

Галушко Алексей Сергеевич

«Исследование динамических трансформаций палладиевых наночастиц в гетерогенных каталитических системах Pd/C и роли одиночных поверхностных атомов палладия в реакциях кросс-сочетания»

Шифр специальности: 02.00.04 – физическая 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 на сайте Института

<http://zioc.ru/>

30 сентября 2020 года

Дата приема к защите

13 октября 2020 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК

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

14 октября 2020 года

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



на правах рукописи

ГАЛУШКО АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

Исследование динамических трансформаций палладиевых наночастиц в гетерогенных каталитических системах Pd/C и роли одиночных поверхностных атомов палладия в реакциях кросс-сочетания

Автореферат диссертации

На соискание ученой степени кандидата химических наук

02.00.04 – физическая 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 РУКОВОДИТЕЛЬ | Анаников Валентин Павлович Академик РАН, д.х.н., зав. Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ИОХ РАН |
| ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ | Брыляков Константин Петрович Профессор РАН, д.х.н., профессор кафедры физической химии Факультета естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ, г. Новосибирск) Бермешев Максим Владимирович д.х.н., заведующий лабораторией «Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН» (г. Москва) |
| ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» |

Защита состоится «15» ДЕКАБРЯ 2020 г. в «11:00» 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 « » ОКТЯБРЯ 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

На сегодняшний день сложно переоценить вклад металлокомплексного катализа в развитие современного органического синтеза. Металлокомплексный катализ применяется в синтезе фармацевтических субстратов, биологически активных веществ, полимеров и других приложениях. В последние десятилетия активно развивались представления о том, как работают различные катализаторы в химических процессах. Однако чем глубже шло изучение механизмов катализа, тем более сложными и многофакторными казались эти процессы. Основная сложность заключается в том, что надо учитывать взаимные превращения активных каталитических частиц и возможность протекания реакций на каталитических центрах различной природы. Немаловажное значение имеют процессы эволюции активных центров катализаторов по ходу каталитической реакции.

Одним из металлов, изучение которого широко продвинуло современное представление о катализе в органическом синтезе, является палладий. Палладиевые катализаторы применяются в фармацевтике, нефтехимии, автомобильной промышленности, а также их используют в процессах функционализации. Еще одной стороной палладиевой химии является катализ семейства реакций образования связи углерод-углерод, называемые реакциями кросс-сочетания. Значимость этих реакций была отмечена вручением Нобелевской премии по химии 2010 года.

Известна высокая активность гомогенных палладиевых катализаторов в реакциях кросс-сочетания. В этих системах на один атом палладия может приходиться до миллиарда проведенных каталитических циклов. Гетерогенные же катализаторы менее активны, хотя и имеют явное преимущество, заключающееся в легкости удаления катализатора из реакционной смеси. Поэтому создание катализатора, способного сочетать в себе активность гомогенного и простоту удаления гетерогенного является весьма актуальной задачей.

Получение высокоактивных катализаторов невозможно без глубокого понимания процессов, происходящих в каталитических системах. Для подробного изучения динамических трансформаций каталитических систем наиболее подходящим методом является электронная микроскопия. Этот метод позволяет визуализировать нанометровые, субнанометровые металлические частицы и даже отдельные атомы металла. Подход для изучения катализа методом электронной микроскопии на сегодняшний день является актуальным, а также информативным и способным наглядно показать динамическую природу катализа.

Цель представленной работы заключается в изучении трансформаций палладиевого катализатора в реакциях Хека и Сузуки с использованием метода электронной микроскопии

для визуализации динамических процессов. Определение роли различных форм палладия в каталитических реакциях Хека и Сузуки, а также оценка влияния фосфор-допированной углеродной подложки на вымывание нанесенного палладия.

Ключевыми задачами данного исследования стали 1. Разработка методики, позволяющей изучать поведение палладиевых частиц, образующихся в растворе при использовании гомогенного и нанесенного на углерод палладиевых катализаторов. 2. Исследование методами электронной микроскопии динамических трансформаций наноразмерных палладиевых частиц, находящихся на углеродной подложке в ходе реакций Хека и Сузуки. 3. С помощью методов электронной микроскопии оценка вклада отдельных атомов палладия в активность Pd/C катализатора реакций кросс-сочетания. 4. Изучение поведения отдельных атомов, кластеров и наночастиц палладия в ходе каталитической реакции. Исследование динамической природы палладиевых частиц в реакции C-C кросс-сочетания с использованием прямой визуализации с атомарным разрешением. 5. Разработка простого способа получения фосфор-допированных углеродных материалов. Сравнение каталитической активности гетерогенных палладиевых катализаторов на недопированном и фосфор-допированном углероде в реакции C-C кросс-сочетания.

Научная новизна. Полученные результаты исследования позволили охарактеризовать динамические процессы, происходящие с гетерогенным катализатором. Показано изменение формы и размера наночастиц палладия в ходе каталитических реакций и обнаружено, что в начальный момент времени каталитической реакции в системе идет образование палладиевых частиц с наибольшим количеством углов, ребер и сколов. За счет большого числа дефектов эти частицы активно формируют коктейль катализаторов. Со временем эти металлические частицы увеличиваются в размерах и сглаживаются. Путем изучения одних и тех же участков катализатора до и после реакции найдено, что наночастицы палладия преимущественно не вымываются в раствор, а более 99% конверсии реагентов в реакции Хека и Сузуки достигается благодаря отдельным атомам и кластерам палладия. Эти частицы нельзя обнаружить с помощью микроскопов, имеющих разрешение хуже, чем 1 нм (рутинные, на сегодняшний день, приборы). С учетом этих активных поверхностных отдельных атомов палладия впервые удалось показать возможность достижения числа оборотов катализатора 10^{11} . Впервые показана миграция атомов палладия по поверхности катализатора по ходу протекания реакций кросс-сочетания. Также продемонстрировано пересаживание атомов палладия из раствора на подложку, приводящее к сглаживанию и росту наночастиц, остающихся на подложке. В ходе синтеза фосфор-допированной углеродной подложки впервые получены гибридные материалы, представляющие собой стабильные микро- и наноклапты фосфорной кислоты на поверхности углеродного материала.

Практическая значимость. Разработана методика захвата и визуализации наночастиц из раствора, позволяющая изучать изменения их морфологии и активности в ходе химической реакции. Предложенный подход позволяет визуализировать изменения морфологии наночастиц, присутствующих в каталитической системе. Обнаружено, что при получении катализатора путем разложения комплекса Pd_2dba_3 образуются не только наночастицы, но и отдельные атомы палладия на подложке. Определено, что основной вклад в каталитический процесс (более 99% конверсии) обеспечивают именно отдельные поверхностные атомы палладия (около 1% от общего палладия на подложке). Полученные данные позволяют оптимизировать дизайн каталитических систем и значительно снизить количество палладия, необходимого для приготовления катализатора. Это может привести к существенному уменьшению стоимости как самих катализаторов, так и продуктов реакций. Предложена методика получения фосфор-допированного углеродного материала из фосфор-органических гетероциклических молекул путем обработки СВЧ-излучением, которая обеспечивает быстрый и надежный способ получения фосфор-допированных материалов.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и исследования выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Электронные изображения получены с использованием современных электронных микроскопов высокого разрешения. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными одномерной ЯМР спектроскопии на ядрах 1H , ^{13}C , масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), РФЭС. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей, монографий и книг.

Апробация работы. Результаты работы доложены на VII всероссийской Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2017); международной конференции ChemTrends-2018 (Москва, 2018); международной конференции Frontiers in Chemistry (Армения, Ереван, 2018); четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018); всероссийской конференции «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» (Красновидово, 2019); всероссийской конференции "Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем" (ChemSci-2019, Москва, 2019); третьей всероссийской конференции «Графен: молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2019); международной конференции «Catalysis and Organic Synthesis» (ICCOS-2019, Москва, 2019).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 4 статьях, 4 из которых входят в перечень ВАК и 8 тезисах докладов.

Личный вклад соискателя. Автор непосредственно участвовал в определении направления исследований, проведении экспериментов, обработке, обсуждении и обобщении результатов. Все выводы работы базируются на данных, полученных автором лично или при его непосредственном участии. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Структура работы. Диссертационная работа изложена на 147 страницах машинописного текста, включает 55 рисунков, 5 схем, 7 таблиц. Состоит из введения, 3-х глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 203 источника. В работу также включены благодарности и список сокращений.

Благодарность. Автор выражает особую благодарность научному руководителю Ананикову В.П., а также коллегам Еремину Д.Б., Пенцаку Е.О., Гордееву Е.Г., Кашину Е.С. и всему коллективу лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов за поддержку, помощь в работе и конструктивную критику исследования.

Основное содержание диссертационной работы

В обзоре литературы описаны и систематизированы данные о динамических процессах, протекающих в каталитических системах реакций органической химии с использованием как гомогенного предшественника катализатора, так и гетерогенного в реакциях кросс-сочетания.

В экспериментальной части перечислены материалы и реагенты, использованные в работе, а также описаны методики экспериментов.

