

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУК
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Пенцак
Евгений Олегович

**Исследование механизма формирования и эволюции катализатора Pd/C в реакциях
Сузуки и Хека**

02.00.03 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
член-корр. РАН В. П. Анаников

Москва – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
1.1. Реакции кросс-сочетания на металлических катализаторах, нанесенных на углеродные материалы	8
1.1.1. Реакция Сузуки, катализируемая Pd, нанесенным на углеродные материалы.....	9
1.1.2. Реакция Хека, катализируемая Pd, нанесенным на углеродные материалы.....	19
1.1.3. Новое поколение катализаторов, нанесенных на графен и углеродные нанотрубки	23
1.2. Микроволновое излучение в органическом синтезе в присутствии углеродных материалов.....	31
1.2.1 Механизмы нагрева веществ при облучении микроволновым излучением	31
1.2.2. Использование микроволнового излучения в органической химии	33
1.2.3. Графит как сенсибилизатор.....	35
1.2.4. Реакции с микроволновым нагревом в присутствии катализаторов М/С.....	37
1.3 Металлические катализаторы, нанесенные на углеродные материалы	40
1.3.1. Типы углеродных подложек и их основные характеристики	42
1.3.2. Методы нанесения наночастиц металлов на твердые подложки.....	50
1.3.3. Особенности прикрепления наночастиц к углеродным подложкам	57
1.3.4. Основные характеристики катализаторов, нанесенных на углеродные материалы	62
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	65
2.1. Формирование нанесенных на углеродные материалы катализаторов.....	65
2.1.1. Нанесение наночастиц палладия на поверхность графита из раствора Pd_2dba_3	65
2.1.2. Влияние обработки в шаровой мельнице на морфологию углеродных материалов при механохимическом нанесении частиц палладия	79
2.2. Эволюция нанесенных на углеродные материалы катализаторов в условиях микроволнового облучения.....	83
2.2.1. Изменение морфологии углеродной поверхности в присутствие частиц палладия и платины в условиях микроволнового облучения	83
2.2.2. Изменение морфологии углеродной поверхности в присутствии соединений металлов в условиях микроволнового облучения	87
2.2.3. Изменение морфологии углеродной поверхности в условиях обычного нагрева	92
2.3. Каталитическая активность нанесенных на углеродные материалы катализаторов в реакциях Сузуки и Хека	95
2.3.1. Влияние травления подложки на активность нанесенных катализаторов на примере реакций кросс-сочетания	95
2.3.2. Твердофазные реакции Сузуки, катализируемые наночастицами палладия на углеродных материалах	100

2.3.3. Эффективный катализатор на графите, модифицированном микроволновым излучением, для реакции Сузуки.....	108
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	111
3.1. Общие сведения по методам анализа	111
3.2. Экспериментальная часть к разделу 2.1. Формирование нанесенных на углеродные материалы катализаторов.....	112
3.3. Экспериментальная часть к разделу 2.2. Эволюция нанесенных на углеродные материалы катализаторов в условиях микроволнового облучения	116
3.4. Экспериментальная часть к разделу 2.3. Каталитическая активность нанесенных на углеродные материалы катализаторов в реакциях Сузуки и Хека	118
3.5. Экспериментальная часть к разделу 2.3.2 Твердофазные реакции Сузуки, катализируемые наночастицами палладия на углеродных материалах.....	120
ВЫВОДЫ.....	123
БЛАГОДАРНОСТИ	124
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Реакции Хека и Сузуки являются эффективными инструментами получения продуктов тонкой органической химии, таких как лекарственные препараты [1-6], косметические средства [7], пестициды [8], гербициды [9,10], фунгициды [11], материалы для органических светодиодов [12,13], жидкие кристаллы [14], лиганда [15] и т.д. Важными факторами в данной отрасли являются соответствие процессов принципам «зеленой химии» и возможность получения продукта высокой степени чистоты с минимальными затратами времени и ресурсов. Этими факторами продиктована необходимость проведения реакций в гетерогенных условиях с применением нанесенных катализаторов, что дает возможность легко отделять катализатор от продукта и использовать его повторно. С другой стороны, явление личинга (вымывания) катализатора с подложки в раствор приводит к загрязнению продукта и снижению эффективности нанесенного катализатора. Это явление заставляет искать пути стабилизации каталитических частиц на подложке или исключения возможности личинга иными путями. Одним из возможных путей является проведение реакций в твердой фазе в отсутствие растворителя, что, с одной стороны, исключает возможность личинга, с другой стороны, исключение растворителя из процесса может снизить экологический вред производства.

Широкие перспективы открываются при использовании в нанесенных катализаторах углеродных материалов в качестве носителя. Сочетание стабильности и гибкости модификации углеродных материалов, а также большое разнообразие углеродных наноразмерных структур, обладающих выдающимися свойствами, являются причиной столь большого интереса исследователей к данным материалам. Исследование превращений углеродных структур и изучение механизма взаимодействия металлических частиц с углеродными материалами представляют фундаментальный интерес для науки. В то же время, исследование процессов, происходящих при нанесении каталитических частиц на углеродные подложки, и поиск применений взаимодействия металлических частиц с углеродными материалами являются важными практическими задачами.

Отдельно друг от друга нанесение металлических частиц на углеродные материалы и получение углеродныхnanoструктур подробно изучены и описаны в литературе. Однако взаимное влияние данных процессов и их взаимосвязь друг с другом практически не исследованы.

Проведение органических реакций без участия растворителя является активно развивающимся направлением [16], но большинство описанных превращений включают реакции, в которых один из реагентов является жидким или переходит в жидкое состояние во

время реакции. Лишь в отдельных работах описаны действительно твердофазные реакции кросс-сочетания, большинство из которых инициированы микроволновым излучением или механохимической обработкой [17-23]. Детального исследования твердофазной реакции Сузуки, катализируемой палладиевыми наночастицами, нанесенными на углеродные материалы, ранее не проводилось.

Цели и задачи работы

Целью данной работы было изучение процессов формирования и эволюции металлических катализаторов, нанесенных на углеродные материалы, и влияния этих процессов на протекание реакций Сузуки и Хека.

В поставленные задачи входили:

- 1) мониторинг процесса прикрепления металлических частиц к поверхности углеродных материалов и их распределения на углеродных носителях;
- 2) исследование изменений морфологии катализатора, происходящих при механохимическом нанесении металлических частиц на углеродные подложки;
- 3) изучение эволюции нанесенных М/С систем в условиях микроволнового облучения;
- 4) исследование каталитической активности катализаторов на модифицированной в условиях микроволнового облучения углеродной подложке в реакциях Хека и Сузуки;
- 5) создание методики проведения реакции Сузуки в твердой фазе без использования растворителей и жидких реагентов.

Научная новизна и практическая значимость работы

В рамках данной работы впервые разработана методика визуализации дефектов на поверхности углеродных материалов с помощью микроскопического исследования распределения наночастиц палладия. Благодаря разработанному методу удается дифференцировать участки на углеродных материалах в зависимости от количества и типа дефектов. Созданный метод позволяет получить важную информацию о фундаментальных механизмах взаимодействия металлических частиц с подложкой. Также были изучены изменения морфологии и структуры углеродных материалов, происходящие при обработке в шаровой мельнице в процессе нанесения. Полученные данные позволяют усовершенствовать существующие каталитические системы на основе углеродных материалов.

Впервые подробно изучено взаимодействие нанесенных металлических частиц с углеродной подложкой в условиях микроволнового облучения. Зарегистрировано образование целого ряда углеродныхnanoструктур (углеродные нанотрубки, наностенки, нанолуковицы), происходящее под воздействием СВЧ-излучения. В дальнейшем данные явления могут найти

применение в получении новых углеродных гибридных систем, в том числе для использования в катализе.

В данной работе было показано негативное влияние на активность катализатора травления поверхности углеродной подложки в процессе приготовления нанесенного катализатора в условиях микроволнового облучения. Уменьшение каталитической активности, происходящее в условиях микроволнового облучения, продемонстрировано на примере реакций Хека и Сузуки. Данные исследования способствуют совершенствованию процесса приготовления нанесенных катализаторов и созданию более эффективных катализаторов.

Была разработана методика получения модифицированного графита с помощью микроволновой обработки, а также каталитическая система на основе модифицированного графита. Показано, что использование модифицированной подложки способствует увеличению активности нанесенных катализаторов в реакции Сузуки.

Впервые детально изучена реакция Сузуки без использования растворителя и с участием только твердых реагентов. Показана возможность количественного протекания такой реакции в условиях обычного нагрева без перемешивания реагентов в присутствии нанесенных на углеродные материалы палладиевых катализаторов. Обнаружена большая активность катализатора, нанесенного на многослойные углеродные нанотрубки, по сравнению с катализатором, нанесенным на графит. Была показана возможность многократного повторного использования нанесенного катализатора в реакциях Сузуки, проводимых в твердофазных условиях.

Степень достоверности и апробация результатов

Состав и характеристики синтезированных катализаторов подтверждены комплексом физико-химических методов исследования (SEM, EDX, TEM, XANES, TGA), состав продуктов реакций Хека и Сузуки установлен методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС. В ходе работы были использованы современные системы сбора и анализа научно-технической информации: электронные базы данных SciFinder (Chemical Abstracts Service), Web of Science (Thomson Reuters) и Reaxys (Elsevier), а также полные тексты статей и книг.

По результатам проведенных исследований опубликованы 4 статьи (все статьи в изданиях, рецензируемых и индексируемых в признанных международных системах цитирования, из них 1 статья, опубликованная в издании из перечня ВАК):

- *Pentsak E. O., Kashin A. S., Polynski M. V., Kvashnina K. O., Glatzel P. and Ananikov V. P., Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems, Chem. Sci., 2015, 6, 3302-3313, doi: 10.1039/C5SC00802F.*

- *Pentsak E. O., Gordeev E. G., and Ananikov V. P., Noninnocent Nature of Carbon Support in Metal/Carbon Catalysts: Etching/Pitting vs Nanotube Growth under Microwave Irradiation, ACS Catal., 2014, 4 (11), 3806–3814, doi: 10.1021/cs500934g;*
- *Pentsak E. O. and Ananikov V. P., Modulation of chemical interactions across graphene layers and metastable domains in carbon materials, Mendeleev Commun., 2014, 24 (6), 327–328, doi: 10.1016/j.mencom.2014.11.002;*
- *Pentsak E. O. and Ananikov V. P., "Pure" method for depositing platinum nanoparticles onto the carbon material from a Pt₂dba₃ solution, Russ. Chem. Bull., 2014, 63 (11), 2560–2563, doi: 10.1007/s11172-014-0777-2;*

По материалам диссертации опубликовано 5 тезисов докладов на научных конференциях:

- *Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2013», Санкт-Петербург (пос. Репино), 17-21 июня 2013 г;*
- *VIMолодежная конференция ИОХ РАН, Москва, 16 – 17 апреля 2014 г;*
- *Третья всероссийская научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва, РУДН, 21-25 апреля 2014 г;*
- *Molecular Complexity in Modern Chemistry MCMC-2014, Moscow, Russia, September 13-19, 2014;*
- *Девятая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва, г. Троицк, Углеродное общество, 2014 г.*

Структура и объём работы

Материал диссертации изложен на 146 страницах и включает 36 схем, 15 таблиц и 39 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературы, посвященного применению металлических катализаторов, нанесенных на углеродные материалы, в тонком органическом синтезе и использованию микроволнового излучения в реакциях с применением катализаторов, нанесенных на углеродные материалы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Библиографический список состоит из 314 наименований.

Проведенные исследования поддержаны грантами РФФИ № 14-03-31460 мол_а (2014-2015) и РНФ № 14-13-01030.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Реакции кросс-сочетания на металлических катализаторах, нанесенных на углеродные материалы

Последние два десятилетия реакции кросс-сочетания, катализируемые переходными металлами, стали надежным и незаменимым инструментом в синтезе фармацевтических препаратов. Эти реакции обеспечили новые пути синтеза новых лекарственных препаратов, сложность которых с каждым годом увеличивается, а также упростили синтез старых лекарств. Применение переходных металлов в катализе промышленных процессов требует надежных, безопасных и масштабируемых технологий. Наибольшее распространение в качестве катализатора реакций кросс-сочетания получил Pd, несмотря на его высокую стоимость по сравнению с недрагоценными металлами, такими как Cu, Ni или Fe, благодаря некоторым факторам: 1) Pd может катализировать реакции сочетания мало реакционноспособных субстратов (таких как арилхлориды); 2) использование Pd позволяет проводить реакции при более низких температурах; 3) палладиевые катализаторы чаще обеспечивают высокое число оборотов катализатора (TON), что имеет первостепенное значение в условиях промышленного применения, где движущей силой является стоимость процесса [11].

В то же время в фармацевтической промышленности синтетические процессы должны обеспечивать очень высокую чистоту лекарственных компонентов [24]. Как следствие, для выполнения строгих требований для материалов, подвергающихся клиническим испытаниям, в случае применения катализаторов на основе переходных металлов необходима отчистка активных фармацевтических компонентов от остаточных металлов [25]. Данной проблеме было посвящено множество исследований и предложено несколько путей очистки продуктов от остаточных металлов [26-28]. Одним из возможных путей уменьшения загрязнения продукта остаточным металлом является использование нанесенных на твердые подложки катализаторов. Преимуществом использования нанесенных катализаторов является возможность его удаления из реакционной смеси с помощью фильтрования после завершения реакции. В этом случае продукт не будет загрязнен ни переходными металлами, ни лигандами, а катализатор можно легко выделить для повторного использования. Среди нанесенных катализаторов палладий, нанесенный на углеродные материалы, является эффективной и недорогой альтернативой гомогенным катализаторам [29]. Следует отметить, что использование палладия на углеродных материалах в качестве катализатора реакций кросс-сочетания началось относительно недавно. Так первая работа по проведению реакции Сузуки, катализируемой Pd/C, была опубликована только в 1994 [30], т.е. спустя более чем 20 лет после основополагающей работы Сузуки и Мияуры.

