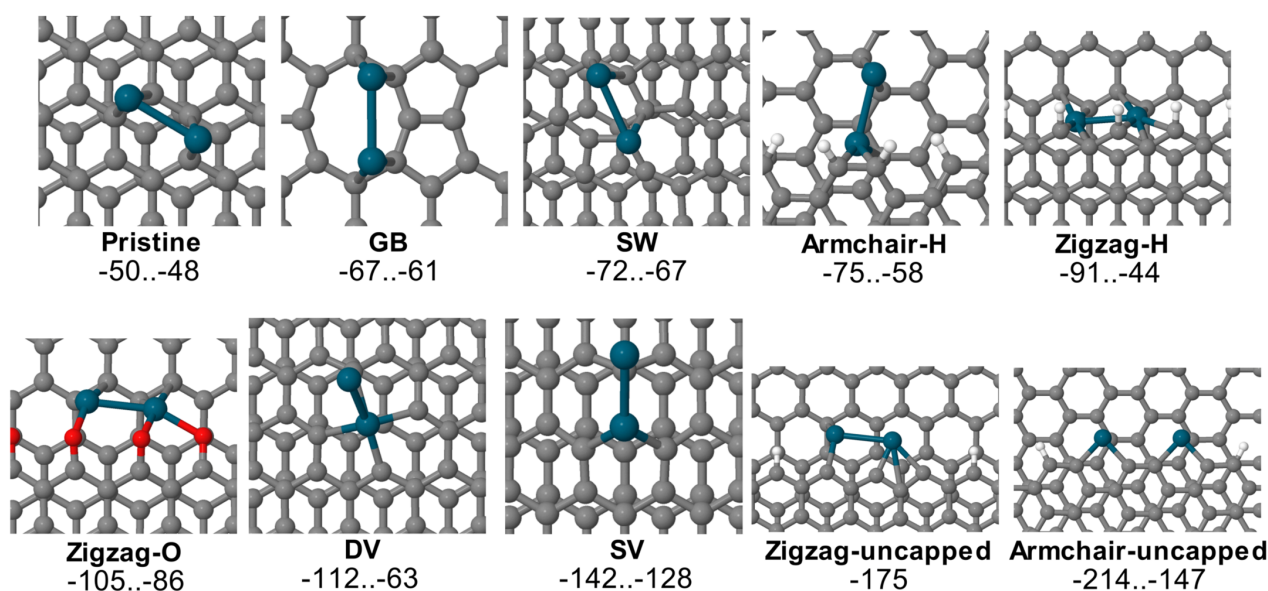


Рисунок 11 — Оптимизированные геометрии адсорбционных комплексов с наименьшей ΔE_{ads} . Под рисунками в ккал/моль указаны рассчитанные интервалы ΔE_{ads} для каждого типа дефектов.

В работе показано, что дефекты выступают якорными точками для $Pd(0)$. На основе моделирования методами ТФП построена шкала активности дефектов в отношении $Pd(0)$. Выбирая углерод с фиксированной плотностью дефектов, можно контролировать строение и, как следствие, активность катализатора. Если же говорить о динамическом равновесии процессов вымывания и обратного захвата *in situ*, то высокая

концентрация дефектов на поверхности углерода может способствовать обратному захвату короткоживущих и нестабильных в растворе молекулярных частиц $\text{Pd}(0)$ дефектами и препятствовать таким образом образованию низкоактивной Pd черни.

Взаимодействия молекул газов и ArX с углеродной подложкой

Была продемонстрирована высокая точность полуэмпирического квантово-химического метода PM6-DH2 с коррекцией на дисперсионное взаимодействие в расчете энтальпий адсорбции молекул газов (CO_2 , CO , NH_3 , CH_4 , H_2 , H_2O , N_2) и ароматических углеводородов (бензол, нафталин, коронен, овален и циркумкоронен $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$) на графене, а также расстояний адсорбат-адсорбент. Учет дисперсионного взаимодействия критически важен при моделировании физической адсорбции на графене.