Обсуждение результатов

1. Исследование динамических трансформаций палладиевых наночастиц в растворе

Для изучения наночастиц очень распространенным и простым методом является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Исследование личинга и коктейля катализаторов позволяют утверждать, что в реакционной смеси образуются и подвергаются различным изменениям палладиевые наночастицы. Однако, часто используемые методы пробоподготовки для микроскопии образованных в растворе наночастиц, например, высушивание реакционной смеси, может привести к образованию частиц, инициированных именно этой пробоподготовкой. Следовательно, необходима методика пробоподготовки для исследования превращений наночастиц в растворе в ходе каталитического процесса, которая позволила бы избегать искажения информации. Стандартный метод исследования основан на прохождении электронного пучка через тонкие слои исследуемого образца, который

наносится на специальную сетку. Чаще всего в методе ПЭМ используется медная сетка диаметром 3,05 мм и покрытая с одной стороны тонким углеродным слоем.

1.1. Экспериментальная методика захвата наночастиц из растворов

Согласно проведенным квантово-механическим расчетам показано, что палладий способен прочно прикрепляться к дефектам и функциональным поверхностным группам углеродного покрытия сетки для ПЭМ. Энергии сорбции варьируются в широком диапазоне -30,5...-140,7 в зависимости от функциональных групп и частиц палладия (рассмотрены Pd₁ и Pd₈). Убедившись в прочном связывании палладия с подложкой, что было показано теоретическими расчетами, была предложена экспериментальная процедура захвата наночастиц с соответствующей пробоподготовкой, которая состоит из трех этапов (Рисунок 1).

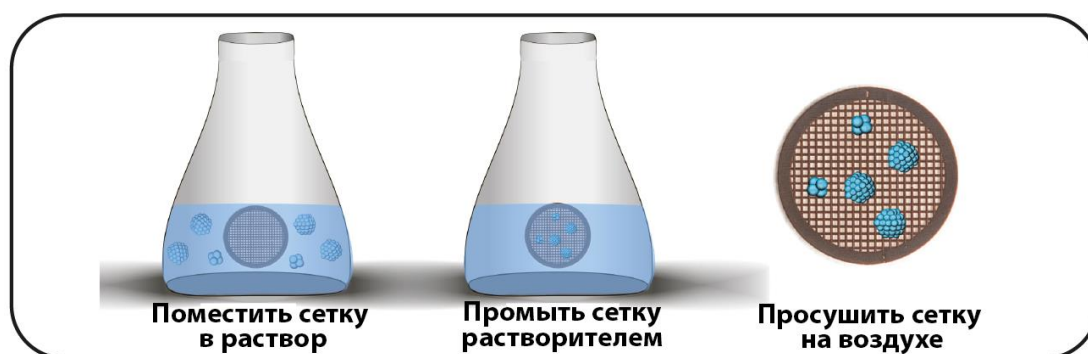


Рисунок 1. Три этапа захвата наночастиц из раствора на медную сетку с углеродным покрытием для ПЭМ. Сначала сетка помещается в исследуемый раствор, затем вытаскивается и промывается растворителем реакционной смеси и высушивается на воздухе.

Когда жидкая реакционная смесь контактирует с углеродным покрытием, то наночастицы и нанокластеры, присутствующие в смеси, сорбируются на ее поверхности. Сетка с адсорбированными наночастицами затем удаляется и промывается растворителем и высушивается. Для реакций, сопровождающихся образованием водорастворимых неорганических солей сетку следует затем промыть деионизированной водой. На последнем этапе сетку промывают летучим растворителем (ацетоном), чтобы облегчить сушку.

Разработанный метод захвата наночастиц был протестирован в динамической системе, включающей предшественник палладиевого катализатора в сочетании с арилгалогенидом в условиях, способствующих образованию каталитических систем коктейльного типа. Раствор ацетата палладия 10 мМ в NMP нагревали с большим избытком йодбензола (50 экв.) до образования непрозрачного темно-коричневого раствора (Рисунок 1А). Такие концентрации необходимы для верификации данных ПЭМ с использованием методов XANES и EXAFS,

поскольку для поглощения рентгеновских лучей требуются значительные количества материала. Увеличение концентрации палладия приводит к появлению наночастиц сложной формы (Рисунок 2Д). Спектроскопия рентгеновского поглощения полученного коллоида ясно продемонстрировала разложение исходного ацетата палладия и образование металлической фазы с примесью йодида палладия (Рисунок 2Б). Различные Pd-содержащие фазы можно различить и количественно определить с помощью EXAFS-спектроскопии. Спектр раствора ацетата палладия, нагретого без йодбензола, соответствовал спектрам исходного твердого предшественника (Рисунок 2Б), что указывает на ключевую роль йодбензола в образовании стабильной металлической фазы в жидких средах.

Морфологию синтезированного коллоида палладия изучали с помощью динамического рассеяния света (ДРС) – подход, широко используемый для определения размера частиц в растворе. Кривые ДРС, полученные из двух последовательных прогонов с двухминутным интервалом, были значительно смещены друг относительно друга (Рисунок 2В). Это наблюдение указывало на динамическое поведение изучаемой системы. Ограничением измерений ДРС для динамических систем является то, что они могут демонстрировать только усредненную картину, которая также может изменяться со временем.

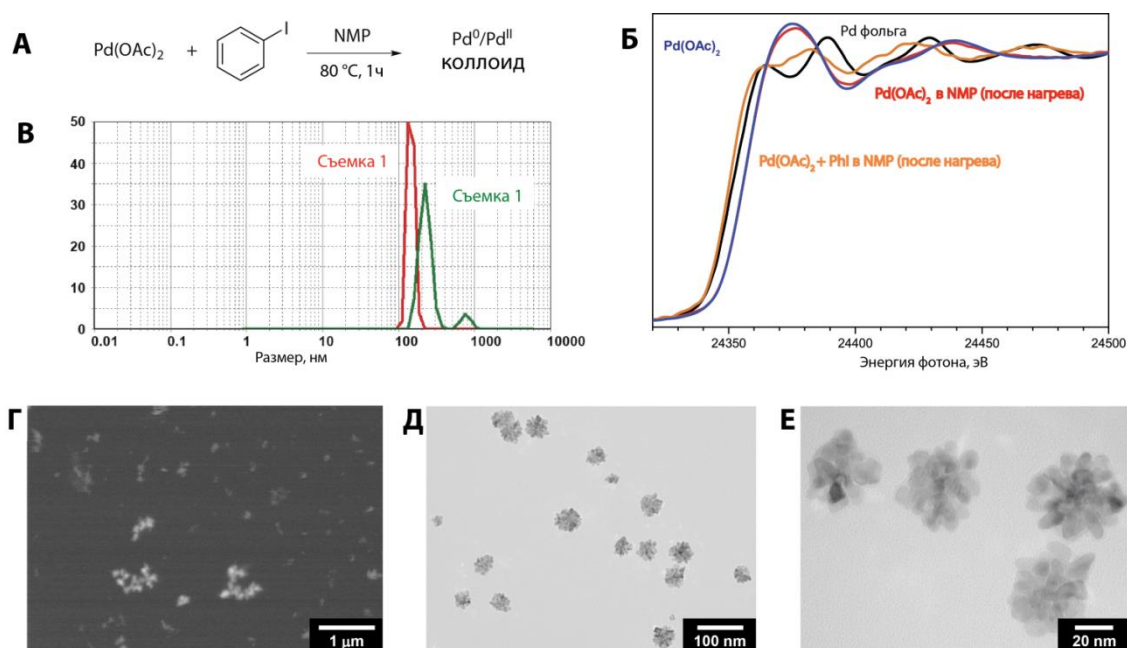


Рисунок 2. Анализ морфологии палладиевых систем с использованием различных подходов. Образование коллоида из предшественника ацетата палладия (А); спектр рентгеновского поглощения (XANES) приготовленных коллоидных растворов и контрольных образцов (Б); данные ДРС для приготовленного коллоида (два последовательных цикла с интервалом 2 минуты) (В); жидкофазное СЭМ изображение Pd-коллоида (Г) и ПЭМ-изображения частиц, захваченных на сетке с углеродным покрытием (Д, Е).

Прямая визуализация морфологии частиц с помощью электронной микроскопии эффективно дополняет и подтверждает спектральные данные. Наиболее ценная информация получена при использовании жидкофазной электронной микроскопии, которая применима к нативным смесям с минимальной пробоподготовкой. Каплю анализируемого раствора, содержащего палладий, помещали в жидкостную ячейку для электронной микроскопии и исследовали с использованием обычной техники СЭМ. Палладийсодержащие частицы были легко обнаружены в реакционной смеси (Рисунок 2Г). Размер отдельных частиц при доступных разрешениях можно приблизительно оценить как 50-100 нм. Также было обнаружено образование агрегатов с размерами до 1 мкм. Однако, относительно низкое разрешение, доступное при использовании этого подхода (связанное с рассеянием электронного пучка на окне капсулы и свойствами жидких сред внутри капсулы) не позволило детально визуализировать отдельные частицы.

Далее, была проведена визуализация наночастиц с использованием разработанного подхода захвата наночастиц из раствора. Частицы были захвачены на сетках для ПЭМ с углеродным покрытием в соответствии с процедурой, описанной ранее. Сетка с захваченными наночастицами была проанализирована методом просвечивающей электронной микроскопии. Палладий-содержащая фаза была задетектирована с высоким разрешением (Рисунки 2Д, Е). Ранее обнаруженные частицы оказались агрегатами с размерами около 30-40 нм, состоящими из более мелких частиц (5-10 нм). Таким образом, разработанная процедура захвата наночастиц позволила нам визуализировать тонкую структуру высокодинамичной коллоидной системы с высоким пространственным разрешением.