1.1.1. Реакция Сузуки, катализируемая Pd, нанесенным на углеродные материалы

Среди различных реакций кросс-сочетания реакция Сузуки хорошо зарекомендовала себя как удобный и безопасный способ формирования углерод-углеродной связи [31-33]. Данная реакция представляет собой катализируемое палладием кросс-сочетание арилсодержащих электрофилов с бороновыми соединениями в присутствии основания (Схема 1.1). Реакция была открыта Сузуки и Мияурой в 1979 году и быстро получила признание как в академических, так и в промышленных лабораториях по нескольким причинам: 1) благодаря мягким условиям возможно применение широкого диапазона функциональных групп; 2) борные соединения (и особенно бороновые кислоты) являются легкодоступными, стабильными и низкотоксичными веществами; 3) как правило, не требуется сушка растворителей; 4) проведение реакции возможно с широким диапазоном субстратов. Формирование биарильного фрагмента представляет значительный интерес благодаря широкому спектру возможных применений соединений его содержащих. Множество природных соединений [34,35] и потенциальных лекарств, находящихся в стадии разработки [36-39] содержат биарильные фрагменты, получаемые с помощью реакции Сузуки.

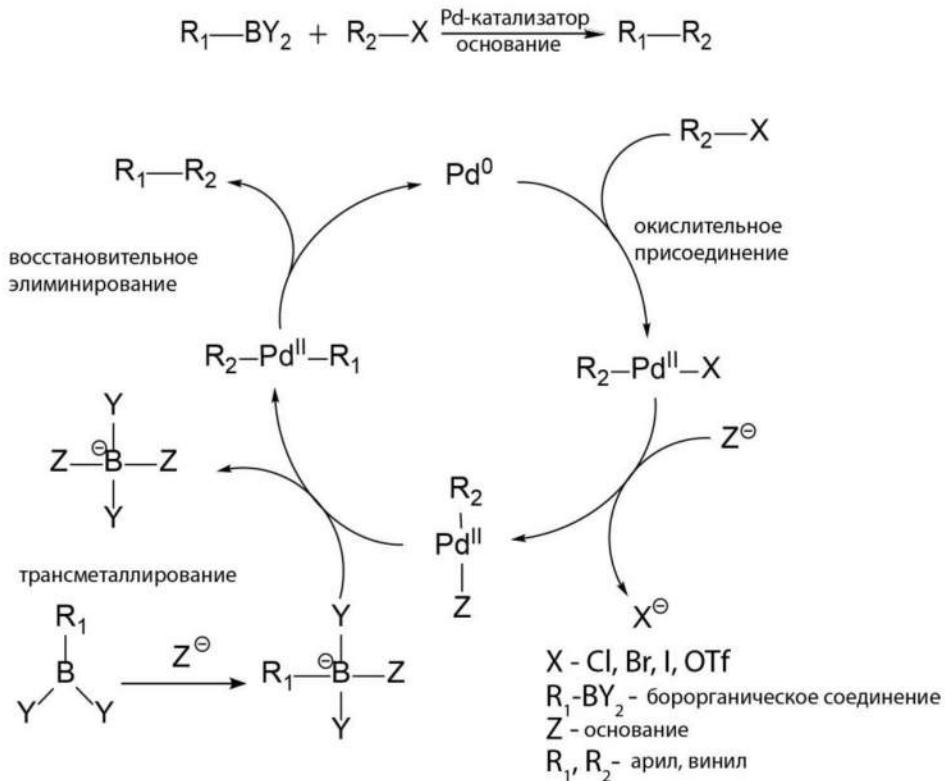


Схема 1.1. Механизм реакции Сузуки [40].

Механизм реакции Сузуки обычно рассматривается относительно цикла превращений катализатора. Первой стадией является окислительное присоединение галогенида к палладию с формированием соответствующих органопалладиевых частиц, реакция которых с основанием

дает интермедиат, который, в свою очередь, через трансметаллирование с боронатным комплексом образует соответствующие органометаллические частицы. Завершает цикл восстановительное элиминирование целевого продукта, которое также приводит к возврату катализатора в первоначальное состояние (Схема 1.1).

Несмотря на выдающуюся эффективность реакции Сузуки, большинство описанных процедур требуют применения гомогенных палладиевых катализаторов. Существенным недостатком такого подхода является загрязнение продуктов остаточным палладием даже после стадии отчистки, что создает проблемы при использовании данных методов в промышленном синтезе биологически активных соединений, где проводится тщательный мониторинг примесей металлов в продуктах. Особенно это касается фармацевтической промышленности. Как упоминалось выше, использование гетерогенных катализаторов могло бы помочь решить эту проблему. В своем обзоре Махаджан (A. Mahajan) и Гупта (P. Gupta) [41] отметили необходимость перехода на гетерогенный катализ реакции Сузуки в фармацевтических синтезах, в частности для получения препарата Valsartan. После реакции Сузуки Pd/C в большинстве случаев остается пригодным для повторного использования, в то время как для реакции Хека редко возможно повторно использовать нанесенный катализатор. В отличие от реакций Хека и Соногаширы, реакция Сузуки может быть проведена при относительно низких температурах 25-80 °C.

В реакции Сузуки, катализируемой Pd/C, используются различные растворители, главным образом DME (диметоксиэтан), DMA (N,N-диметилацетамид), DMF (диметилформамид), NMP (N-метил-2-пирролидон), THF (тетрагидрофуран), метанол, этанол, изопропанол и бутанол, в большинстве случаев с добавлением воды. Такие системы описаны как наиболее подходящие растворители для реакции Сузуки на Pd/C. Выбор низкотоксичных растворителей представляет особый интерес для создания экологически чистых процессов. В связи с этим наиболее безопасным и экономически целесообразным растворителем является вода, чистая или в сочетании с этанолом, изопропанолом или бутанолом [42-44].

Наиболее эффективными основаниями для реакции Сузуки являются неорганические основания, такие как Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 или Na_3PO_4 . Кроме того, сообщалось об успешном использовании в качестве основания NEt_3 [45]. Для реакций с субстратами, чувствительными к гидролизу, например, содержащими сложноэфирные функциональные группы, может быть использован KF [46].

Хотя арийодиды являются наиболее реакционноспособными соединениями среди арилгалогенидов, изначально они не представляли большого интереса, т.к. являлись более дорогими, чем бромиды и хлориды. Однако Хирао (T. Hiraо) и соавт. [47] провели интересное исследование, в котором они осуществили кросс-сочетание незащищенных йодфенолов с

различными бороновыми кислотами (Схема 1.2). Данный метод заслуживает внимания еще и потому, что реакции проводили в воде при комнатной температуре с низкими загрузками катализатора (0,3 мол.% Pd/C). При этом продукт был получен с выходом более 98% в независимости от природы бороновой кислоты. Следует отметить, что соответствующий бромфенол показал низкую активность при комнатной температуре, в то же время увеличение температуры до 50 °C дает ожидаемый гидроксибифенил с высоким выходом 76%. Кроме того, авторы показали, что катализатор может быть выделен простым фильтрованием и может быть повторно использован 5 раз с высокими выходами продукта.

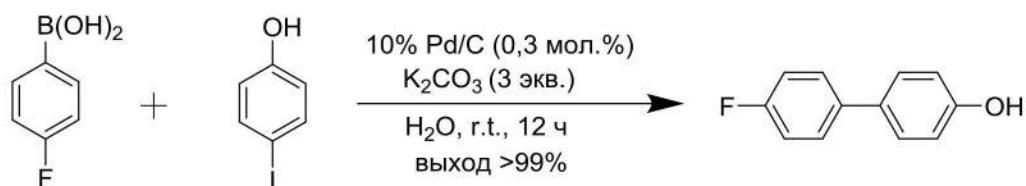


Схема 1.2. Реакция Сузуки йодфенола с *n*-фторфенилбороновой кислотой.

Остерхout (M. H. Osterhout) и соавт. сообщили об использовании производных йодбензола в реакциях кросс-сочетания с производными фурилбороновых кислот (Схема 1.3) [45]. Вначале они использовали $[\text{PdCl}_2(\text{dpff})]$ в качестве гомогенного катализатора, но загрязнение продукта кросс-сочетания остаточным палладием (520-850 мд) сделало такую систему неприменимой для крупномасштабного синтеза биологически активных соединений. Однако использование в качестве катализатора 10% Pd/C позволило разработать эффективный метод проведения кросс-сочетания с низким уровнем загрязнения. При этом в качестве основания авторы использовали Et_3N , эффективность которого, как правило, низкая в реакциях Сузуки, катализируемых Pd/C.

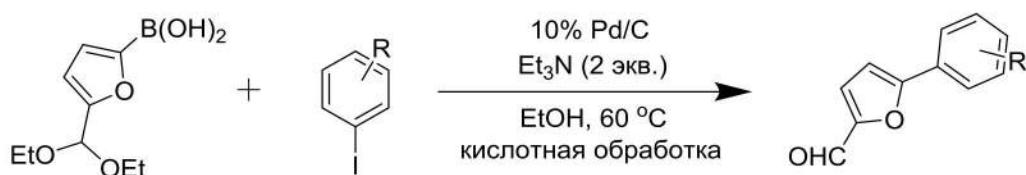


Схема 1.3. Синтез 5-арил-2-фуральдегида.

Орган (M. G. Organ) и Майер (S. Mayer) показали, что производные йодпиразола эффективно вступают в реакции с различными бороновыми кислотами в водном диметоксистане (Схема 1.4) [48]. Данный метод был очень удобен тем, что высокой чистоты продукта удавалось достичь с помощью фильтрации без дополнительной очистки.

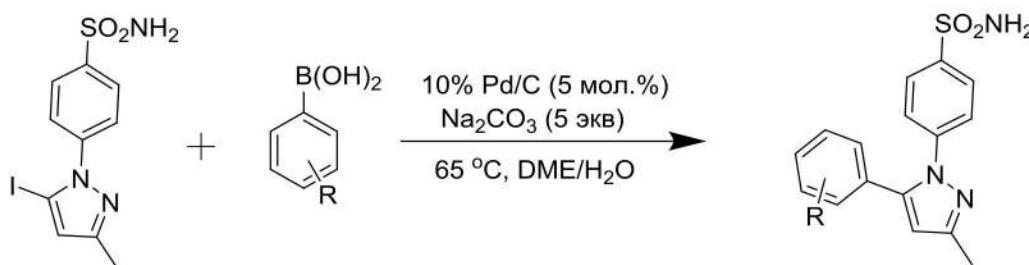


Схема 1.4. Реакция кросс-сочетания с замещенным йодпиразолом.

Арилбромиды обладают низкой стоимостью и высокой реакционной способностью по сравнению с более дорогими йодидами и менее реакционноспособными хлоридами. Поэтому подавляющее большинство катализируемых Pd/C реакций Сузуки были проведены с арилбромидами. При этом Pd/C в целом давал хорошие результаты в случае арилбромидов.

Первое сообщение о реакции Сузуки, катализируемой Pd/C, было сделано группой Бачекера (R. Buchecker) в 1994 (Схема 1.5) [30]. Авторы отметили положительное влияние этанола в качестве растворителя в сочетании с Na_2CO_3 в качестве основания при 80°C для достижения хороших выходов соответствующих бифенилов. Они провели эксперименты как с 5% Pd^0/C так и с 10% $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{C}$ в качестве катализаторов реакции Сузуки, и не обнаружили значительной разницы в активности этих катализаторов. Однако при использовании 10% $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{C}$ было замечено образование значительного количества побочного продукта димеризации бороновой кислоты. Образование данного побочного продукта было связано с восстановлением $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{C}$ до Pd^0/C бороновой кислотой.

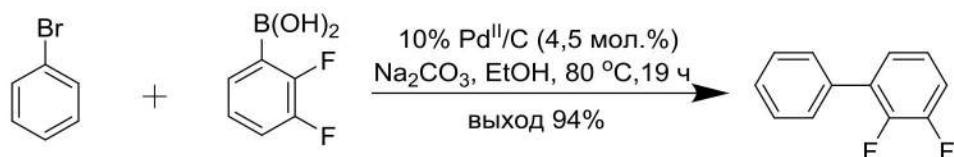


Схема 1.5. Первая реакция Сузуки, катализируемая Pd/C.

Жанг (G. J. Zhang) и соавт. показали, что добавление воды к различным спиртам значительно увеличивает катализическую активность Pd/C, что позволило провести реакцию Сузуки при комнатной температуре (Схема 1.6) [49,50]. Например, смесь изопропанол/вода в сочетании с Na_3PO_4 или этанол/вода с Na_2CO_3 позволяли получить очень активную катализическую систему с 10% Pd/C (2,6-3,5 мол. %). Авторы указывают на то, что ключевым фактором для эффективности катализитической системы является соотношение спирта и воды. Низкие концентрации воды позволяли достичь лишь частичной конверсии. Были апробированы различные производные бромбензола и бороновые кислоты.

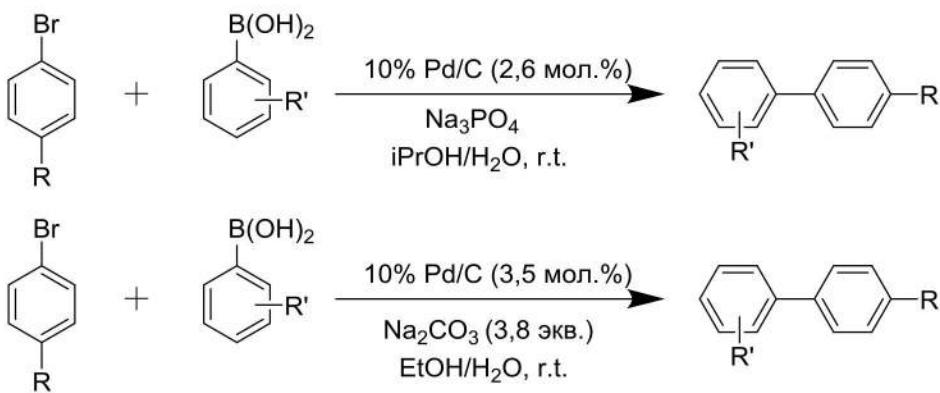


Схема 1.6. Реакции Сузуки, катализируемые Pd/C с использованием систем спирт/вода в качестве растворителя.