На следующем этапе в качестве молекул-адсорбатов на графене были выбраны хлор-, бром-, и иодбензол с H -, MeO - и NO_2 -заместителями в *пара*-положении. Показано, что адсорбция молекул ArX на поверхности углеродной подложки — термодинамически выгодный процесс, поэтому следует ожидать перераспределения значительного количества ArX из раствора на поверхность углерода. В связи с этим можем выдвинуть гипотезу, что наряду с каталитическим процессом в растворе (стандартная гомогенная кинетика) может наблюдаться катализ монометаллическими частицами (комплексами), адсорбированными на поверхности подложки-носителя (рисунок 12).

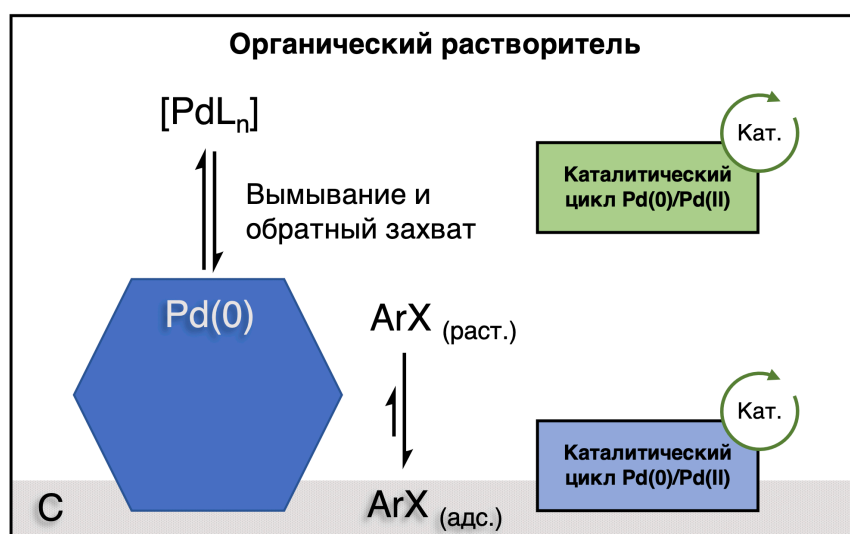


Рисунок 12 — Классический гомогенный процесс в растворе (зеленый) и процесс с участием физически иммобилизованных молекулярных частиц Pd .

Вследствие адсорбции ArX на поверхности углерода стоит ожидать замедления реакции в растворе, так как происходит понижение концентрации ArX . С другой стороны, катализ вымытыми с поверхности НЧ и затем *физически* иммобилизованными монометаллическими комплексами на поверхности подложки — нестандартный процесс для химии кросс-сочетания и функционализации, протекание которого в каталитических условиях нельзя исключить.

Заключение

Проведено широкомасштабное теоретическое исследование Pd-каталитических систем: финальная версия работы включает результаты более чем 1500 отдельных квантово-химических расчтов различной вычислительной сложности. В этом исследовании предложены новые механистические модели, описывающие структуру, активность и стабильность каталитических Pd-систем за счет рассмотрения процессов на молекулярном уровне, не входящих в *классические* каталитические циклы реакций сочетания и функционализации с ArX . **Основные результаты проведенной работы и выводы перечислены ниже.**

1. Сформулирована модель эволюции Pd-каталитических систем в реакциях сочетания с арилгалогенидами, учитывающая взаимопревращения различных комплексов палладия в растворе и показывающая возможные пути дезактивации и повторной активации. Проведенное теоретическое моделирование показало, что в каталитических реакциях сочетания с арилгалогенидами могут образовываться четыре различных пула Pd-содержащих комплексов: активные наночастицы Pd, олигомеры $\text{L}[\text{Ar-Pd-X}]_n\text{L}$, дезактивированные Pd(0) и Pd(II).
2. Для реакции кросс-сочетания Негиши предложен новый механизм самоингибирования в результате образования биметаллических Pd-Zn-комплексов. Структуры этих комплексов установлены в результате квантово-химических расчетов на двух уровнях теории, с привлечением квантово-топологического анализа исследовано строение Pd(0)-Zn(II)-связи в

некоторых комплексах. Предложено альтернативное описанное в литературе объяснение промотирующего эффекта, вызываемого добавками LiX в реакции Негиши.