1.2. Динамические трансформации палладиевых наночастиц в случае гетерогенного палладиевого предшественника катализатора

Для проверки эффективности процедуры улавливания металлических частиц в каталитических условиях была проведена реакция Хека. Была проведена реакция между 4-нитробромбензолом и стиролом с катализатором Pd/C, состоящим из 1 масс.% Pd нанесенного на многостенные углеродные нанотрубки. Пробоотбор проводили через 0,5, 1, 2 и 4 часа после начала реакции. Конверсию исходного галогенида в продукт определяли с помощью ¹H-ЯМР-спектроскопии; кинетическая кривая показана на Рисунке 3А. Через 0,5 часа после начала реакции размер наночастиц составлял около 8-10 нм (Рисунок 3Б,Е). Первоначально наночастицы не могут присутствовать в растворе, поскольку они находятся на углеродной подложке и прочно с ней связаны. Следовательно, Рисунок 3Б показывает, что

происходит образование новых частиц палладия из нанесенного катализатора. Через 1 час после начала реакции происходит присоединение растворенного палладия и рост присутствующих металлических частиц в растворе. Размер частиц достигал 20-30 нм (Рисунок 3В, Ж). Позже их размер уменьшился до 5-7 нм и оставался на этом уровне до конца эксперимента (произошло растворение) (Рисунок 3Г, Д). Процесс завершился превращением металлических частиц палладия в растворе в галогениды палладия и остаточные наночастицы (Рисунки 3З, И). При этом большая часть палладия остается на углеродной подложке, поэтому концентрация палладия в растворе будет ниже, чем при использовании гомогенного предшественника катализатора. По этой причине палладиевая чернь не образуется в заметных количествах.

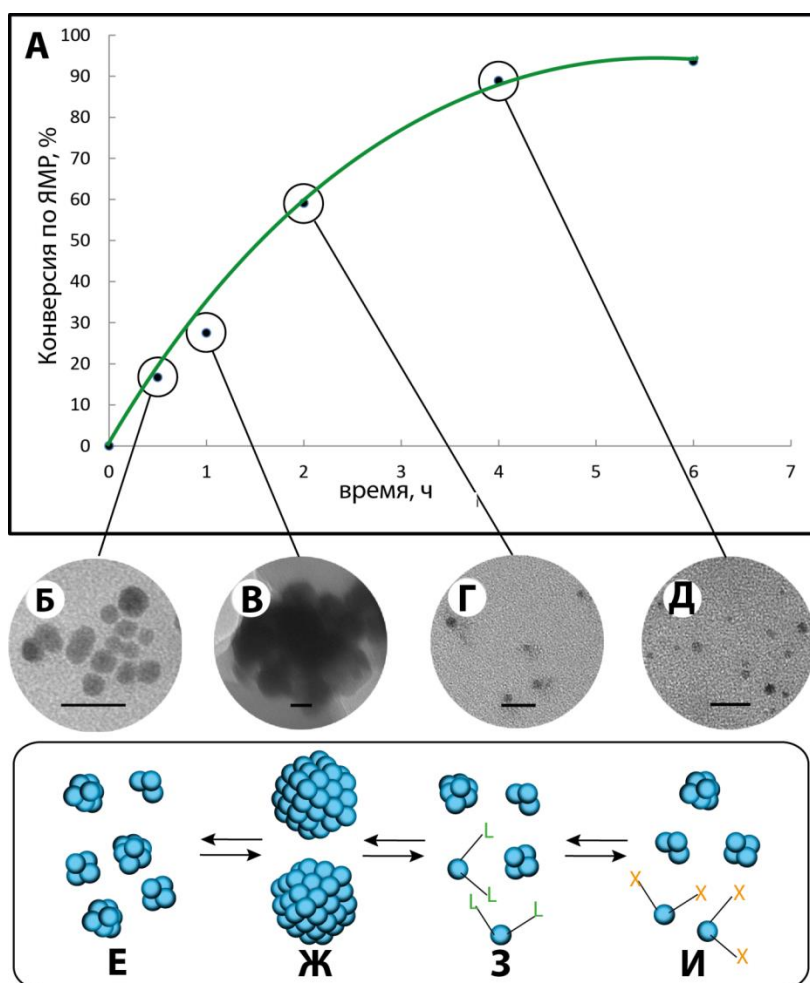


Рисунок 3. Кинетическая кривая реакции Хека с гетерогенным предшественником катализатора (А) и ПЭМ-изображения наночастиц, обнаруженных в жидкой фазе реакционной смеси через 0,5 (Б), 1 (В), 2 (Г) и 4 (Д) часа после начала реакции. Динамические превращения доминирующих металлических частиц: агломерация наночастиц палладия (Е) в более крупные структуры (Ж), образование нанокластеров и комплексов палладия путем вымывания (З), растворение доминирующих металлических частиц с образованием галогенидов палладия (И). Масштабная шкала 20 нм.

1.3. Динамические трансформации палладиевых наночастиц в случае гомогенного палладиевого предшественника катализатора

Во втором случае в качестве гомогенного предшественника катализатора использован ацетат палладия (Рисунок 4А). Поскольку гомогенные реакции протекают более эффективно, чем гетерогенные, в этом случае мы проверяли конверсию через 5, 15, 30, 60 минут после начала реакции. В исходной точке в реакционной смеси не было обнаружено наночастиц палладия. Агломераты неправильной формы наночастиц, имеющих множество сколов и ребер, наблюдаемые через 5 минут (Рисунок 4Б), впоследствии приобрели более правильную форму и увеличились в размерах (Рисунок 4В-Д). На протяжении каталитической химической реакции металлические частицы палладия медленно увеличивают свой размер. Рост наночастиц объясняется захватом растворимых форм палладия из раствора. После завершения реакции металл превращается в палладиевую чернь.

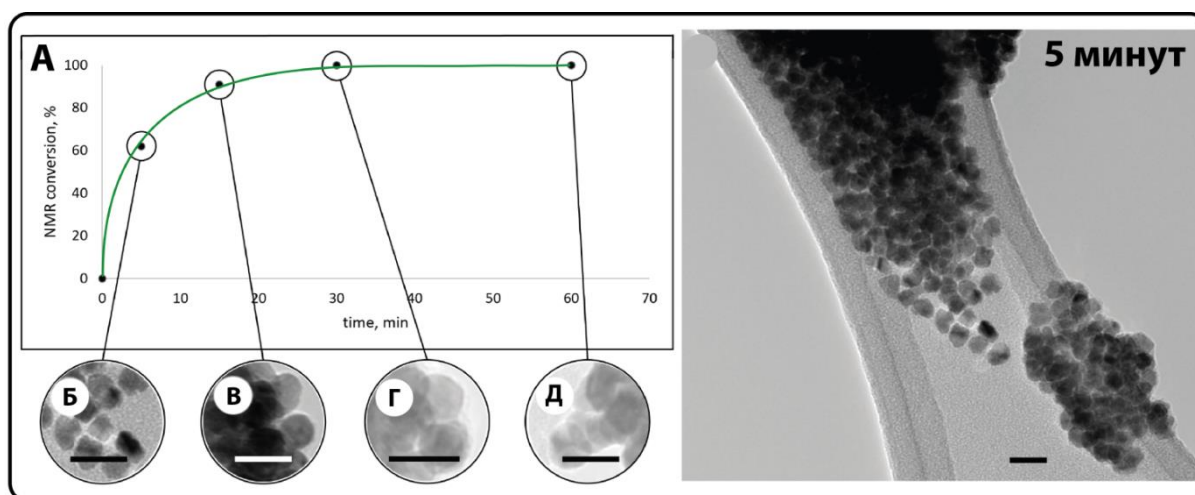


Рисунок 4. Кинетическая кривая реакции Хека с гомогенным предшественником катализатора – $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (А) и ПЭМ-изображения наночастиц, обнаруженных в жидкой фазе реакционной смеси через 5 (Б), 15 (В), 30 (Г) и 60 (Д) минут после начала реакции. Масштабная шкала 20 нм.

1.4. Применение аддитивных технологий в исследованиях каталитических процессов

Проверка на совместимость трехмерной (3D) печати с каталитическими системами реакций кросс-сочетания показала высокую устойчивость печатных материалов на основе полипропилена. Чтобы повысить удобство и производительность процедуры захвата наночастиц с помощью 3D-печати был изготовлен держатель сетки для ПЭМ (Рисунок 5). Модель держателя была спроектирована в программе для 3D моделирования. Рисунки 5Б и В иллюстрируют загрузку сетки в держатель.