Сообщалось о проведении реакций Сузуки, катализируемых Pd/C, с незащищенными карбоновыми кислотами, фенолами и спиртами (Схема 1.7). Например, Тиффин (P. D. Tiffin) и соавт. сообщили о получении энантиомерно чистой 4-арилминдалной кислоты из соответствующей 4-бромоминдалной кислоты в водном изопропаноле с использованием Pd/C (2 мол. %) в качестве катализатора [51]. Простота отделения катализатора обычным фильтрованием делает этот метод удобным для приготовления множества аналогичных соединений.

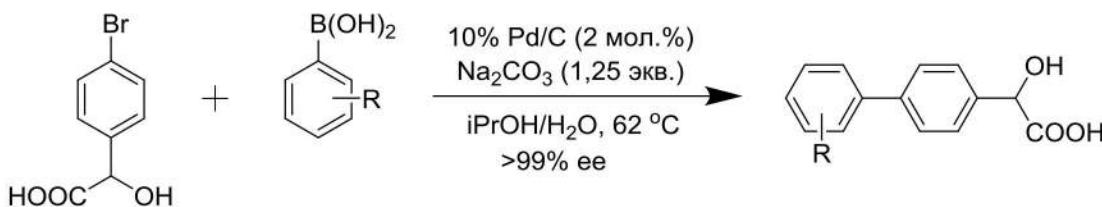


Схема 1.7. Приготовление энантиомерно чистых 4-арилминдалных кислот.

Бумагин (N. Bumagin) и Быков (V. Bykov) показали возможность проведения реакции кросс-сочетания 3-бромбензойной кислоты с тетрафенилборатом натрия (NaBPh₄), который является очень стабильным и недорогим реагентом и который может быть использован вместо фенилбороновых кислот (Схема 1.8) [52]. Авторы отметили, что все четыре фенильные группы в NaBPh₄ участвовали в реакции.

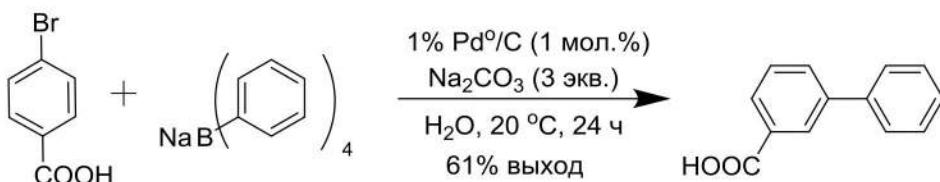


Схема 1.8. Использование тетрафенилбората натрия в качестве субстрата реакции Сузуки.

Совсем недавно Сюй (Y. Xu) и соавторы [53] подробно исследовали реакцию Сузуки в условиях, описанных Бумагиным и Быковым. Они показали, что различные бромбензойные

кислоты или бромнафтойные кислоты хорошо реагируют с NaBPh_4 и $\text{NaB}(n\text{-tol})_4$ при кипячении в воде на воздухе всего за 1 час с использованием Na_2CO_3 в качестве основания (Схема 1.9).

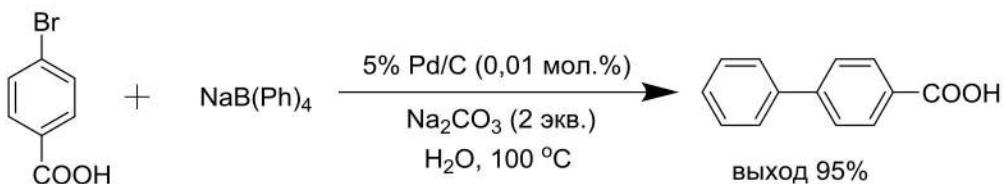


Схема 1.9. Реакция Сузуки с NaBPh_4 .

Авторы успешно использовали очень низкие загрузки катализатора (0,1-0,0025 мол.%). В результате число оборотов катализатора составило свыше 37600, что является очень высоким значением для реакции Сузуки в условиях гетерогенного катализа. Однако авторы заметили, что стерически затрудненные *o*-бромарилы, такие как 2-бромбензойная кислота, дают очень маленькие конверсии даже после длительного нагревания. Тест на повторное использование катализатора Pd/C показал возможность повторного использования катализатора пять раз с незначительным падением каталитической активности.

Проведение реакции Сузуки в условиях низких загрузок катализаторов Pd/C (0,01-0,005 мол.%) описывал также Кохлер (K. Köhler) и соавторы (Схема 1.10) [54]. Используемый ими катализатор Pd/C характеризовался высокой дисперсностью палладия и высоким содержанием воды (около 55%). Палладий в данном катализаторе преимущественно находился в окисленной форме Pd^{II} . В описанном методе в качестве растворителя применялась смесь NMP в воде с Na_2CO_3 в качестве основания при 120 °C. При этом число оборотов (TON) и частота оборотов (TOF) достигали больших значений в 20000 и 16000 ч^{-1} соответственно.

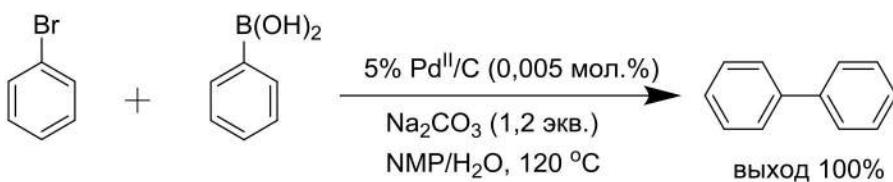


Схема 1.10. Реакция Сузуки, катализируемая $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{C}$ с низкими загрузками катализатора.

Для разработки активной каталитической системы с Pd/C в качестве катализатора несколько исследовательских групп использовали добавку катализаторов фазового переноса, например цетилtrimетиламмоний бромид (СТАВ). Система с применением СТАВ показала высокую эффективность в сочетании с K_2CO_3 в воде в атмосфере воздуха для катализа реакции Сузуки с загрузкой Pd/C всего 0,25 мол.% (Схема 1.11) [55]. Были апробированы различные бромарилы, включая как активированные, так и дезактивированные производные, в реакциях с бороновыми кислотами при комнатной температуре. В указанных условиях орто-замещенные бромарилы реагировали при более высокой температуре в 60 °C. Система на основе воды, ПАВ

и Pd/C показала хорошую катализитическую активность после нескольких повторных использований катализатора. Таким образом, данный метод оказался экологически чистым. Активационная роль СТАВ, как полагают, имеет двойственную природу. Во-первых, присутствие положительно заряженных ионов R_4N^+ может способствовать трансметаллированию путем образования высокоактивного комплекса $[ArB(OH)_3]^-[R_4N]^+$. Во-вторых аммониевая соль может способствовать сольватации органических молекул в водной среде. Следует отметить, что в отличие от реакций с арилхлоридами было отмечено, что ТВАВ (тетрабутиламмоний бромид) не эффективен в реакциях с арилбромидами.

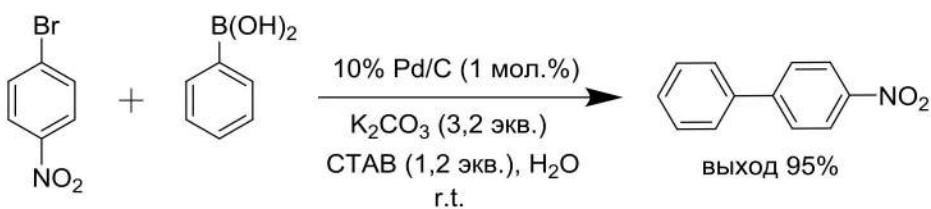


Схема 1.11. Активация реакции Сузуки с помощью СТАВ.

До сих пор главным ограничением реакции Сузуки была низкая реакционная способность арилхлоридов по сравнению с арилбромидами и йодидами. При этом арилхлориды являются наиболее привлекательными арилгалогенидами благодаря их доступности и низкой стоимости. Несколько исследовательских групп интенсивно изучали реакции арилхлоридов с бороновыми кислотами в гомогенных условиях. Разработанные подходы демонстрируют высокую эффективность иногда даже при комнатной температуре, но при этом требуют дорогих и чувствительных лигандов. Поэтому безлигандные условия с использованием Pd/C обладают особой привлекательностью, благодаря простоте и лёгкости выделения. В тоже время большой проблемой оставалась низкая активность арилхлоридов.

Прорыв в этой области был достигнут в 2001 году, когда Сан (Y. Sun), Сова (J. R. Sowa) и соавторы сообщили о высоких выходах в реакциях электронодефицитных арилхлоридов с фенилбороновой кислотой, катализируемых 5% Pd/C (5 мол.%) с использованием K_2CO_3 в качестве основания (Схема 1.12) [56]. Авторы обратили внимание на ключевую роль растворителя. В то время как Pd/C в обычной смеси спирт/вода давал главным образом продукты гомо-сочетания, использование полярного диметилацетамида (DMA) с небольшой добавкой воды (DMA/вода: 20:1) позволяло достичь превосходных результатов. Электронообогащенные арилхлориды также реагируют, хотя и с намного меньшими выходами. Для объяснения наблюдавшейся активности авторы ссылаются на синергетический анхимерный и электронный эффекты.

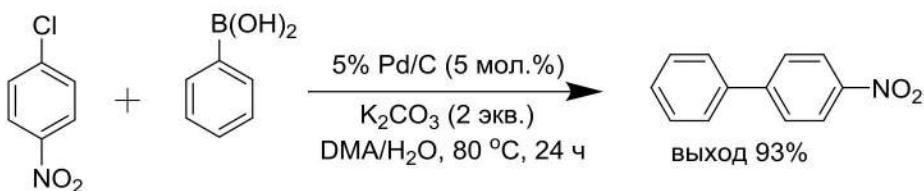


Схема 1.12. Реакция кросс-сочетания электронно-дефицитного арилхлорида с фенилбороновой кислотой.

Об аналогичной активации в водном высокополярном растворителе сообщил Кохлер (K. Köhler) и соавторы (Схема 1.13) [54]. Например, было показано, что хлорацетофенон мог вступать в реакцию с фенилбороновой кислотой с использованием низких загрузок катализатора Pd^{II}/C (0,25 мол.%) в смеси NMP и H_2O (10:3) с NaOH в качестве основания при $120\text{ }^\circ\text{C}$. Авторы отмечают важность высокой температуры, которая может способствовать растворению и переосаждению частиц Pd на подложку. Таким образом, наблюдаемая активность катализатора могла обеспечиваться растворенными частицами палладия.

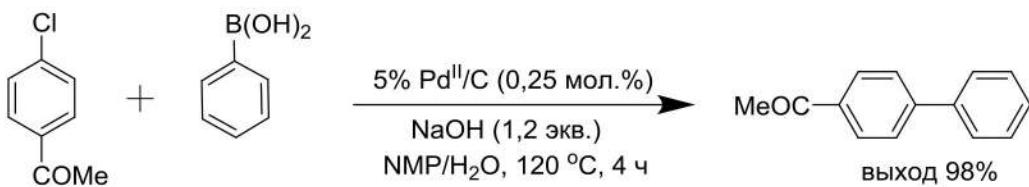


Схема 1.13. Реакция кросс-сочетания электронно-дефицитного арилхлорида с фенил бороновой кислотой.

Если с активированными (электронодефицитными) арилхлоридами удавалось получить высокие выходы, то арилхлориды с донорными заместителями оставались неактивными. В решении данной проблемы могло бы помочь использование добавок для увеличения каталитической активности Pd/C .

Так Лисен (M. Lysén) и Кёлер (K. Köhler) сообщили о значительном увеличении каталитической активности 5% Pd^{II}/C (0,2 мол.%) с помощью тетрабутиламмоний бромида (TBAB) при использовании NaOH (или KF для чувствительных к гидролизу субстратов) в качестве основания (Схема 1.14) [57]. Любопытно, что использование со-растворителей оказывало негативное влияние на выход. В таких каталитических системах авторы не смогли осуществить реакции не только с электронно-обогащенными арилхлоридами, но и с электронно-дефицитными. Несмотря на необходимость использования высоких температур ($100\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$), применение воды в качестве растворителя, осуществление реакции в атмосфере воздуха и использование только недорогих реагентов делает описанный метод весьма конкурентоспособным и, вероятно, наиболее эффективным из описанных до сих пор реакций Сузуки с арилхлоридами, катализируемых Pd/C . Авторы не описывают механизм данного превращения. Однако известно, что вода способствует осаждению палладия с образованием

коллоидных наночастиц. Кроме того, Ритц (M. T. Reetz) и соавт. сообщали о роли таких добавок как $R_4N^+X^-$ в стабилизации палладиевых коллоидов, которые являются катализически активными [58]. Данный механизм, возможно, имеет место и в условиях, описанных Лисеном (M. Lyse ) и К лером (K. Köhler) [57].