3. Теоретическое исследование связывания Pd с углеродной поверхностью, моделирующее гетерогенную каталитическую систему Pd/C, выявило ряд сходства точечных и линейных дефектов на поверхности углерода к Pd(0). Охарактеризованы некоторые эффекты углеродной подложки и продемонстрировано, что адсорбция Pd(0) на бездефектной поверхности характеризуется значительно меньшей энергией связывания в сравнении с адсорбцией на дефектах.
4. Предложена высокоточная методика квантово-химического расчета энтальпии адсорбции молекул газов и ароматических углеводородов на модельной углеродной поверхности. С использованием предложенного теоретического подхода показано, что замещенные в *para*-положение арилгалогениды могут достаточно прочно связываться с поверхностью углерода. Выдвинута гипотеза о катализе монометаллическими комплексами, вымытыми с поверхности металлического Pd(0), на поверхности углерода.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Polynski M.V., Ananikov V.P. Modeling Key Pathways Proposed for the Formation and Evolution of “Cocktail”-Type Systems in Pd-Catalyzed Reactions Involving ArX Reagents // ACS Catalysis. 2019. Vol. 9, № 5. P. 3991–4005.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00207>.
2. Polynski M.V., Pidko E.A. Intermetallic species in the Negishi coupling and their involvement in inhibition pathways // Catalysis Science & Technology. 2019. Vol. 9, № 17. P. 4561–4572. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CY00752K>.
3. Pentsak E.O., Kashin A.S., Polynski M. V., Kvashnina K.O., Glatzel P., Ananikov V.P. Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems // Chemical Science. 2015. Vol. 6, № 6. P. 3302–3313. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5SC00802F>.
4. Polynski M.V., Ananikov V.P. Computational Modeling of Graphene Systems Containing Transition Metal Atoms and Clusters // Understanding Organometallic Reaction

Mechanisms and Catalysis / ed. Ananikov V.P. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. P. 321–374. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527678211.ch11>.

5. Gordeev E.G., Polynski M.V., Ananikov V.P. Fast and accurate computational modeling of adsorption on graphene: a dispersion interaction challenge. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. Vol. 15, № 43. P. 18815–18821.

DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CP53189A>.

6. Polynski M.V., Ananikov V.P. Modeling Activity, Deactivation, and Evolution of Pd Catalytic Systems in Coupling Reactions // The International Conference “Catalysis and Organic Synthesis” (ICCOS-2019): book of abstracts, September 15-20, 2019. Moscow (Russia), 2019. P. 207.

7. Polynski M.V., Ananikov V.P. Modeling (de)Activation and Evolution of Palladium Catalytic Systems in Coupling Reactions // XI International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2019”: book of abstracts, September 9-13, 2019. Saint Petersburg (Russia), 2019. P. 423.

8. Polynski M.V., Ananikov V.P., Pidko E.A. The overlooked problem in Negishi coupling // 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”: book of abstracts, May 20-23, 2018. Moscow (Russia), 2018. P. 73–74.

9. Полинский М.В., Анаников В.П. Общая модель Pd-катализа реакций Ar-сочетания // WSOC 2018. Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней: тезисы докладов, 19-23 января 2018. Краснови́дово, Московская область, 2018. С. 192.

10. Полинский М.В., Анаников В.П. Окислительное присоединение своими глазами // 2-я Зимняя конференция молодых ученых по органической химии WSOC-2016: тезисы докладов, 16-21 января 2016. Краснови́дово, Московская область, 2016. С. 194.

11. Полинский М.В., Анаников В.П. Квантово-химическое моделирование адсорбции Pd₂ на дефектах в графене // Зимняя конференция молодых ученых по органической химии (WSOC-2015): тезисы докладов, 18-21 января 2015. Краснови́дово, Московская область, 2015. С. 83.

12. Polynski M.V., Ananikov V.P. Modeling Adsorption in Nanoscale Defective Pd₂-graphene Systems // International Conference Molecular Complexity in Modern Chemistry (MCMC-2014): book of abstracts, September 13-19, 2014. Moscow (Russia), 2014. P. 90.