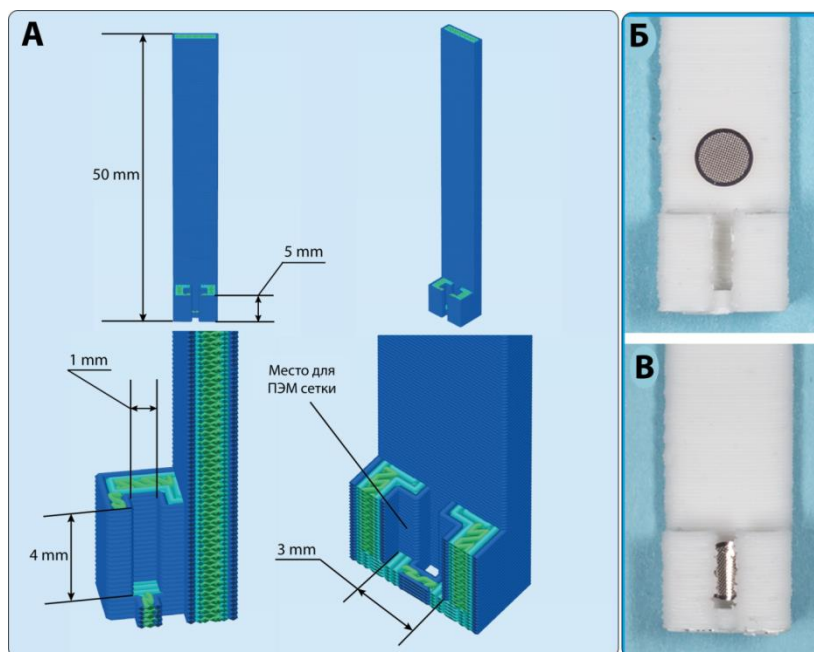


Рисунок 5. Полипропиленовый держатель, напечатанный с помощью 3D-принтера. Модель и габариты (А), держатель перед загрузкой сетки (Б) и установленная в держатель сетка (В).

Держатель может быть помещен в реакционную систему с крышкой, что удобно, если реакцию проводят в инертной атмосфере. Он изготовлен из полипропилена с использованием 3D-принтера. Поэтому печатное изделие позволяет удобно захватывать наночастицы в различных растворителях в широком диапазоне температур, благодаря высокой инертности полипропилена (до 200 °С).

2. Изучение одиночных палладиевых атомов на поверхности углеродного материала в реакциях кросс-сочетания и динамических трансформаций на атомарном уровне

Следующим логичным этапом исследования является визуализация вымывания палладия с гетерогенной подложки. На бруске прессованного графита выбраны и охарактеризованы при помощи метода СЭМ 10 участков площадью примерно 1000×1000 нм², затем, разложением комплекса Pd₂dba₃, был нанесен палладий в количестве 80 мкг. После чего те же самые участки были вновь найдены и сняты на сканирующем микроскопе.

Для оценки изменений количества и размера наночастиц палладия на поверхности подложки в ходе реакций были проведены реакции Сузуки и Хека в присутствии палладия, нанесенного на графитовые бруски. В жестких условиях реакций кросс-сочетания почти весь палладий можно смыть с подложки. Поэтому были использованы разбавленные реакционные смеси и относительно мягкие условия для того, чтобы предотвратить полное растворение палладия, но достаточные, чтобы наблюдать происходящие каталитические изменения. Это

позволило проследить последовательность перехода в раствор разных типов частиц палладия с поверхности подложки.

В первом эксперименте расположение частиц палладия определялось до и после реакции Сузуки (фенилбороновая кислота и 4-нитроидбензол в смеси этанол/вода с карбонатом калия при 70 °С) на одном и том же выбранном участке поверхности графитового бруска. Около 1000 наночастиц палладия со средним диаметром около 3 нм наблюдались в выбранной области после осаждения палладия. СЭМ-изображения выбранного ансамбля наночастиц получены с образца, находящегося 30 минут в реакции Сузуки (при конверсии 51%). Полученные изображения сравнивали с изображениями тех же наночастиц перед реакцией. Большинство частиц сохранили свое расположение и размер (при этом средний размер частиц сохранялся на уровне около 3 нм).

В жестких условиях реакции Хека (стирол и 4-нитроидбензол в NMP с триэтиламино) растворение палладия и образование комплексов палладия в растворе могут стать более выраженными, чем в реакции Сузуки. На Рисунке 6Г показана чистая исходная графитовая поверхность перед осаждением палладия. Наночастицы палладия после осаждения наблюдаются на выбранной и исследованной ранее области (Рисунок 6Д). Реакцию Хека проводили при 140 °С в течение 1 часа до конверсии 11,5%. Наблюдая за теми же выбранными областями на графите обнаружено, что наночастицы остались на месте и не изменили свои размер и положение, что было продемонстрировано методом СЭМ (Рисунок 6В). Затем нагревали реакционную смесь с тем же катализатором при 140 °С в течение еще 8 ч до конверсии 22,5%. Аналогичное отсутствие изменений выявлено и при использовании палладия, осажденного на сетку для ПЭМ в роли катализатора (Рисунок 6Е).

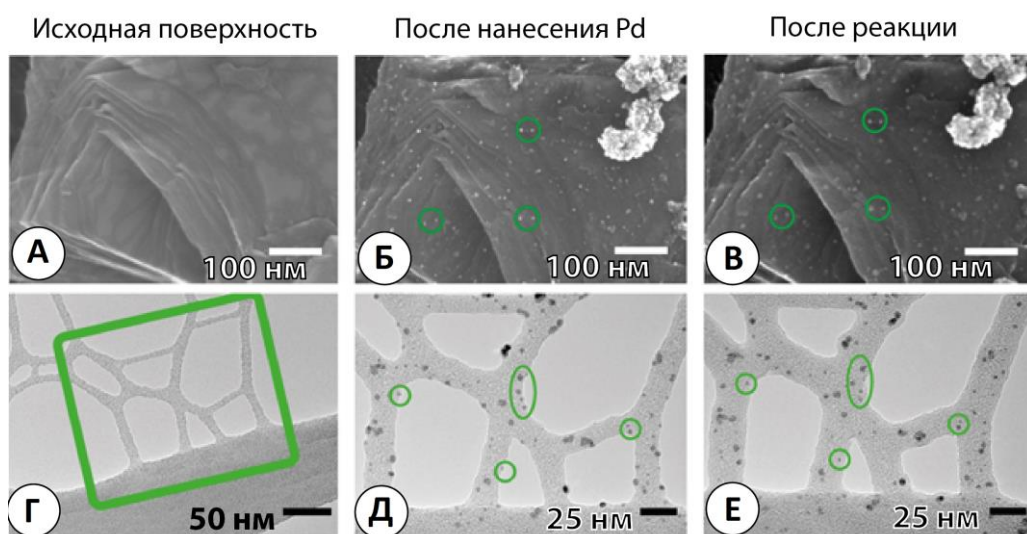


Рисунок 6. СЭМ и ПЭМ изображения одних и тех же участков углеродной подложки до нанесения палладия, после нанесения и после реакции. А, Г – исходные поверхности перед нанесением палладия, снятые соответственно СЭМ и ПЭМ методами. Б, Д – поверхности

после нанесения палладия. Отсняты те же самые участки, что и ранее методами СЭМ и ПЭМ соответственно. В, Е – участки после реакции Хека. Зелеными кружками показаны наночастицы, не изменившие своего положения. Отмечены не все наночастицы.

Чтобы показать, что вымывание палладия действительно происходит реакционные смеси были изучены на предмет наличия комплексов палладия. Показано, что палладиевые комплексы, найденные методом ИЭР-МС присутствуют в растворах обеих реакций Хека и Сузуки. Из этого следует, что палладий вымывается в раствор и за это ответственны частицы, которые не видно в стандартные электронные микроскопы (с разрешением до 1 нм).

2.1. Отслеживание отдельных атомов палладия по ходу каталитической реакции

Для поиска отдельных палладиевых атомов и субнанометровых кластеров палладий был осажден на углеродное покрытие медной сетки для ПЭМ. А полученные образцы были исследованы методом ADF-HR-STEM с коррекцией аберраций. Метод показал наличие отдельных атомов и субнанометровых кластеров палладия наряду с наночастицами размером 1-5 нм (Рисунок 7). По некоторым причинам атомы палладия имеют тенденцию концентрироваться вблизи наночастиц, а их плотность распределения уменьшается с увеличением расстояния от наночастицы.

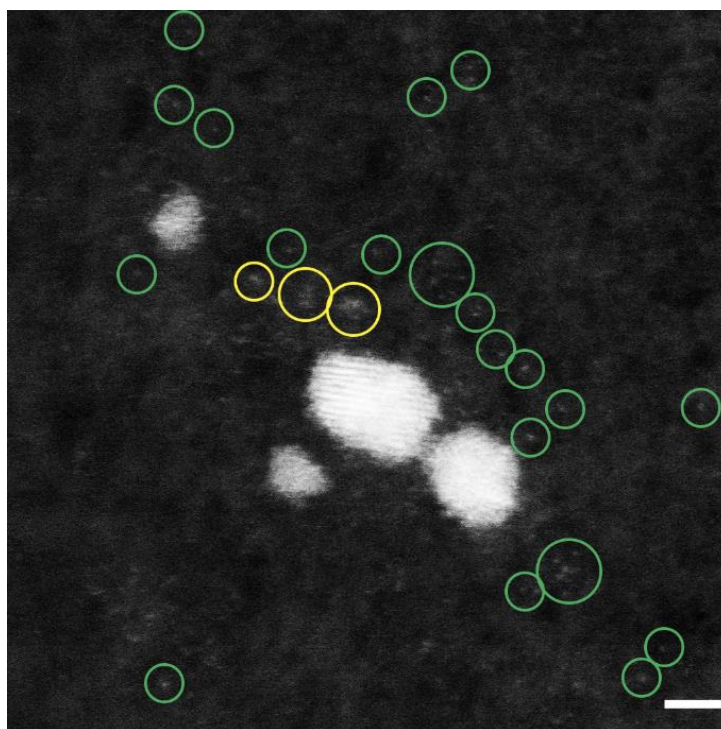


Рисунок 7. Наночастицы палладия и отдельные палладиевые атомы (зеленые кружки) и кластеры (желтые кружки) на углеродной подложке, снятые в темном поле. Масштабная шкала 2 нм.