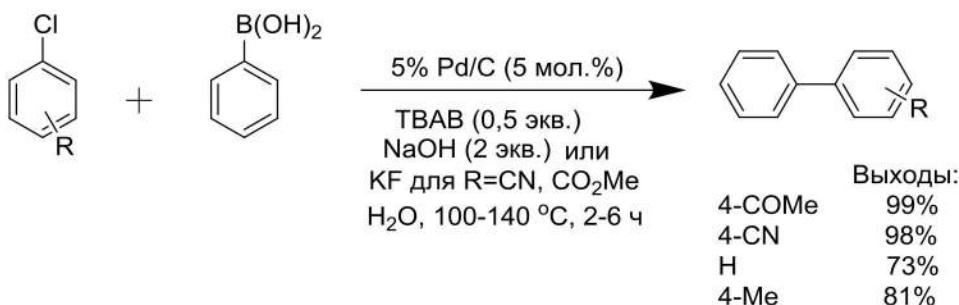


Схема 1.14. Эффективная реакция кросс-сочетания арилхлоридов с ТВАВ в качестве активатора.

Следует заметить, что важная роль воды в реакции Сузуки, катализируемой Pd/C, отмечалась во многих работах. Наиболее эффективными растворителями для таких реакций Сузуки являются смеси воды с различными полярными растворителями.

Стоит отметить, что механизм реакций кросс-сочетания и реакции Хека зависит от того, по какому пути, гетерогенному или гомогенному, идет реакция. В гетерогенном катализе реакция преимущественно идет на поверхности палладиевых частиц, то есть реакция происходит в порах углеродного материала, а не в растворе. Такой механизм позволил бы осуществить полное извлечение палладия. Но на практике часть металла из нанесенного катализатора может переходить в раствор и принимать участие в катализическом цикле в гомогенных условиях. Это явление называется личингом (leaching). Из-за личинга, даже используя нанесенные катализаторы, часто трудно определить в гомогенных или в гетерогенных условиях протекает реакция [59]. Степень вымывания металла в раствор может лежать в широких пределах от полного перехода всего катализатора в раствор до вымывания металла лишь в количестве миллионных долей, и зависит от целого ряда факторов, среди которых температура, используемые реагенты, растворитель и природа подложки [60].

Нельзя исключать возможность того, что в реальных реакционных смесях катализ будет происходить с участием растворенных комплексов металла и нерастворимых частиц металла, и оба вида катализаторов будут давать свой вклад в образования продукта (Рисунок 1.1). Такие системы можно обозначить как коктейлеподобные смеси катализаторов. На данный момент активно разрабатываются и используются как «чистые» гомогенные и гетерогенные катализитические системы, так и коктейлеподобные смеси катализаторов [61,62].

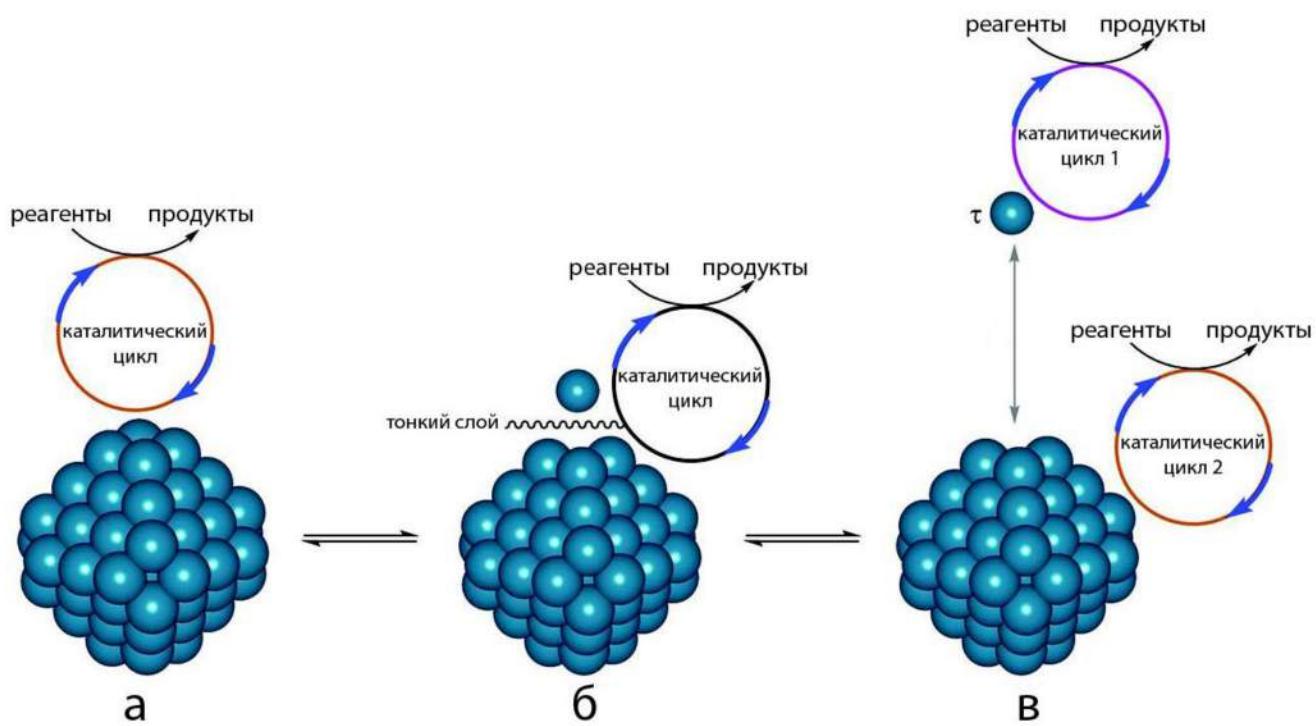


Рисунок 1.1. Возможные каталитические системы с гетерогенными частицами Pd в качестве предшественника катализатора: (а) каталитическая реакция на поверхности; (б) бифункциональный катализатор; (в) два различных каталитических цикла с участием молекулярного комплекса в растворе и на поверхности нерастворимой частицы.

С одной стороны, переход катализатора в гомогенное состояние может позволить достичь активности, сравнимой с гомогенными системами, с другой стороны вымывание катализатора, как правило, приводит к загрязнению продуктов синтеза примесями металла. Еще одной особенностью использования нанесенных катализаторов является возможность возврата металла обратно на подложку после участия в каталитическом цикле (так называемый эффект бумеранга). Это явление может способствовать возможности повторного использования катализатора, но полностью исключить загрязнение продукта вряд ли позволит.

Исключить вымывание можно было бы отказавшись от использования растворителя, что также является благоприятным фактором с экологической точки зрения. Существует множество работ, описывающих синтезы без использования растворителя [16], в том числе реакции кросс-сочетания, проводимые без растворителя в присутствии катализаторов, нанесенных на оксиды алюминия и кремния [17-23]. Следование принципам «зеленой химии» является основным аргументом при проведении реакций в отсутствии растворителя [63]. При этом большинство описанных в литературе реакций без участия растворителя происходит в присутствии жидких реагентов или в расплаве одного из реагентов или продуктов [64,65]. В связи с этим особый интерес представляет проведение реакций в действительно твердофазных условиях, когда какие-либо жидкие компоненты отсутствуют. Детальных исследований таких реакций в

условиях катализа наночастицами металла нанесенных на углеродные материалы ранее не проводилось.

1.1.2. Реакция Хека, катализируемая Pd, нанесенным на углеродные материалы

В конце 1960-х годов Хек открыл, что трансметаллирование ртутьорганических соединений позволяет использовать арилпалладиевые соли в качестве субстратов в ряде реакций с олефинами [66-73]. Несколько лет спустя, Хек (R. F. Heck) и Нолли (J. P. Nolley) [73] и Мизороки (T. Mizoroki) с сотрудниками [74] независимо обнаружили, что органические галогениды могут вступать в реакции с олефинами в присутствии каталитических количеств палладия и основания (Схема 1.15). Это универсальное превращение, известное как реакция Хека (или реакция Мизороки-Хека), стала использоваться для синтеза фармацевтических препаратов [75], природных соединений [76-78] и других промышленных применений [9, 79].

Множество статей и обзоров было посвящено реакции Хека [80-82]. Подробно изучены различные особенности механизма [83], а также асимметрический [84, 85] и внутримолекулярный [86, 87] варианты данного превращения. Также как и в случае реакции Сузуки, механизм реакции Хека рассматривается относительно цикла превращений палладиевого катализатора. На первой стадии окислительного присоединения палладий внедряется по связи арил-бром, после чего палладий образует π -комплекс с алкеном. На следующей стадии алкен внедряется по связи палладий-углерод. Далее следует поворот вокруг связи углерод-углерод с переходом в *транс*-изомер, после чего происходит β -гидридное элиминирование с образованием нового π -комплекса палладий-алкен. На следующей стадии этот комплекс разрушается. Исходное соединение палладия (0) регенерируется на последней стадии процесса в результате восстановительного элиминирования с участием основания (Схема 1.15).

Изначально только арил- и алкенилийодиды и бромиды рассматривались как подходящие субстраты для реакции Хека, однако в последствии список субстратов пополнили трифлаты, карбонилы, сульфонилхлориды и др. [88, 89]. Арилбромиды и йодиды являются наиболее распространенными субстратами для крупнотоннажного применения реакции Хека для синтеза медицинских препаратов, хотя существуют примеры применения и арилхлоридов.

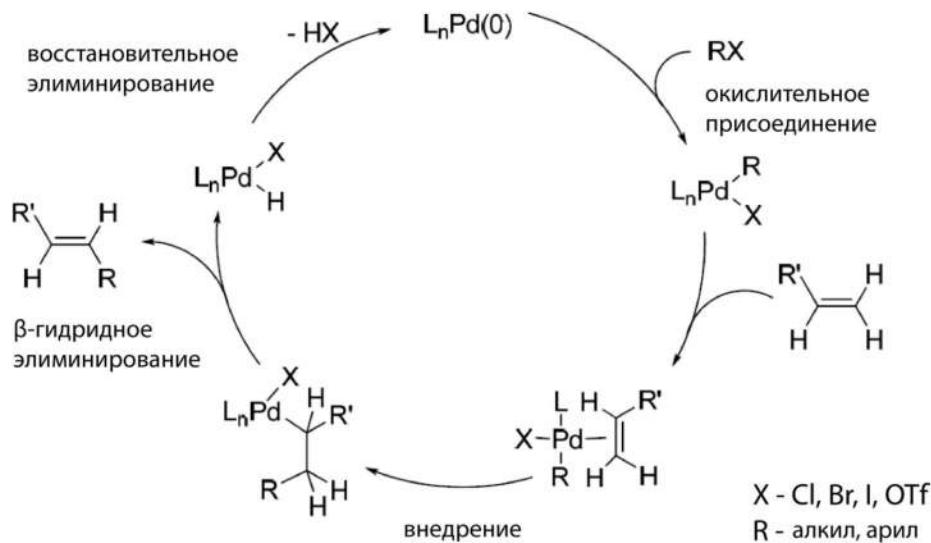


Схема 1.15 Механизм реакции Хека.

Еще в 1972 году Хек (R. F. Heck) проводил реакции винилированных производных с арилгалогенидами в присутствии Pd/C, хотя выходы были хуже, чем полученные с гомогенными палладиевыми катализаторами [73]. Другим ранним примером реакции Хека, катализируемой Pd/C, была реакция арилгалогенидов с н-бутил виниловым эфиром, проведенная Холбергом (A. J. Hallberg) и соавт. [90]. Несмотря на то, что наблюдалась низкая регио- и стереоселективность, использование электронно-дефицитных арилгалогенидов и/или добавление трифенилfosфина позволяло улучшить селективность и получать преимущественно соответствующий β-изомер.

Значительное количество публикаций, посвященных использованию Pd/C в реакции Хека, стало появляться только с 2000-х годов [29]. Значительной вехой в исследовании реакции Хека в присутствии Pd/C стала работа Араи (M. J. Arai) и соавт., в которой было приведено объяснение механизма катализируемой Pd/C реакции Хека и проведена ее оптимизация [91-94]. Реакция йодбензола с метилакрилатом в присутствии Pd/C, триэтиламина и карбоната натрия при 160 °C приводила к получению (E)-метилциннамата с высоким выходом (Схема 1.16). После реакции катализатор легко отделялся от реакционной смеси и мог повторно использоваться. Предположительно, триэтиламин восстанавливал Pd^{II} до Pd⁰, в то время как карбонат нейтрализовал кислоту, образующуюся в ходе реакции. Так как триэтиламин растворяет палладий, нанесенный на твердую подложку, использование триэтиламина в

сочетании с карбонатом натрия в качестве основания является оптимальным и для обеспечения высокой скорости реакции, и для восстановления палладия. Йодбензол также ответственен за вымывание палладия через образование продукта окислительного присоединения PhPdI. Таким образом, реакция, вероятно, проходит в условиях вымывания палладия с подложки. Коллоид палладия, образующийся при частичной агрегации растворенного палладия, повторно растворяется, продолжая принимать участие в каталитическом цикле. Следует отметить, что коллоидный палладий был выделен с помощью фильтрации реакционной смеси даже в случае гомогенного палладиевого катализатора. Выделенный коллоидный палладий также был использован как катализатор в повторной реакции Хека, хотя активность в этом случае была значительно ниже. Использование Pd/C вместо гомогенного палладиевого катализатора имело ряд преимуществ, например высокую стабильность катализатора при высоких температурах (160°C). Однако использование бромбензола или хлорбензола в данных условиях реакции имело негативный результат и приводило исключительно к образованию продуктов дегалогенирования.

На данный момент существует несколько примеров использования Pd/C в качестве катализатора реакции Хека для получения продуктов тонкого органического синтеза в полупромышленных масштабах.

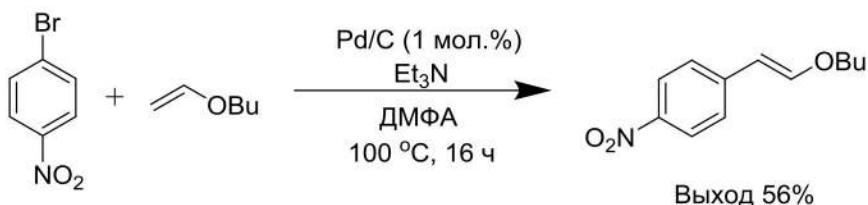


Схема 1.16. Реакция Хека, катализируемая палладием на угле.