Было изучено окружение выбранной наночастицы палладия до и после реакции Сузуки, чтобы понять, как ведут себя атомы палладия (Рисунок 8). Микроскопические исследования того же участка после реакции показали исчезновение атомов, изначально окружавших наночастицу. Оказалось, что отдельные атомы перемещались в непосредственной близости от металлической наночастицы.

Кроме того, в других местах видно, что несколько агломерированных наночастиц начали объединяться друг с другом во время реакции. Мостики между агломерированными частицами исчезли, что привело к образованию одиночной металлической частицы неправильной формы. В то же время отдельные соседние частицы могут изменить свою морфологию, с появлением узких мостов между ними и агрегатами (Рисунок 8Д,Е). Этот процесс может быть связан с перераспределением отдельных атомов в наночастицах.

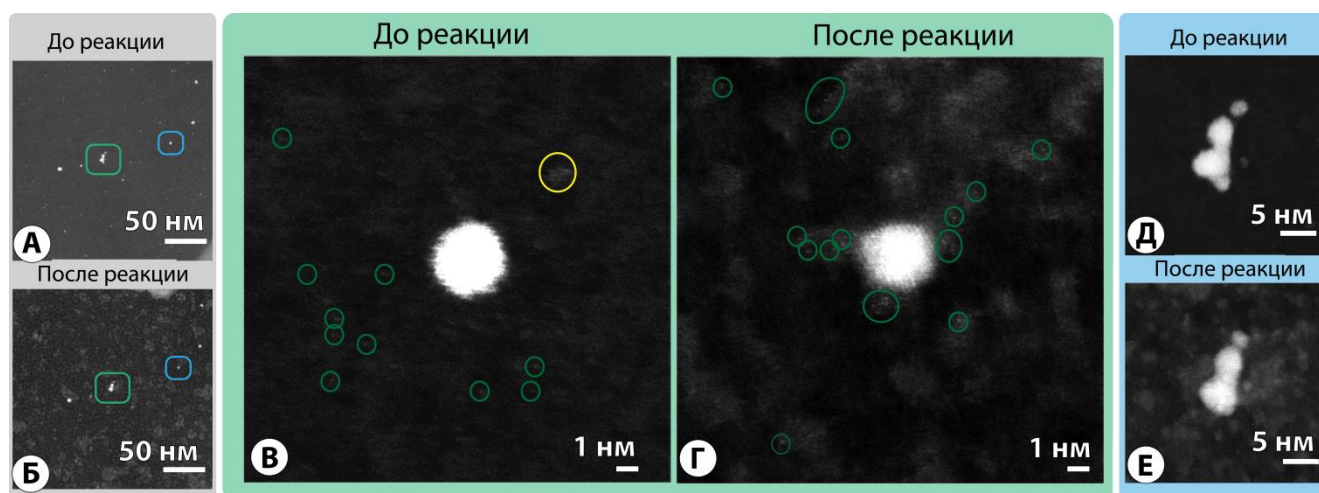


Рисунок 8. Изображения ADF-STEM палладиевого катализатора, нанесенного на покрытую углеродом поверхность сетки ПЭМ. Отслеживание положения наночастиц, кластеров и отдельных атомов Pd. Изображения наночастиц на поверхности углерода до и после реакции с малым увеличением (А и Б), изображения с большим увеличением позволяют сравнивать формы наночастиц (В и Г) и их агрегатов (Д и Е) до и после реакции. Одиночные атомы Pd вблизи одной и той же наночастицы Pd до (В) и после (Г) реакции Сузуки, выделены кружками зеленого цвета и кластер палладиевых атомов – желтым цветом.

Таким образом, можно выделить 3 явления, происходящих в наночастицах:

1. Рост и сглаживание наночастицы (Рисунок 9, зеленые кружки и зеленая стрелка).

2. Образование мостиков между близлежащими наночастицами (Рисунок 9, голубые кружки и голубая стрелка).

3. Слияние двух частиц между собой с потерей границы раздела (Рисунок 9, красные кружки и красная стрелка).

Обнаруженные явления хорошо демонстрируют динамическую природу каталитической системы. С подложки в раствор переходят отдельные атомы палладия и субнанометровые палладиевые кластеры, а после некоторого количества оборотов катализатора палладиевые атомы снова осаждаются на поверхности носителя.

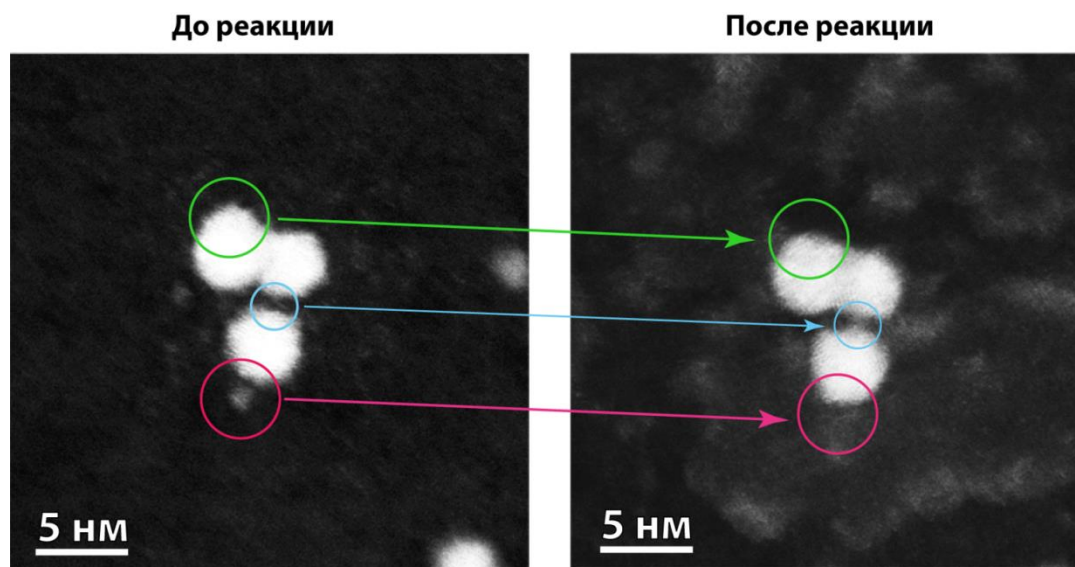


Рисунок 9. Наблюдаемые изменения в форме наночастиц до и после реакции С-С кросс-сочетания. Можно выделить 3 основных типа превращения: рост и сглаживание (зеленый маркер), образование мостиков (голубой маркер) и слияние (красный маркер).

2.2. Определение вклада отдельных атомов палладия в эффективность нанесенных катализаторов

Поскольку обнаружено, что наночастицы остаются неизменными после реакции, в то время как отдельные атомы демонстрируют лабильность и переходят в раствор из подложки, представляет значительный интерес выяснить, как различные типы палладия влияют на каталитическую активность. Чтобы изучить этот вопрос была проведена реакция Хека с загрузкой палладия 1 мол.% относительно субстратов (4-нитроидбензола и стирола) при 140 °С в течение 10 минут. Через 10 минут не было зафиксировано образование продукта. Затем катализатор был вынут, но дальнейшее нагревание реакционной смеси было продолжено. Через 8 ч конверсия в этой реакционной смеси (с растворенным палладием) составила 54%. Отработавший 10 минут нанесенный катализатор был использован повторно, однако за 8 часов при его непрерывном использовании конверсия реагентов в продукт

составила всего 19 %. Таким образом, даже 10 минут было достаточно, чтобы получить долю активного палладия, необходимую для реакции. Согласно ICP-AES, это количество составило всего 0,36 мкг (0,45% от общего количества палладия).

Аналогичные результаты были получены для реакции Сузуки. По данным ИСП-АЭС в раствор вымылось 0,4 мкг палладия (0,5% от общего количества палладия), что было достаточно для 100% конверсии субстратов в течение 1 часа. Присутствие растворенного палладия в форме молекулярных комплексов в реакционных смесях было подтверждено с помощью ИЭР-МС.

Таким образом, большая часть палладия (99,5 масс.% Pd в реакции Сузуки и 99,6 масс.% в реакции Хека), которая осталась на подложке, обеспечивала заметно более низкую конверсию, чем палладий, вымытый в раствор (только 0,5 масс.% и 0,4 масс.% соответственно). Отсюда следует, что менее 1% палладия может быть вовлечено в каталитический цикл. Кроме того, наблюдается чрезвычайно низкая активность палладия, который остался на подложке. Эти эксперименты показывают, что значительная часть палладия не участвует в реакции, 99% палладия в форме наночастиц остается малоактивным. Кроме того, обнаружено, что отдельные атомы Pd на поверхности носителя несут основную ответственность за каталитическую активность. Возможно, активность дополнительно обеспечивается за счет небольшой доли атомов, вымытых из внешнего слоя наночастиц в жидкую фазу, но этот вклад пренебрежимо мал.

2.3. Определение фактического числа оборотов активной формы палладиевого катализатора

Чтобы определить фактическую активность и число оборотов (TON) различных центров палладия (атомов и наночастиц) в каталитической реакции, необходимо изучить одну полностью охарактеризованную частицу катализатора, поскольку необходимо знать точное количество частиц палладия на носителе. Для этой цели были выбраны отдельные частицы углеродных материалов с нанесенным палладием для следующих экспериментов. В качестве модельных катализаторов использовали палладий на наноглобулярном углероде (NGC) и палладий на графите (GR).