Исследователи компании Johnson&Johnson описали промышленное приготовление интермедиата в синтезе рилпивирина, мощного ненуклеозидного ингибитора обратной транскриптазы, в рамках программы борьбы с ВИЧ. Были проведены исследования по оптимизации реакции Хека с целью разработки надежного процесса, который мог бы стать частью коммерческого производства рилпивирина [25] (Схема 1.17).

Так как использование гомогенных катализаторов приводит к высокому содержанию остаточного Pd (6600 мд в данном процессе), был апробирован Pd/C в качестве гетерогенного катализатора в комбинации с фосфиновыми лагандами ($\text{P}(o\text{-толил})_3$, $\text{P}(t\text{-Bu})_3\cdot\text{HBF}_4$). При этом были получены аналогичные конверсии, что и для гомогенных катализаторов (Pd_2dba_3 и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) в той же системе. Реакция была проведена в опытной установке на 150 кг с применением 10% Pd/C (2,5 мол. %), $\text{P}(o\text{-толил})_3$ (5 мол. %), $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ (1 экв.), и NaOAc в N,N -

диметилацетамиде (DMA) при 140 °C. В данных условиях содержание Pd в продукте реакции Хека колебалось от 96 до 1196 мд.

При испытании йодида, как альтернативы соответствующему бромиду, реакция хорошо протекала без фосфиновых лигандов и аммониевых солей, а побочных продуктов дегалогенирования и двойного присоединения по Хеку образовывалось менее 1%. При этом для полного протекания реакции было достаточно 0,1 мол.% катализатора, но для экспериментальной установки было использовано 0,5 мол.% для обеспечения надежности процесса. Так как реакция с йодидом была сильно экзотермической, выделение тепла регулировалось с помощью контроля добавления раствора йодида и акрилонитрила в N,N-диметилацетамиде к суспензии Pd/C и NaOAc в DMA при 140 °C. После завершения реакции реакционную смесь пропускали через Дикалит для удаления катализатора, содержание Pd в фильтрате составляло 500 мд, а после дополнительной отчистки активированным углем снижалось до 20 мд.

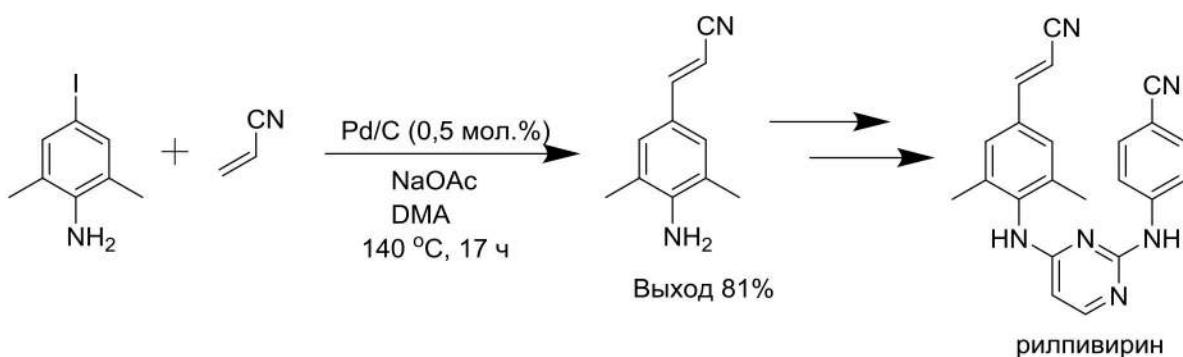


Схема 1.17. Схема получения рилпивирина с использованием реакции Хека на первой стадии.

Хотя и броманилин, и йоданилин одинаково проявили себя в реакции Хека, для коммерческого синтеза был выбран йоданилин, так как это позволяло снизить общую стоимость процесса. Несмотря на то, что йодид более дорогой, чем соответствующий бромид, йодид требовал меньшей загрузки палладиевого катализатора и хорошо вступал в реакцию в отсутствии фосфинового лиганда или аммониевой соли. К тому же, более низкие загрузки катализатора с йоданилином приводили к более низкому и более воспроизводимому уровню остаточного палладия. Таким образом, была показана возможность осуществления реакции йоданилина с акрилонитрилом с загрузкой 250 килограммов с выходом продукта в 81% и с остаточным палладием < 5 мд.

Pd/C был использован в качестве катализатора в пилотной установке по производству солнцезащитного средства, разработанной в институте IMI в Израиле [7, 9]. Продукт получают по реакции *n*-броманизола с 2-этилгексил акрилатом с образованием 2-этилгексил-*n*-метоксициннамата (Схема 1.18). Недостатками метода являются относительно низкая

активность катализатора по сравнению с гомогенными катализаторами и необходимость проведения реакции при высокой температуре 190 °C. Также из-за высокой температуры реакции образуется некоторое количество продукта диарилирования, главным образом 3,3'-изомер в количестве до 4%. По-видимому, в ходе реакции растворяется некоторое количество палладия, но после завершения реакции весь палладий осаждается, что позволяет легко отделять катализатор. Реакционная смесь может содержать до 15% воды, которая способствует ускорению реакции. Пилотная установка рассчитана на загрузку в несколько тонн, и обеспечивает выход в 75-92%.

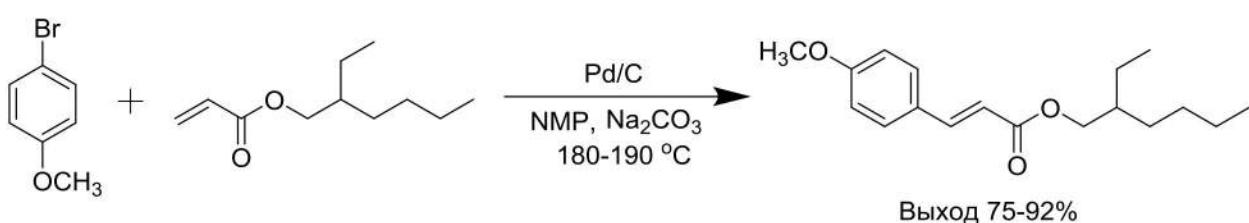


Схема 1.18. Получение солнцезащитного средства по реакции Хека с использованием Pd/C в качестве катализатора.

1.1.3. Новое поколение катализаторов, нанесенных на графен и углеродные нанотрубки

В ряде недавних работ описывается высокая катализическая активность и селективность палладиевых катализаторов, нанесенных на графен, в реакциях Сузуки. Нишина (Y. Nishina) и соавт. сравнивали влияние на катализическую активность графена, полученного расслоением графита, и оксида графита в реакции Сузуки [95]. Оказалось, что активность катализаторов, нанесенных на оксид графена, ниже, чем катализаторов, нанесенных на графен, полученный расслоением графита. Хотя при этом было установлено, что реакция с палладиевым катализатором, нанесенным на графен, полученный расслоением, идет по гомогенному пути.

Следует отметить, что катализаторы, нанесенные непосредственно на графен (полученный расслоением графита или методом CVD), почти не исследовались по причине низкой стабильности самого графена и, как следствие, большой сложности работы с ним. В то же время большое количество работ посвящено нанесению металлов на оксид графита и использованию таких систем в катализе. Это связано с меньшими трудностями в получении оксида графита, а также с более надежным прикреплением металлических частиц к углеродной поверхности, покрытой большим количеством кислородных групп. Следует отметить, что некоторые авторы [96] сообщают о том, что прикрепление металла к углеродной подложке через кислородные функциональные группы может приводить к снижению активности и селективности катализатора. Точная природа данного явления неизвестна.

Решением проблемы функциональных групп и труднодоступности графена может быть использование восстановленного оксида графита. Восстановление оксида графита является распространённым способом уменьшения количества кислородных групп на углеродной поверхности с получением материала наиболее близкого по свойствам к графену. Такой материал может использоваться для различных применений, в том числе в качестве подложки для катализаторов. Несмотря на то, что восстановленный оксид графита (r-GO) сильно уступает по свойствам графену (на несколько порядков меньшая электрическая проводимость и т.д.), r-GO гораздо легче получить в больших количествах. Поэтому можно утверждать, что критическое влияние на активность каталитических систем с использование r-GO в качестве носителя катализатора будет иметь способ приготовления подложки. Графены, полученные разными методами, не являются полностью идентичными материалами из-за различий в количестве и типах дефектов, структуре, а также в «химии» поверхности. До сих пор ясно не установлена связь каталитической активности нанесенных на углеродные материалы катализаторов и отдельных химических и структурных особенностей графена и его производных.

Графен и его производные имеют большие перспективы в катализе, что наглядно продемонстрировано в ряде работ. Шерман (G. M. Scheuermann) и соавторы исследовали влияние способа восстановления оксида графита и приготовления катализатора, а также влияние функционализации и морфологии на каталитическую активность в реакциях Сузуки (Схема 1.19) [97]. В качестве подложек были использованы как оксид графита, так и химически полученный «графен» (т.е. r-GO). Авторы показали, что в отличие от обычного катализатора Pd/C, катализаторы на основе графена и оксида графита имеют большую активность. Так, TOF катализаторов на основе графена может превышать 39000 ч⁻¹ в сочетании с очень низким вымыванием палладия (< 1 мд). Самую высокую активность показал палладий, нанесенный на оксид графита (Pd²⁺/GO) и Pd⁰ на графене, восстановленном H₂, более низкую активность показал Pd⁰ на оксиде графита после прокаливания при 500-600 °C, и самую низкую активность показал Pd⁰ на графене восстановленном гидразином. В случае Pd²⁺/GO эксперимент с повторным использованием показал быстрое снижение конверсии со 100% в первом эксперименте до 19% в четвертом. Повторное использование палладия на графене также приводило к быстрой потере активности, что, вероятно, являлось результатом не вымывания, а агломерации палладия.

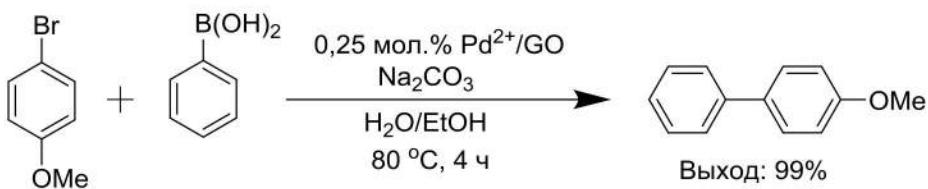


Схема 1.19. Реакция Сузуки, катализируемая палладием на оксиде графита.

Гаптон (B. F. Gupton) и соавт. разработали высокоэффективный метод нанесения наночастиц палладия на графен с помощью восстановления гидразином в условиях микроволнового облучения водного раствора соли палладия и диспергированного оксида графита [227]. Полученный катализатор показал высокую катализическую активность в реакциях Хека и Сузуки без добавления лигандов. При проведении реакции Сузуки в условиях СВЧ-облучения частота оборотов реакции составила 108000 ч^{-1} . Авторы отмечают легкость отделения катализатора от реакционной смеси, а также возможность его повторного использования без потери активности и более высокую эффективность по сравнению с коммерчески доступными катализаторами Pd/C. Высокую активность наночастиц палладия, нанесенных на графен, авторы связывают с высокой однородностью распределения каталитических частиц на графеновых листах и их маленьким размером (7-9 нм). По мнению авторов это является следствием эффективности предложенного ими метода восстановления г-СО до графена в условиях микроволнового облучения.

Множество публикаций посвящено применению металлических катализаторов, нанесенных на углеродные нанотрубки, в реакциях кросс-сочетания. Корма (A. Corma) и соавт. сообщили об успешном применении наночастиц палладия, нанесенных на одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) [98]. Авторы сравнили катализическую активность обычного катализатора Pd/C и полученного нанесением на SWCNT частиц палладия в реакциях Хека и Сузуки. Нанесение металла на подложку осуществлялось с помощью спонтанного восстановления ацетата палладия, при этом размер полученных наночастиц палладия составил 2-10 нм. Авторы установили, что активность палладия, нанесенного на углеродные нанотрубки, превосходит активность палладия, нанесенного на активированный уголь, в реакциях кросс-сочетания. Это является результатом существенного влияния размера частиц палладия на их катализическую активность в реакциях образования C-C связи по сравнению с другими типами реакций, менее зависимых от размера частиц. Например, Pd/C показал большую активность в реакциях окисления коричного спирта и восстановления коричного альдегида.

Вай (C. M. Wai) и соавт. сообщили о создании эффективного катализатора на основе палладиевых наночастиц (PdNPs), нанесенных на многослойные углеродные нанотрубки MWCNT. Данный катализатор был получен в сверхкритическом CO₂ путем восстановления гексафторацетилацетоната палладия (II) водородом в присутствии MWCNT [99]. Исследование

полученного материала показало наличие ноль-валентного палладия и содержание металла 3%. PdNPs/MWCNT показал высокую эффективность в качестве катализатора в реакции Сузуки между фенилбороновой кислотой и 1-йод-4-нитробензолом. Нитробифенил был получен с выходом 94% через 30 мин при 65 °C (Схема 1.20). TOF данной реакции составил 709 ч⁻¹, что превосходит частоту оборотов реакции с коммерчески доступным катализатором Pd/C (30 ч⁻¹).

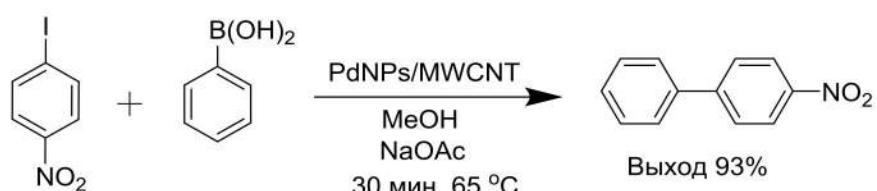


Схема 1.20. Реакция Сузуки, катализируемая палладиевыми наночастицами на многослойных углеродных нанотрубках.