В катализаторе с 1 масс.% Pd на NGC, наночастицы металла имели равномерное распределение по размерам со средним диаметром $3,6 \pm 0,3$ нм и были равномерно распределены по поверхности углерода. В катализаторе с 1 масс.% Pd на графите, наночастицы были больше и имели более широкое распределение по размерам со средним значением $5,2 \pm 0,5$ нм. Образец 10 масс. % Pd на графите имел наночастицы со средним размером $4,8 \pm 0,2$ нм.

Расчет числа атомов в наночастицах проводился для сферического приближения формы наночастиц в предположении гранецентрированной кубической упаковки палладия. Содержание атомов Pd в повторных опытах для Pd 1 масс. % по NGC варьировался от $5,43 \times 10^5$ до $2,79 \times 10^7$, то есть в пределах двух порядков, что говорит о неравномерном осаждении наночастиц палладия на материал. Палладий наносился разложением комплекса Pd₂dba₃ и, как указано ранее, это приводит к осаждению и отдельных атомов палладия в количестве 1% от общего содержания палладия.

2.4. Реакция на одной частице катализатора Pd/C

Реакция Сузуки между 4-нитроидбензолом и 4-метоксифенилбороновой кислотой была выбрана в качестве модели для оценки каталитических свойств отдельных углеродных частиц с нанесенным катализатором. Была разработана специальная методика и процедура для исследования отдельных частиц катализатора. Отдельные частицы углеродных материалов с нанесенным палладием отбирали в камере сканирующего электронного микроскопа с помощью нанопинцета наноманипулятора.

Успешно приготовленные образцы помещали в стеклянный капилляр, который затем наполняли реакционной смесью. После нагревания капилляра в герметичной пробирке реакционную смесь переносили в виалу со стандартным раствором ¹³C-меченного продукта реакции в MeOH. Для определения выхода реакции методом изотопного разбавления была использована масс-спектрометрия с химической ионизацией при атмосферном давлении (Рисунок 11).

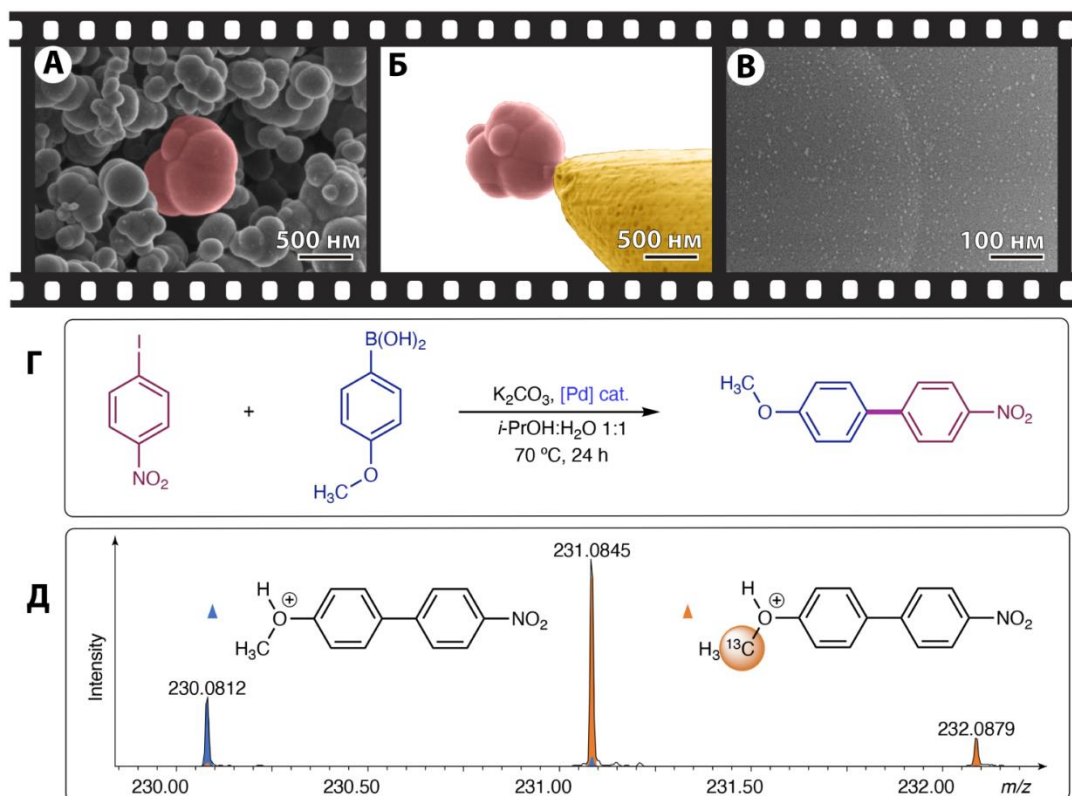


Рисунок 11. Исходная частицы катализатора Pd/C, захваченная наноманипулятором (А) и (Б), кадры из видеозаписи захвата частицы. Поверхность 1 масс.% Pd на NGC (В). Схема модельной реакции Сузуки (Г). Участок МС-спектра реакционной смеси в растворе CH_3OH , увеличенный до области продукта с ^{13}C -меченным стандартом (Д).

Оптимизированные условия для модельной реакции показаны на Рисунке 11Г. В качестве эксперимента сравнения реакцию проводили без частицы катализатора. Выходы реакции были измерены с помощью количественного масс-спектрометрического подхода изотопного разбавления, путем вычисления отношения интенсивности сигнала продукта к ^{13}C -меченному стандарту (Рисунок 11Д). Поскольку продукт реакции, меченный по ^{13}C , обладает одинаковой степенью ионизации с не изотопно-меченым продуктом, то учитываются все эффекты, и количество полученного продукта может быть оценено с очень хорошей точностью. Для каждого из трех одночастичных экспериментов Pd/углерод всю последовательность повторяли несколько раз для воспроизводимости и репрезентативности.

Измеренное содержание продукта для каждой реакции было пересчитано в число оборотов и частоту оборотов (TON и TOF; Таблица 1). Наибольшее значение TON, равное 1.6×10^9 , было получено при наименьшем числе атомов Pd, находящихся в наночастицах.

Таблица 1. Измеренная каталитическая активность для всех изученных катализаторов из единичных углеродных частиц с нанесенным палладием.

| 1% Pd на NGC | | | | 1% Pd на графите | | | | 10% Pd на графите | | | |
|--------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| № | [Pd] атомы | TON | TOF | № | [Pd] атомы | TON | TOF | № | [Pd] атомы | TON | TOF |
| a1 | 2.81×10^5 | 1.6×10^9 | 6.6×10^7 | b1 | 2.84×10^8 | 8.1×10^6 | 3.4×10^5 | c1 | 1.87×10^7 | 2.3×10^7 | 9.5×10^5 |
| a2 | 6.05×10^5 | 7.6×10^8 | 3.2×10^7 | b2 | 2.68×10^8 | 6.6×10^6 | 2.7×10^5 | c2 | 1.23×10^8 | 5.5×10^6 | 2.3×10^5 |
| a3 | 1.05×10^6 | 5.1×10^8 | 2.1×10^7 | b3 | 3.41×10^8 | 4.5×10^6 | 1.9×10^5 | c3 | 4.69×10^7 | 2.1×10^7 | 8.6×10^5 |
| a4 | 1.65×10^6 | 3.1×10^8 | 1.3×10^7 | b4 | 1.59×10^8 | 9.1×10^6 | 3.8×10^5 | c4 | 2.65×10^7 | 2.4×10^7 | 1.0×10^6 |
| a5 | 9.04×10^5 | 9.5×10^7 | 4.0×10^6 | b5 | 8.25×10^7 | 1.1×10^7 | 4.5×10^5 | c5 | 5.13×10^7 | 9.9×10^6 | 4.1×10^5 |
| a6 | 7.42×10^5 | 2.8×10^8 | 1.2×10^7 | b6 | 8.41×10^7 | 8.1×10^6 | 3.4×10^5 | c6 | 3.69×10^7 | 1.1×10^7 | 4.6×10^5 |
| a7 | 3.40×10^6 | 1.4×10^8 | 5.9×10^6 | b7 | 1.88×10^8 | 4.7×10^6 | 2.0×10^5 | c7 | 6.55×10^7 | 1.6×10^7 | 6.5×10^5 |

Следует отметить, что на этом этапе все значения TON и TOF рассчитываются для общего содержания палладия, т.к. именно они ответственны за 99% активности всего нанесенного катализатора. Чтобы найти истинные значения TON и TOF необходимо определить долю палладия в виде отдельных атомов. Как отмечено выше не более 1% Pd является реальным катализатором с гетерогенным предшественником катализатора. В таком случае, TON палладия, который фактически участвует в реакции, в 100 раз выше, чем если бы весь палладий считался одинаково активным. В результате значение TON, равное $1,6 \times 10^9$, рассчитанное для общего количества Pd, может быть пересчитано как $1,6 \times 10^{11}$.