Авторы апробировали различные арилгалогениды в реакциях с бороновыми кислотами. Заместители в арилгалогенидах оказывали значительное влияние на кинетику реакции. Арилгалогениды с электронно-акцепторными группами реагировали быстрее, чем с электронно-донорными заместителями. Активность катализатора PdNPs/MWCNT оставалась постоянной в течение шести повторных использований.

Xe (J. He) и соавт. сообщили о нанесении PdNPs на микрочастицы, состоящие из скоплений углеродных нанотрубок [100]. Поверхность частиц углеродных нанотрубок была функционализирована обработкой в ультразвуке в присутствии додецилсульфата натрия. Осаждение наночастиц палладия на модифицированные углеродные нанотрубки проводилось путем восстановления Na₂PdCl₄ в этиленгликоле. Исследование полученного материала на просвечивающем электронном микроскопе (TEM) показало, что средний диаметр частиц палладия составлял 2-5 нм. Полученный материал показал высокую катализическую эффективность в реакции *n*-йодацетофенона с фенилбороновой кислотой (Схема 1.21). После реакции катализатор можно было выделить с помощью обычной фильтрации благодаря большому размеру частиц материала. После отделения катализитические частицы еще пять раз участвовали в реакции без потери активности. После пяти циклов наблюдалась высокая дисперсность наночастиц палладия на углеродных нанотрубках.

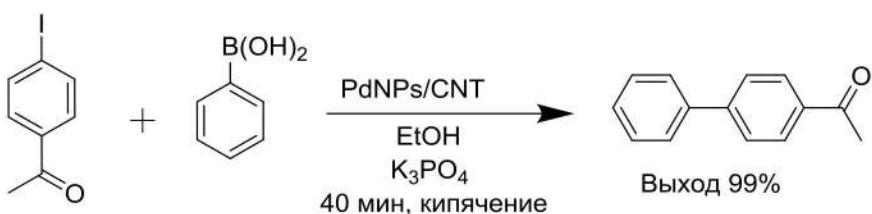


Схема 1.21. Реакция Сузуки, катализируемая микрочастицами CNT, на которые нанесены наночастицы палладия.

Еще один катализатор на основе углеродных нанотрубках для реакции Сузуки был описан Салливаном (J. A. Sullivan) и соавт. [101]. Были впервые приготовлены стабилизированные 4-диметиламинопиридином (DMAP) PdNPs путем восстановления Na_2PdCl_4 боргидридом натрия. Затем композит DMAP-PdNPs/MWCNT был получен обработкой ультразвуком стабилизированных DMAP-PdNPs вместе с тиол-модифицированными MWCNT.

Используя аналогичную процедуру, был получен еще один композит с MWCNT путем добавления комплекса $\text{Pd}(\text{DMAP})_4(\text{OH})_2$ к тиол-функционализированным MWCNT. Каталитическая активность обоих материалов была исследована на примере реакции 4-йодбензойной кислоты с фенилбороновой кислотой. Было показано, что композит DMAP-PdNPs/MWCNT проявляет превосходную активность, а также может быть использован повторно пять раз, в то время как второй катализатор терял активность уже после первого использования (выход падал со 100% до 20% при повторном использовании).

Чергуи (S.M. Chergui) и др. использовали в реакции Сузуки палладиевые наночастицы на функционализированных углеродных нанотрубках [102]. Функционализация углеродных нанотрубок заключалась в прикреплении к ним полимерных цепей с карбоксильной группой, которые способствовали прикреплению наночастиц палладия. Исследование методом TEM показало, что средний диаметр наночастиц палладия составлял $3 \pm 0,5$ нм, сами наночастицы были однородно распределены по поверхности углеродных нанотрубок. Активность полученного катализатора оценивалась на примере реакции бромбензола и фенилбороновой кислоты (K_2CO_3 , ДМФА, 100 °C). После 2 часов реакции конверсия составила 77%. Катализатор был протестирован на возможность повторного использования. Было обнаружено, что конверсия постепенно снижается, достигая 69% на пятом цикле.

Лин (Y.H. Lin) и др. сообщили об использовании композита PdNPs/CNT в реакциях кросс-сочетания с арилбромидами [103]. Катализатор был приготовлен путем осаждения $\text{Pd}(\text{dba})_2$ на очищенные многослойные углеродные нанотрубки с последующей активацией в восстановительной атмосфере. Реакция 4-бромацетофенона с фенилбороновой кислотой проводилась в присутствии 0,3 мол.% катализатора в смеси этанола и воды при кипячении, в качестве основания использовался Na_2CO_3 . За три часа была достигнута конверсия 97%. Исследуемый материал катализировал реакции различных замещенных арилбромидов с бороновыми кислотами. При четырехкратном повторном использовании снижения каталитической активности не наблюдалось.

Соколов (V. I. Sokolov) и соавт. использовали в реакции Сузуки и Хека в качестве катализатора PdNPs, нанесенные на углеродные нанотрубки из раствора Pd_2dba_3 [241]. Авторы показали, что полученный этим методом катализатор обеспечивает выход 98-100% для реакции Сузуки всего после 5-10 минут кипячения водной суспензии реагентов (Схема 1.22). Данный

катализатор сохранял высокую катализическую активность после 5 повторных использований. Также описанный катализатор показал высокую катализическую активность в реакциях Хека, Соногаширы и в реакции гидрирования.

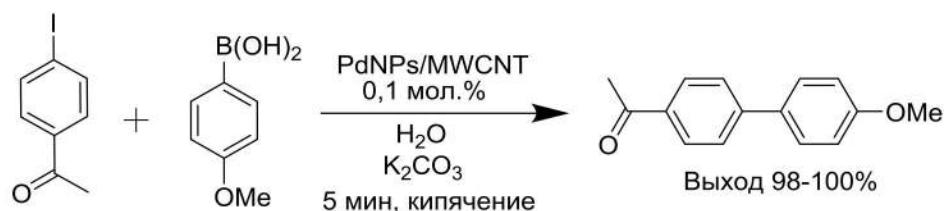


Схема 1.22. Реакция Сузуки, катализируемая наночастицами палладия на углеродных нанотрубках.

Катализатор, полученный обработкой одностенных углеродных нанотрубок с PdCl_2 в ультразвуке, был использован в реакции фенилбороновой кислоты и йодбензола [104]. Реакция проводилась в этаноле при 50°C в присутствии 5 мас.% катализатора с использованием K_3PO_4 в качестве основания, количественный выход достигался через 1 час после начала реакции. Авторы сравнили активность катализатора с коммерческим Pd/C , который в тех же условиях обеспечил выход лишь 55%.

В исследовании Вай (C.M. Wai) и соавт. PdNPs/MWCNT был использован в реакции йодбензола со стиролом [105]. Поверхность многослойных углеродных нанотрубок была функционализирована бис(2-гексилэтил)сульфосукцинатом натрия, затем на нее были осаждены наночастицы палладия, при этом размер наночастиц варьировался в диапазоне от 2 до 10 нм. Единственным продуктом реакции был *транс*-стильбен с выходом 94% после 3 часов нагревания в растворе N-метил-2-пирролидона при температуре 120°C в присутствии триэтиламина. Затем продукт реакции Хека был восстановлен водородом при комнатной температуре в метаноле за 10 минут с выходом 99% с использованием того же катализатора (Схема 1.23).



Схема 1.23. PdNPs/MWCNT как катализатор в реакции Хека и гидрирования.

Активность катализатора на нанотрубках сравнили с коммерчески доступным Pd/C в реакции Хека йодбензола со стиролом. После 24 часов при использовании катализатора Pd/C удалось достичь выхода только в 53%, что авторы объясняют широким распределением каталитических частиц по размеру в коммерческом катализаторе.

Тагматаркис (N. Tagmatarchis) и др. использовали катализатор, нанесенный на углеродные нанотрубки, покрытые додецилсульфатом, в реакции Хека [106]. Реакция 4-йоданизола и стирола дала смесь *цис*- и *транс*-продуктов с выходом 65% за 2 часа (Схема 1.24). Авторы сообщили, что в реакции, катализируемой обычным Pd/C, продукт сочетания был зарегистрирован только спустя 24 часа. Исследуемый катализатор на MWCNT был выделен из реакционной смеси простым фильтрованием и повторно использован 4 раза.

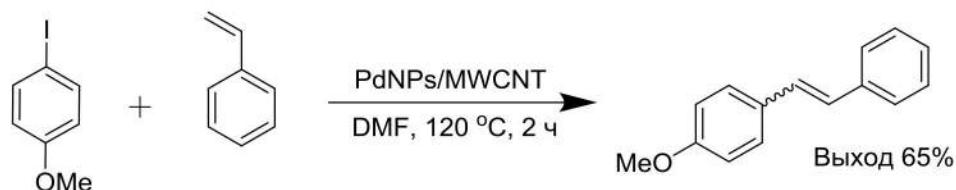


Схема 1.24. Реакция Хека, катализируемая PdNPs/MWCNT.

Ли (S. Lee) и др. недавно исследовали катализитическую активность Pd/CNT на примере реакции арильйодидов и бромидов с различными олефинами [107]. Окисленные многостенные углеродные нанотрубки были модифицированы тиольными группами с помощью перемешивания CNT и NaSH в ТГФ. Были приготовлены две катализитические системы прикреплением $\text{Pd}(\text{dba})_2$ и Pd_2dba_3 к тиолированным нанотрубкам. Активность полученных катализаторов была апробирована в реакции 4-йодтолуола с н-бутилакрилатом. Реакционная смесь нагревалась при 50 °C в течение 12 часов в присутствии K_3PO_4 . В указанных условиях оба катализатора показали одинаковую эффективность (Схема 1.25). Данные катализаторы также были использованы в реакциях с арилбромидами, но в этом случае удавалось достичь меньших выходов.

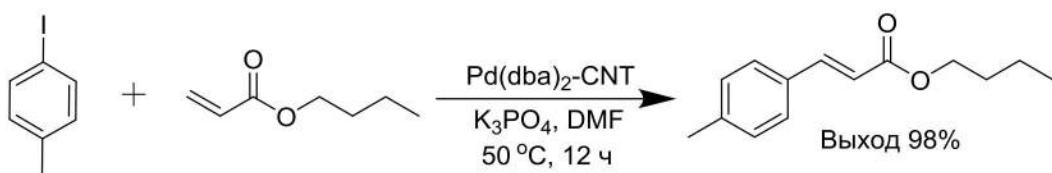


Схема 1.25. Реакция Хека, катализируемая Pd/CNT.

Этой же группой исследователей был изучен эффект длины функциональных групп, связывающих PdNPs с нанотрубками [108]. Было приготовлено три композита на основе углеродных нанотрубок, модифицированных функциональными группами различной длины. В качестве модифицирующих реагентов были использованы NaSH, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_3$. После модификации на нанотрубки был осажден $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ при перемешивании в ТГФ. Все три системы были апробированы в реакции Хека, однако было обнаружено, что с увеличением длины функциональной группы активность катализатора падает. Данный результат объясняется более высоким содержанием неактивного окисленного палладия в нанотрубках,

функционализированных группами, содержащими длинные углеродные цепочки. Композит с нанотрубками, функционализированными NaSH, показал самую высокую активность благодаря более высокому содержанию металлического палладия.

Урриолабейтия (E. P. Urriolabeitia) и др. сообщили о синтезе композита PdNPs/MWCNT и применении его в качестве катализатора в реакции Хека и реакции гидрирования [109]. Катализаторы были приготовлены с помощью кипячения или микроволнового облучения MWCNT в толуоле в присутствии различных по массе навесок $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$. Каталитическая активность полученного композита была исследована в реакции йодбензола и метилакрилата, которая проводилась в ацетонитриле при 140°C в присутствии NEt_3 (Схема 1.26). В данных условиях количественный выход продукта был получен в течение 15 минут при загрузке катализатора в 0,1 мол.%. Для определения числа оборотов катализатора был проведен эксперимент с загрузкой катализатора 0,005 мол.%, при этом TON составило 20000, а TOF составила 80000 ч^{-1} . Было установлено, что вымывание палладия из катализатора было ниже предела обнаружения. При проверке возможности повторного использования катализатора количественный выход продукта был получен четыре раза.

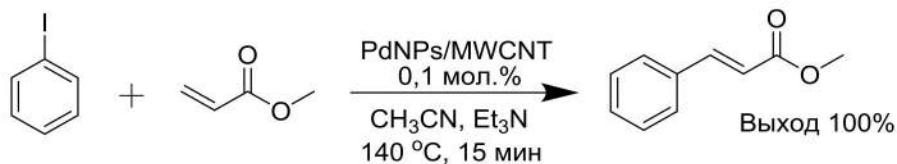


Схема 1.26. Реакция Хека, катализируемая PdNPs/MWCNT.

Этот же катализатор был использован в реакции Сузуки между фенилбороновой кислотой и йодбензolem. Бифенил был получен с выходом 100% за 15 минут при микроволновом облучении (80°C) и загрузке катализатора 0,1 мол.%.

Набид (M. R. Nabid) и др. для получения эффективного катализатора использовали углеродные нанотрубки, поверхность которых предварительно была покрыта полиамидоаминными (РАМАМ) дендримерами [110]. Затем на модифицированные нанотрубки были нанесены наночастицы палладия, при этом размер полученных наночастиц варьировался в диапазоне от 1,8-2,8 нм. При загрузке катализатора в 0,3 мол.% в реакции йодбензола со стиролом при 100°C за 2,5 часа продукт был получен с выходом 95%. Стоит отметить, что полученный катализатор был эффективен не только в реакции с арильйодидами, но и с арилбромидами и хлоридами. Катализатор обладал высокой стабильностью и был повторно использован шесть раз без потери каталитической активности. TON составляло 1948 и сохранялось на протяжении всего эксперимента по рециклирую катализатора.

Таким образом, нанесенные на углеродные материалы металлические катализаторы активно используются в реакциях кросс-сочетания. Несмотря на меньшую активность таких

катализаторов по сравнению с гомогенными каталитическими системами, они остаются чрезвычайно привлекательными для промышленных процессов в связи с легкостью отделения катализатора от реакционной смеси и возможностью их повторного использования. На сегодняшний день уже существует ряд полупромышленных установок по синтезу лекарственных препаратов и косметических средств с использованием палладия, нанесенного на углеродные материалы. Существенной проблемой нанесенных катализаторов является вымывание металла в раствор, которое приводит к загрязнению продукта и уменьшению эффективности катализатора при повторном использовании. Вероятным решением этих проблем мог бы стать твердофазный синтез без использования растворителя и жидких реагентов.

1.2. Микроволновое излучение в органическом синтезе в присутствии углеродных материалов

Микроволновым или сверхвысокочастотным (СВЧ) называют электромагнитное излучение с длинной волны от 1 мм до 1 м (частотой в диапазоне от 0,3 до 300 ГГц). Большая часть микроволнового спектра используется в различных средствах связи и радиолокационных системах и только узкий диапазон от 900 МГц до 2,45 ГГц разрешено использовать в бытовых, промышленных и исследовательских микроволновых печах. Большинство бытовых микроволновых печей работают на частоте 2,45 ГГц и с максимальной выходной мощностью до 1500 Вт [111].

Последние годы все больше предпочтения отдается микроволновому нагреву в органической и неорганической химии в связи со значительным уменьшением времени реакций, увеличением выходов и чистоты продуктов [112].

На данный момент в литературе существует около 36000 публикаций на тему применения микроволнового излучения в химии. При этом значительная часть публикаций посвящена получению различных наночастиц и наноструктур с использованием микроволнового излучения, и только примерно 3000 работ посвящено применению СВЧ-излучения в органическом синтезе.

Использование микроволнового излучения в получении металлических наночастиц и углеродных наноструктур рассмотрено в разделе 1.3. В настоящем разделе будут кратко рассмотрены вопросы применения микроволнового облучения в органическом синтезе и в реакциях кросс-сочетания в частности.

1.2.1 Механизмы нагрева веществ при облучении микроволновым излучением

Условно все материалы можно разделить на три категории по способу их взаимодействия с микроволновым излучением: 1) материалы, которые отражают СВЧ-

излучение, например, объемные металлические предметы; 2) материалы, прозрачные для СВЧ-излучения, такие как кварц, некоторые стекла, керамика, тефлон; и 3) материалы, абсорбирующие микроволновое излучение, которые являются наиболее важным классом материалов для микроволнового синтеза, они поглощают микроволновую энергию и быстро нагреваются. Многие неорганические материалы активно поглощают СВЧ-излучение. Большинство углеродных материалов эффективно поглощают микроволновое излучение в порошкообразной форме. Однако, чем меньше размер частиц углеродного материала, тем сильнее он нагревается при микроволновом облучении [113]. Наиболее эффективно СВЧ-излучение поглощает аморфный углерод, нагреваясь до 1250 °С за 1 минуту в бытовой микроволновой печи при мощности 1 кВт [114].

Взаимодействие диэлектрических материалов с микроволновым излучением приводит к так называемому диэлектрическому нагреву [115]. Электрические диполи, присутствующие в таких материалах, реагируют на приложенное электрическое поле СВЧ-излучения. Ключевое значение для микроволнового нагрева в таких системах играет динамика переориентации диполей в приложенном переменном поле.

Отдельным вопросом является механизм поглощения микроволнового излучения наночастицами металлов, который может значительно отличаться от механизма нагрева в СВЧ-печи более крупных тел. На данный момент в литературе описаны три механизма поглощения СВЧ-излучения металлическими наночастицами в зависимости от среды, частоты и размера частиц [116].

В случае магнитных частиц может быть реализован магнитный механизм нагрева [117]. Магнитные моменты нанокластеров могут взаимодействовать с внешним переменным магнитным полем, что приводит к нагреву. При этом могут осуществляться два механизма. Первый механизм, броуновский или вязкий нагрев, предполагает, что магнитные частицы врачаются под влиянием меняющегося внешнего магнитного поля [118]. В результате вязкого трения между частицами и подложкой или растворителем происходит нагрев. Другой механизм – релаксация Нила, которая происходит в средах, где магнитный момент частиц перестраивается без вращения частицы [119,120]. Оба механизма приводят к нагреву, но преобладает наиболее быстрый механизм релаксации [118].

Еще один механизм нагрева наночастиц при микроволновом облучении, который может иметь место в растворе, называется электрофорезным нагревом [116]. Для стабилизации наночастиц в растворах и предотвращения их слипания используют лиганда и поверхностно-активные соединения. В таких системах частица и покрывающая ее стабилизирующая оболочка имеют разные заряды. Во внешнем электрическом поле заряженные частицы начинают мигрировать к комплементарному заряду. В переменном электрическом поле, заряженные

частицы будут следовать переменному электрическому полю. Нагрев при этом является результатом электрофорезного движения.

Во множестве статей нагрев металлических наночастиц объясняется с помощью джоулевого нагрева или индуктивного механизма [121, 122]. Согласно этому механизму нагрев является результатом резистивных потерь при возникновении поверхностных токов при микроволновом облучении. Однако слишком маленькая поверхность наночастиц ослабляет такие токи. Расчеты Хансона (G. W. Hanson) [123] и Сассароли (E. Sassaroli) [124] показали, что прямой индуктивный нагрев слишком мал в случае наночастиц, чтобы объяснить их нагрев даже с учетом неровной поверхности. Поэтому реализация «чистого» джоулевого или индукционного нагрева маловероятна.

Согласно последним экспериментальным и теоретическим данным металлические частицы с диаметром более 10 нм не нагреваются в той мере, в какой нагрев может быть зарегистрирован [125]. Два механизма могут объяснить нагрев частиц с диаметром меньше 10 нм. Электрофорезный механизм может реализовываться в случае нагрева наночастиц с диаметром менее 10 нм, магнитный механизм может иметь место в случае магнитных частиц с диаметром менее 2,5 нм [116].

1.2.2. Использование микроволнового излучения в органической химии

Применение микроволнового излучения в химии является относительно молодым методом. Первые работы в области применения микроволнового излучения для нагрева реакционных смесей в органическом синтезе появились только в 1980-х годах. В 1986 году Р. Гедье (R. Gedye) и Р. Дж. Гигье (R. J. Giguere) описали несколько реакций, проведенных в запаянных стеклянных или тефлоновых сосудах в домашней микроволновой печи. Отличительной особенностью микроволнового нагрева этих реакционных систем было полное завершение процесса в течение всего нескольких минут [126, 127]. Несмотря на очевидные преимущества метода микроволнового нагрева, было описано несколько случаев взрывов реакционных сосудов из-за быстрого увеличения давления в закрытых системах. Для того чтобы избежать опасности взрыва реакционной системы, были разработаны более безопасные методы, например, реакции в открытых колбах и стаканах, или реакции без применения растворителей, описанные в работах Лоупи (A. Loupy) и Брама (G. Brama), Д. Виллемина (D. Villemain), и Дж. Хэмлина (J. Hamelin) и Ф. Тексье-Боуллета (F. Texier-Boullet) [128-130]. Сочетание отсутствия растворителя с микроволновым облучением реакционной смеси представляет собой интересный подход в свете концепции «зеленой химии» [112]. Преимуществом такого подхода является высокая экономическая эффективность и безопасность в сочетании с уменьшением количества отходов.

В подавляющем большинстве химических реакций, в которых наблюдается увеличение скорости реакции в условиях микроволнового излучения, этот эффект связан с чрезвычайно быстрым нагревом, который может быть достигнут в объемных реакционных системах с помощью СВЧ-излучения. Быстрый нагрев до высоких температур, как было показано, может даже влиять на селективность образования продуктов в случае протекания нескольких конкурентных процессов. Другими термическими процессами, связанными с СВЧ-облучением гомогенных систем, являются перегрев растворителя, образование горячих точек, селективный нагрев определенных реагентов в растворе, и устранение так называемого «эффекта стенок», который наблюдается при обычном нагреве.

Когда во внимание берутся эти эффекты, как правило, считается, что для реакций, «ускоренных» микроволновым излучением, увеличение скорости реакции связано с высокой температурой, и скорости реакций не превышают те, что можно было бы ожидать в случае обычного нагрева. Однако во многих случаях эти термические механизмы увеличения скорости реакции могут рассматриваться как СВЧ-специфичные, в том смысле, что часто трудно или невозможно воспроизвести их при обычном нагреве. В случаях, в которых скорость реакции в условиях микроволнового нагрева превышает скорость реакции в условиях обычного нагрева при той же температуре, часто предполагается наличие не термического механизма специфического микроволнового эффекта. Хотя ряд авторов подвергает сомнению существование не термического специфического микроволнового эффекта, вопрос о существовании особого физического механизма протекания реакций в условиях СВЧ-облучения в некоторых случаях остается открытым [131].

Несмотря на возможность проведения реакций в специальных реакторах высокого давления, микроволновое облучение реакционных смесей, содержащих низкокипящие реагенты или продукты, может быть не безопасным. В связи с этим широко исследуется применение СВЧ-облучения в реакциях, проводимых без растворителей («dry media») в органическом синтезе [132-137]. Использующиеся в качестве носителей катализаторов материалы, такие как оксиды алюминия, кремния, цеолиты, обладают либо хорошей, либо умеренной способностью поглощать микроволновое излучение, при этом имеют низкую теплопроводность. Для реакций, требующих высоких температур, существенный интерес представляют носители, которые сочетают в себе способность эффективно поглощать СВЧ-излучение и адсорбировать органические молекулы. Т.к. большинство органических соединений плохо взаимодействуют с СВЧ-излучением, такие носители являются идеальными «сенсибилизаторами», способными абсорбировать, преобразовывать и переносить энергию от источника СВЧ-излучения к химическим реагентам.

Большинство углеродных материалов, используемых в качестве подложек для металлических катализаторов, хорошо взаимодействуют с СВЧ-излучением [114, 138, 139]. Аморфный углерод и графит в порошкообразной форме в течение 1 минуты нагреваются до температур выше 1000 °С при облучении их излучением с частотой 2,45 ГГц. Таким образом, углеродные материалы могут использоваться как приемники микроволнового излучения, преобразующие его в тепло с передачей его реагентам. В данном случае сами углеродные материалы не реагируют с другими реагентами, или же углеродные материалы могут сами использоваться как реагенты в микроволновом синтезе, например для получения карбидов металлов [113]. Существуют также примеры взаимодействия в условиях микроволнового облучения углерода с аммиаком с получением синильной кислоты, получения метана в условиях каталитической реакции воды и углерода при СВЧ-облучении [140, 141].

1.2.3. Графит как сенсибилизатор

Обладая чрезвычайно сильной способностью к поглощению СВЧ-излучения, высокой термической проводимостью, графит является эффективным сенсибилизатором в реакциях с микроволновой обработкой. Графит преобразовывает энергию излучения в термическую, которую затем быстро передает реагентам. Данное свойство является крайне важным в двух типах процессов: 1) реакции, в которых требуются высокие температуры, и 2) реакции с веществами (например, органическими соединениями), которые имеют низкий коэффициент диэлектрических потерь и, как следствие, не могут эффективно нагреваться под действием СВЧ-излучения.

Химическая инертность графита по отношению к большинству соединений и его адсорбционные свойства, позволяющие удерживать летучие и склонные к сублимации органические соединения, делают графит подходящей подложкой для термических реакций. Существует два типа процессов, в которых графит является сенсибилизатором, «сухие» процессы, где реакция идет на графитовой подложке, и реакции в присутствии малого количества графита (жидкость-твердое тело).

Графит как сенсибилизатор может использоваться во многих важных химических процессах: в реакции Дильса-Альдера, реакции Фриделя-Крафтса, синтезе гетероциклов, термолизе эфиров, пиролизе мочевины.

Исследовано множество реакций циклоприсоединения Дильса-Альдера в условиях микроволнового облучения [142, 143]. Большой интерес представляет проведение реакций в условиях СВЧ-облучения адсорбированных на графите реагентов («сухой» процесс), где требуются высокие температуры, особенно в случае реагентов, слабо абсорбирующих СВЧ-излучение. Более того, некоторые реакции, которые обычно требуют использования автоклава,

могут проходить в открытых сосудах, благодаря способности графита удерживать летучие реагенты.

Сообщается об использовании графита в качестве сенсибилизатора СВЧ-излучения в ряде синтезов гетероциклов, таких как бензотиазолы, хиназолины [144-150], а также 2Н-бензопираны (кумарины). Кумарины могут быть синтезированы множеством разных способов, в том числе с помощью реакции Пехмана, которая заключается в конденсации фенолов с β -кетоэфирами. Данная реакция была исследована несколькими авторами в условиях микроволнового облучения [151-153]. Для получения 4-замещенных-7-аминокумаринов был использован метод облучения реагентов, нанесенных на графит [154]. Синтез метил-7-аминокумарин-4-карбоксилатов по реакции Пехмана включает нагрев смеси *m*-аминофенола и диметил оксалата при 130 °C (Схема 1.27). Однако в таких условиях выход обычно оставался низким (36%), в то время как использование графита в качестве подложки при СВЧ-облучении приводит к увеличению выхода лактона до 44%.