С такой высокой каталитической активностью, хорошие количественные конверсии реагентов в продукт могут быть получены с минимальным количеством катализатора. Для получения минимального количества катализатора без использования наноманипулятора проведен следующий эксперимент. Микрокаплю суспензии 1% Pd/NGC в изопропиловом спирте помещали на кристаллик хлорида натрия. Крошечное пятно, едва различимое невооруженным глазом, содержало около 100 000 глобул NGC. Реакцию Сузуки в присутствии данного катализатора проводили до 33% конверсии в течение суток. Реакционную смесь разбавляли метанолом и ранее разработанным методом осуществляли захват частиц NGC путем помещения сетки для ПЭМ в виалу с реакционной смесью. Агломераты частиц NGC, прикрепленные к углеродной поверхности медной сетки, были обнаружены при последующем исследовании методом ПЭМ (Рисунок 12).

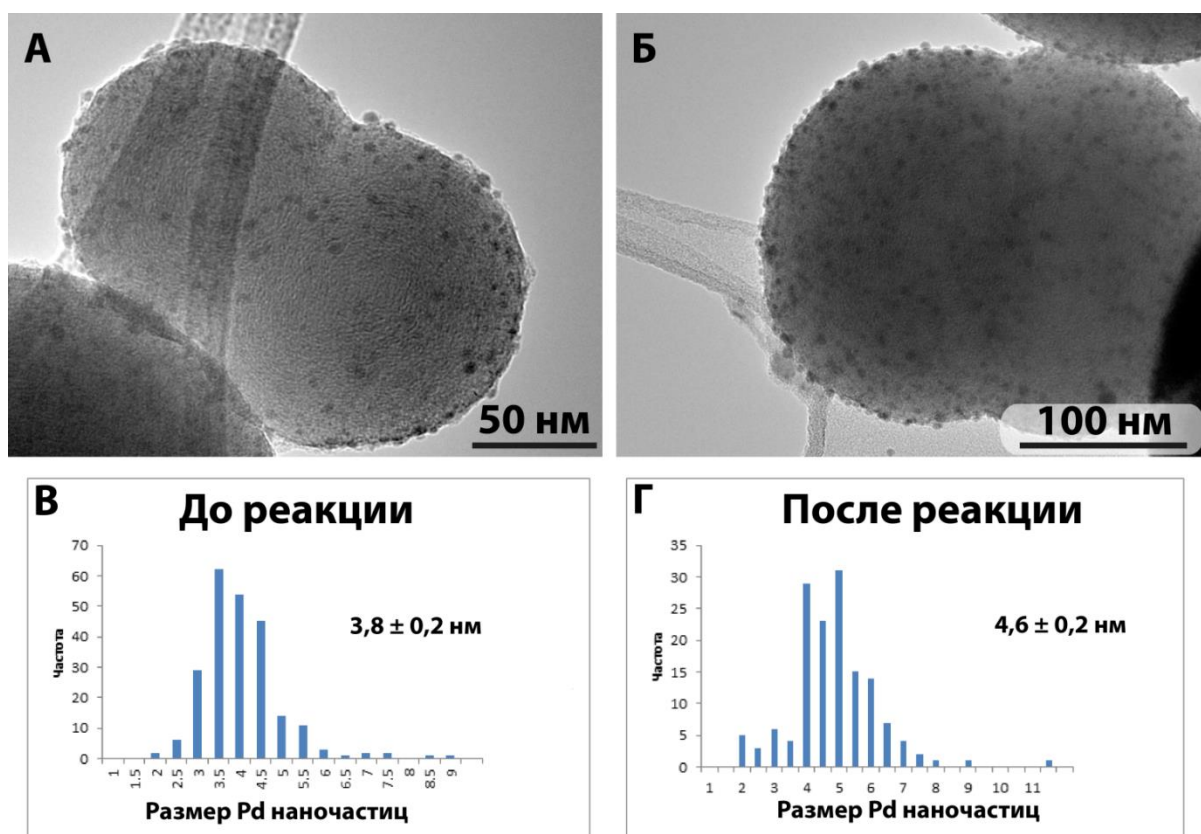


Рисунок 12. Поверхность частиц после реакции (А, Б) и распределение наночастиц палладия по размерам до (В) и после (Г) реакции.

По итогам обнаружено, что палладий в виде наночастиц остается на подложке (Рисунок 12 А,Б), размер частиц при этом незначительно увеличивался с 3,8 до 4,6 нм (Рисунок 12, гистограммы В и Г). Таким образом, значимые (несколько десятков %) конверсии исходных реагентов в продукт реакции могут быть получены со следовым количеством катализатора. Более того, наибольшая часть палладия остается в виде неактивного («мертвого») металла, который не играет роли в каталитическом процессе.

3. Синтез фосфор-допированного углеродного материала и влияние этой подложки на полноту протекания реакции кросс-сочетания

Для возможного контроля поведения динамических систем и выявления влияния подложки в гетерогенном катализе в реакции С-С кросс-сочетания были выбраны фосфор-допированные углеродные подложки. Предполагается, что наличие фосфора будет оказывать существенное влияние на эффективность катализа, поскольку палладий хорошо координируется к фосфору и, таким образом, мы сможем существенно снизить вымывание палладия в раствор в ходе каталитического процесса.

Для получения углеродного материала с включенными в углеродную решетку атомами фосфора предложена методика высокотемпературного разложения фосфор-органического

материала. Этот материал должен обладать рядом характеристик: иметь высокую температуру плавления и кипения (высокую молекулярную массу), содержать ароматические кольца и фосфор, включенный в гетероцикл. Высокая температура плавления и кипения необходима, чтобы в процессе пиролиза материал не улетучивался, благодаря ароматическим кольцам возможно их сшивание между собой при высокой температуре, что приводит к формированию графеновой плоскости. Такими характеристиками обладает 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксид. Карбонизация 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксида проводилась при микроволновом облучении.

3.1. Изучение фосфор-допированного углеродного материала с микро- и нанокляпями фосфорной кислоты на поверхности

Полученный углеродный материал имел уникальные характеристики. Оказалось, что вся поверхность материала покрыта каплями фосфорной кислоты размером от нескольких десятков нанометров до нескольких микрометров (Рисунок 13).

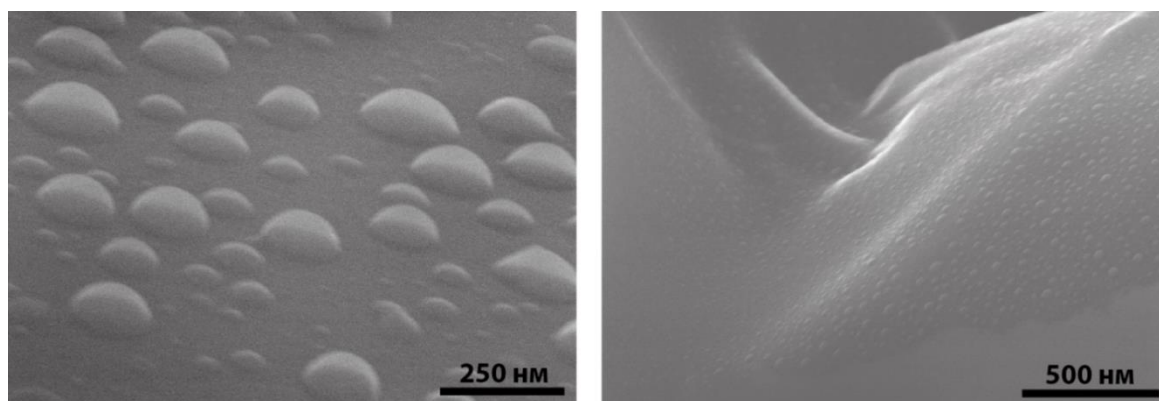


Рисунок 13. СЭМ изображение капель фосфорной кислоты на фосфор-допированном углеродном материале, полученные при разложении производного фосфола в течение 2-х минут.

Уникальность материала заключается в том, что он является примером стабильной системы «жидкость на твердом», где жидкая фаза имеет микронные и меньше размеры. Обычно такие системы являются крайне нестабильными и быстро претерпевают одно из двух или одновременно два преобразования – капли сливаются между собой или капли испаряются/диспергируются в окружающую среду из-за очень высокого лапласового давления, возникающего внутри них.

Доказательством того, что капли действительно являются жидкими является следующий эксперимент. В камеру сканирующего электронного микроскопа поместили наноманипулятор с вольфрамовой иглой, имеющей закругление конца около 100 нм, и образец материала с каплями. Иглой манипулятора можно проводить по поверхности

образца, одновременно записывая видеоролик. Несколько стоп-кадров видеозаписи представлены на Рисунке 14.

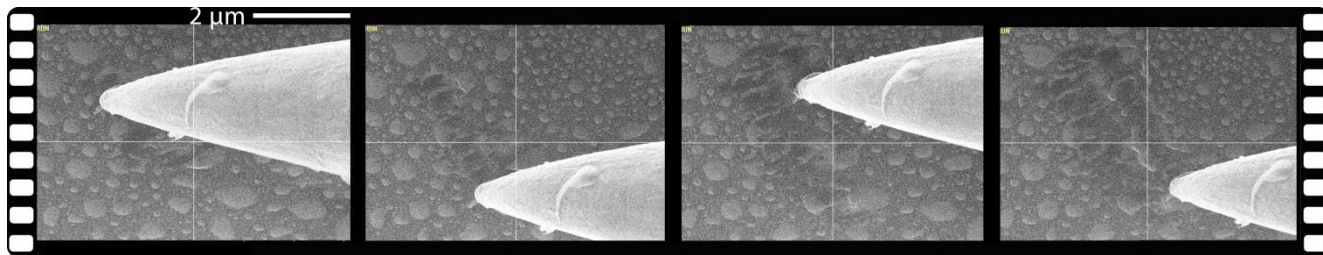


Рисунок 14. Стоп-кадры из видеоролика, показывающего физическое воздействие (размазывание) капель иглой наноманипулятора.

Для исследования подложки со смывыми каплями хорошо подходит метод комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия). Обнаружено, что в сигнале присутствуют выраженные D и G моды. Характер сигналов известен и соответствует фосфор-допированному графену.

3.2. Влияние фосфор-допированной углеродной подложки на полноту протекания реакций Хека и Сузуки

Повторное использование нанесенного на углерод катализатора постепенно приводит к тому, что происходит вымывание всех активных центров. Это приводит к потере активности катализатора при последующем использовании. Поэтому следующим этапом исследования стала проверка каталитической активности катализаторов на полученном фосфор-допированном углеродном материале и сравнение этой активности с обычными катализаторами вида «палладий на углероде».

На фосфор-допированный углерод (PC) был нанесен палладий из Pd_2dba_3 в количестве 1 масс.%. В качестве образца сравнения получен 1 масс.% Pd/графит. Активность катализаторов была сравнена в реакциях Хека и Сузуки (Таблицы 2 и 3) в течение 3-х циклов. После каждого цикла катализатор доставался, промывался, сушился. Как следует из проведенных экспериментов, модифицированная подложка в случае реакции кросс-сочетания не влияет на степень прохождения реакции.

Таблица 2. Сравнение активности палладиевых катализаторов на простых и фосфор-допированных (PC) подложках в реакции Сузуки

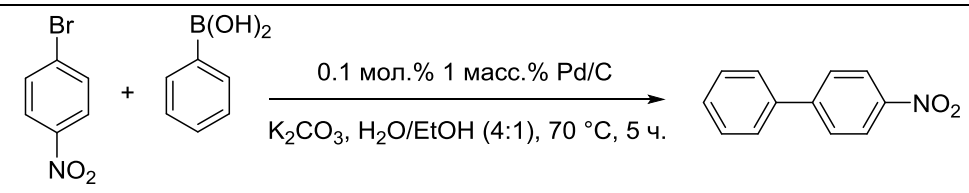
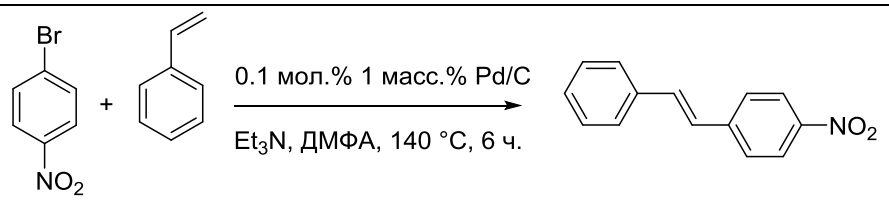
|  | | | |
|--|--------|--------|--------|
| | Цикл 1 | Цикл 2 | Цикл 3 |
| Pd/PC | 100 % | 83 % | 48 % |
| Pd/графит | 100 % | 79 % | 51 % |
| Pd/C (коммерческий) | 100 % | 88 % | 37 % |

Таблица 3. Сравнение активности палладиевых катализаторов на простых и фосфор-допированных (PC) подложках в реакции Хека

|  | | | |
|---|--------|--------|--------|
| | Цикл 1 | Цикл 2 | Цикл 3 |
| Pd/PC | 96 % | 13 % | 3 % |
| Pd/графит | 98 % | 10 % | 1 % |
| Pd/C (коммерческий) | 98 % | 15 % | 0 % |

Катализатор в любом случае теряет активность примерно одинаково для различных подложек. Это показывает то, что основные стадии прохождения реакции проходят в растворе, куда палладий частично вымывается. Следовательно, показано, что личинг имеет ключевое значение для прохождения каталитической реакции и роль подложки для гетерогенного предшественника катализатора преимущественно заключается в сохранении и стабилизации частиц, способных переходить в раствор по ходу реакции. Проведенное исследование показывает универсальность систем коктейльного типа.

Выводы

1) Предложен и протестирован метод обнаружения наночастиц в растворах и реакционных смесях с помощью электронной микроскопии. Метод основан на прикреплении наночастиц к углеродным пленкам, широко используемым в качестве покрытия медных сеток для ПЭМ. Экспериментальная процедура была усовершенствована за счет

использования разработанного в работе 3D-печатного держателя, который снижает риски повреждения тонкого углеродного покрытия улавливающей частицы сетки и позволяет проводить пробоотбор в том числе в инертной атмосфере.

2) Показано, что 99% палладия в исследованных нанесенных катализаторах Pd/C находится в малоактивном состоянии в реакциях Хека и Сузуки. Найдено, что каталитическая активность обеспечивалась в основном отдельными атомами и кластерами. Представлены свидетельства, что с учетом количества активных частиц катализатора (отдельных атомов) значения числа оборотов гетерогенного предшественника катализатора в этом случае могут достигать 10^{11} , что соизмеримо с активностью гомогенного предшественника катализатора.

3) Наглядно показано, что рост наночастиц, остающихся на подложке, сопровождался потерей их каталитической активности. Установлено, что наночастицы размером более 2 нм практически неактивны в реакциях Хека и Сузуки. Наблюдалось, что наночастицы на поверхности углеродного материала претерпевают характерную эволюцию. Во время реакции соседние наночастицы имеют тенденцию к слиянию друг с другом.

4) Исследование одного и того же участка до и после реакции с помощью электронной микроскопии высокого разрешения показало поведение отдельных атомов палладия на нанесенном катализаторе. Отдельные палладиевые атомы под действием реакционной среды перемещаются по поверхности и вымываются в раствор, откуда переосаждаются на подложку преимущественно на наночастицы, чем и обусловлен рост и видоизменение последних.

5) Проведен синтез и исследование фосфор-допированных углеродных материалов. Показано, что использование этих материалов в качестве подложки для палладиевых катализаторов в реакциях Хека и Сузуки не приводит к существенному улучшению каталитической активности. Установлено, что независимо от типа подложки происходило вымывание палладиевых частиц в раствор с поверхности носителя, а затем растворенная форма палладия участвовала в каталитическом цикле. Роль подложки для гетерогенного предшественника катализатора преимущественно заключается в стабилизации и сохранении частиц, способных переходить в раствор.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Galushko A.S**, Gordeev E.G, Kashin A.S., Zubavichus Ya.V. and Ananikov V.P., *"Visualization of catalyst dynamics and development of a practical procedure to study complex "cocktail"-type catalytic systems"*, Faraday Discussions, **2020**, ASAP. (Q1) DOI: 10.1039/C9FD00125E

2. Galushko A.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P., "High-Performance Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene Materials and Stabilization of Phosphoric Micro- and Nanodroplets", *Langmuir*, **2018**, 34, 15739-15748. (Q1) DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03417
3. Gordeev E.G., Galushko A.S., Ananikov V.P., "Improvement of quality of 3D printed objects by elimination of microscopic structural defects in fused deposition modeling", *PLoS ONE*, **2018**, 13, e0198370. (Q1) DOI: 10.1371/journal.pone.0198370
4. Pentsak E.O., Galushko A.S., Shaydullin R.R., Ananikov V. P., "Stabilization of phosphorus in (1,2,3,4,5-pentaphenylphosphole)palladium", *Rus. Chem. Bull.*, **2020**, 69, 6, 1185-1188. DOI: 10.1007/s11172-020-2887-3
5. Галушко А.С., Пенцак Е.О., Анаников В.П. «Допированные фосфором углеродные материалы в катализе и тонком органическом синтезе» VII Молодежная конференция ИОХ РАН. Москва. Сборник тезисов докладов. 2017. С. 71.
6. Galushko A.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P. «Application of 3D-printed wares for catalytic transformations». *ChemTrends-2018. Moscow. Book of abstracts*, p. 59
7. Galushko A.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P. «Can 3D printing be used for chemistry labware?». "Frontiers in Chemistry". 21-25 октября 2018. Ереван, Армения.
8. Галушко А.С., Гордеев Е.Г., Анаников В.П. «Новые технологии и материалы 3d-печати в химических исследованиях». Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва, 2018. Сборник материалов, том 1, с. 620.
9. Галушко А.С., Гордеев Е.Г., Анаников В.П. «Получение стабильных микро- и нанокпель H_3PO_4 на поверхности оксида графена» Научная конференция "Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней", с. 112. 18-21 января 2019. Краснови- дово, Россия.
10. Галушко А.С., Пенцак Е.О., Анаников В.П. «Приготовление фосфор-допированного уг- леродного материала из rprro и его применение в качестве носителя катализатора» Научная конференция "Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем" (*ChemSci2019*), с. 96. 13-17 мая 2019 года, ИОХ РАН, г. Москва.
11. Галушко А.С., Гордеев Е.Г., Анаников В.П. «Стабилизация жидких микро- и нанокпель фосфорной кислоты на поверхности фосфор-допированного восстановленного оксида графе- на» Третья российская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл», с. 73-74. 5-9 августа 2019 года, НГУ, г. Новосибирск.
12. Galushko A.S., Ananikov V.P., «Electron microscopy monitoring of a dynamic catalytic system with a homogeneous catalyst precursor on the example of the heck reaction». *International Confer- ence "Catalysis and Organic Synthesis" (ICCOS-2019). Moscow. Book of abstracts*, p. 126.