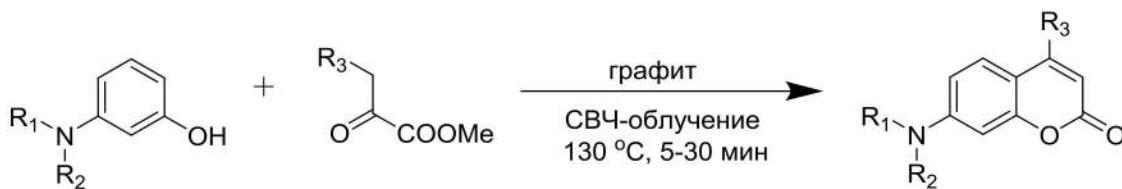


Схема 1.27. Реакция получения кумаринов в условиях СВЧ-облучения и сенсибилизации графитом.

Термолиз мочевины при температурах от 180 °C до 300 °C является распространённым методом для получения циануровой кислоты [155]. Реакция идет с образованием аммиака, который сам может реагировать с циануровой кислотой, давая побочный продукт. Поэтому необходимо удалять аммиак из зоны реакции и работать в открытых реакторах.

Данную реакцию исследовали в условиях классического и СВЧ-нагрева в гомогенных и гетерогенных условиях (Схема 1.28) [156]. При проведении реакции в гомогенной фазе при 200 °C скорости реакций, а также выходы и селективности были одинаковы для реакций в обоих режимах нагрева. Иной результат был получен в присутствии графита. Более высокие, чем при обычном нагреве, выход и селективность были получены в условиях СВЧ-облучения (5% при обычном нагреве, 61% при СВЧ-нагрева). Хемат (F. Chemat) и Поукс (M. Pouxs) объяснили данный результат образованием «горячих точек» на поверхности графита.

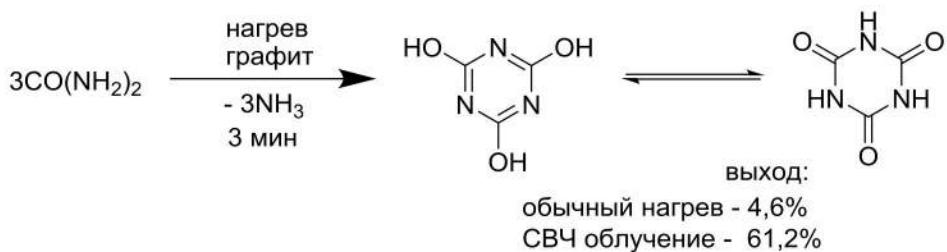


Схема 1.28. Получение циануровой кислоты термолизом мочевины в условиях обычного и СВЧ-нагрева.

1.2.4. Реакции с микроволновым нагревом в присутствии катализаторов М/С

Нагревание спиртов над основными катализаторами приводит к дегидрированию с образованием соответствующих карбонильных производных. Данная реакция была исследована на примере дегидрирования пропан-2-ола в присутствии ряда щелочных углеродных катализаторов в условиях обычного нагрева и СВЧ-излучения (Схема 1.29) [314]. В качестве углеродных материалов были использованы графит и активированный уголь. Микроволновое излучение позволило уменьшить температуру, необходимую для осуществления реакции. Авторы объясняют данный результат образованием «горячих точек» внутри слоя катализатора. Более того, оказалось, что катализатор, нанесенный на графит, способствовал большей селективности реакции, чем аналогичный катализатор на активированном угле, особенно в условиях микроволнового облучения. Это может быть связано с гидрофобностью графита, что снижает вероятность образования воды через дегидратацию спирта.

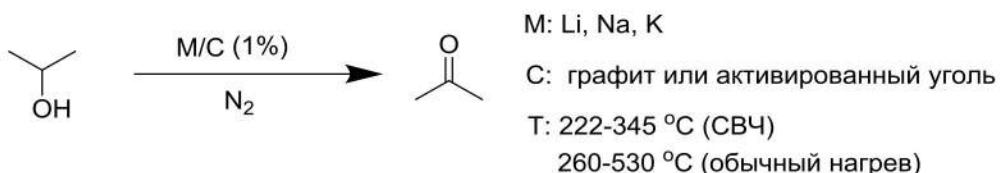


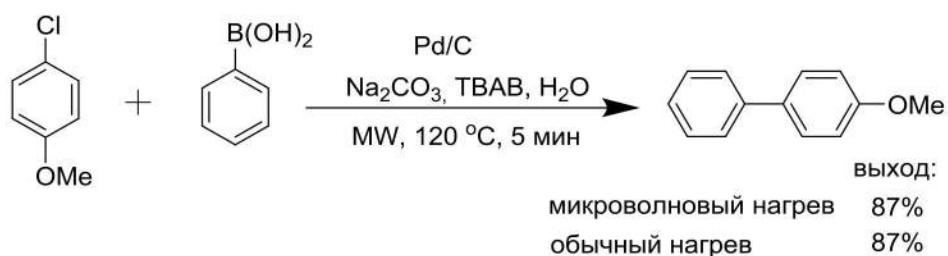
Схема 1.29. Реакция окисления пропан-2-ола до ацетона при обычном нагреве и в условиях СВЧ-облучения.

Все больше публикаций посвящается использованию микроволнового нагрева для проведения химических реакций с участием нанесенных металлических катализаторов. Для данных превращений использование микроволнового нагрева привлекательно тем, что нанесенные металлические катализаторы, как правило, сильно абсорбируют микроволновое излучение. Таким образом, происходит селективный нагрев катализатора при микроволновом облучении, что может привести к различиям в скорости реакции и селективности по сравнению с контрольными экспериментами, выполненными в условиях обычного нагрева при аналогичной температуре (так называемый специфичный микроволновый эффект).

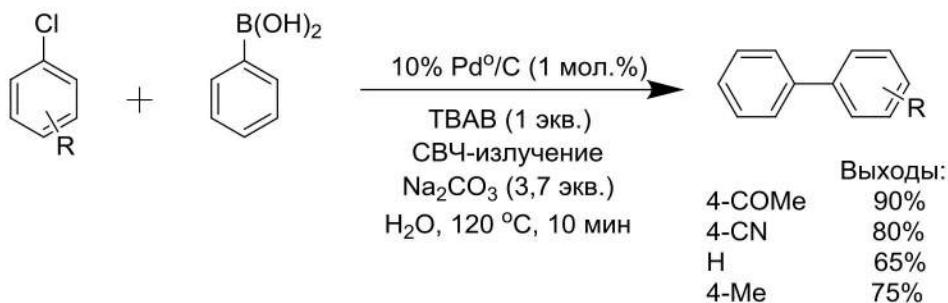
В литературе описано множество примеров проведения реакций образования связи углерод-углерод и углерод-гетероатом в условиях микроволнового нагрева в присутствии

катализаторов Pd/C [157-161], Ni/C [162], Ni/графит [163, 164], Cu/C [165] и других нанесенных катализаторов [166-178].

Каппе (O. Kappe) и соавт. на примере реакций Негиши, Сузуки и реакции гидрирования показали отсутствие специфического эффекта микроволнового излучения [179]. Данные реакции были проведены в присутствии металлических нанесенных катализаторов при аналогичных температурах и в течение одного и того же времени в условиях микроволнового нагрева и при обычном нагреве (Схема 1.30). При этом были получены аналогичные конверсии вне зависимости от метода нагрева.



Интересный подход для осуществления реакции Сузуки с применением Pd/C был предложен Арвелой (R. K. Arvela) и Ледбетером (N. E. Leadbeater) [160]. Предложенный ими метод сочетает в себе использование тетрабутиламмоний бромида (TBAB) и микроволнового излучения. Реакция проводилась в воде с использованием 10% Pd⁰/C (1 мол.%) и Na₂CO₃ (Схема 1.31). Оригинальность метода заключается в нагревании системы в микроволновой печи с одновременным охлаждением для отвода излишнего тепла. Авторы ясно показали, что без строгого контроля температуры арилхлориды разлагаются уже через 10 минут. Время жизни субстрата может быть увеличено при условии охлаждения реакционной смеси пропусканием сжатого воздуха над реакционным сосудом. В таких условиях удавалось достичь полной конверсии всего за 10 минут. Хотя данный метод и был эффективен для арилхлоридов с электронно-акцепторными группами, он показал худшие результаты, чем описанные в работе Кёлера (K. Köhler) и соавторов [57].



В приведенной работе авторы не описывают каких-либо изменений происходящих с углеродной подложкой в процессе облучения СВЧ-излучением. Также в данном исследовании не была проведена оценка активности катализатора при его повторном использовании.

Йановская (I. Janowska) и др. сообщили о реакции Хека в условиях катализа PdNPs/CNT при облучении микроволновым излучением [180]. Катализатор был приготовлен методом влажной пропитки. Углеродные нанотрубки были пропитаны раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ с последующим прокаливанием и восстановлением. Каталитическая активность полученного материала была изучена на примере реакций *n*-йоднитробензола со стиролом и метилакрилатом (Схема 1.32).

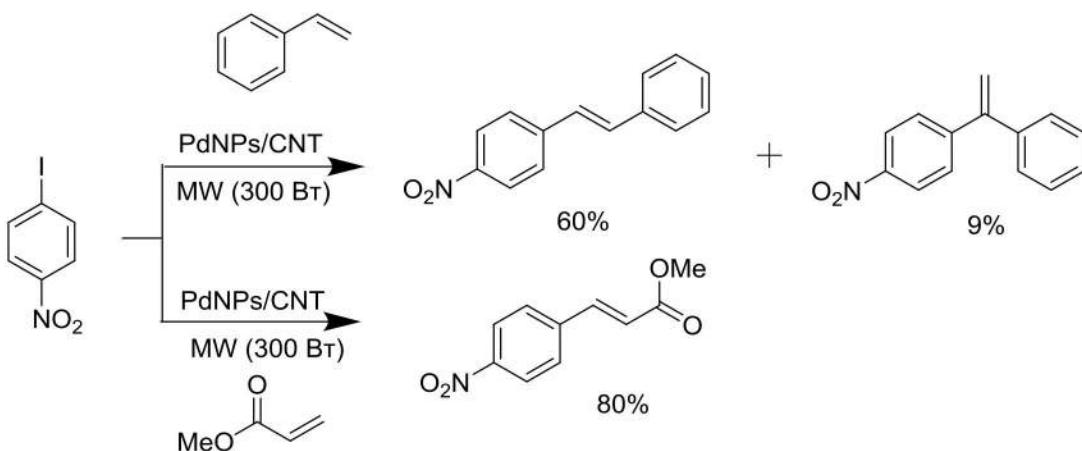


Схема 1.32. Реакция Хека, катализируемая PdNPs/CNT в условиях микроволнового облучения.

Активность полученного катализатора авторы сравнили с активностью коммерчески доступного палладия на активированном угле Pd/C. При использовании стирола эффективность PdNPs/CNT оказалась намного выше по сравнению с Pd/C. Однако в реакции с акрилатом выходы были сравнимы. Катализатор на нанотрубках был повторно использован четыре раза, потери активности катализатора при этом не наблюдалось.

Нагрев с помощью СВЧ-излучения набирает все большую популярность в органическом синтезе, в том числе в реакциях кросс-сочетания. Во многих синтезах с СВЧ-излучением используются углеродные материалы или как подложки катализаторов, или как сенсибилизирующая добавка. Тем не менее, механизм работы СВЧ-излучения до сих пор до конца не изучен, несмотря на множество работ в этом направлении. Для разных материалов механизмы нагрева микроволновым излучением могут принципиально различаться. В системах, в которых присутствуют разные материалы с различной поглощающей способностью, механизм может оказаться довольно сложным. До сих пор остается неизученным механизм поглощения СВЧ-излучения нанесенными катализаторами, а также те химические явления, которые могут происходить в процессе такого облучения. Стоит отметить, что эти явления могут происходить и при проведении химических реакций, катализируемых такими системами,

тем более что многие синтезы проводятся без растворителя, где почти отсутствует возможность для теплоотвода и могут наблюдаться участки со значительным перегревом.

1.3 Металлические катализаторы, нанесенные на углеродные материалы

К настоящему моменту в области получения углеродных материалов и нанесения катализитических систем появилось множество самостоятельных научных направлений и опубликовано большое количество работ. Дать подробный анализ этой области не представляется возможным. В данном литературном обзоре рассматриваются работы по типам углеродных подложек (1.3.1), методам нанесения (1.3.2) и свойствам (1.3.3 и 1.3.4), которые необходимы для понимания излагаемого материала. Более подробная информация изложена в следующих работах [181-191].

Нанесенные на углеродные материалы металлические катализаторы нашли широкое применение в самых различных областях химии, как в лабораторной практике, так и в промышленном производстве. С прошлого века в промышленности в качестве носителя катализаторов применялись различные типы активированных углей. Для ряда синтетических процессов подложки на основе углеродных материалов оказались незаменимы, т.к. в отличие от оксидов алюминия и кремния активированные угли были стабильны как в кислотных, так и в щелочных средах [192].

Важным преимуществом углеродных материалов по сравнению с оксидными подложками является возможность легкого отделения металла от подложки путем простого сжигания отработанного катализатора. При этом углеродная подложка легко сгорает с образованием углекислого газа, а металл остается в твердом состоянии. Данная процедура представляет особую ценность в случае катализаторов на основе благородных металлов, т.к. позволяет легко осуществлять переработку, утилизацию и восстановление таких металлов [192-194].

К числу достоинств углеродных материалов как подложек для нанесенных катализаторов также следует отнести их высокую теплопроводность и электропроводимость, стабильность при высоких температурах и устойчивость к химическим воздействиям. Но наиболее привлекательным достоинством углеродных материалов является многообразие их форм и модификаций, среди которых можно отметить графен, графит, сажу, активированный уголь, углеродные нанотрубки и нановолокна, наностенки, нанолуковицы, фуллерены, гибридные углеродные материалы. Все эти формы углероды могут быть построены из элементарного строительного блока, которым является графеновый лист – система sp^2 -гибризированных атомов углерода формирующих гексагональную решетку. Таким образом, углеродные материалы представляют собой своеобразный конструктор, трансформации

которого позволяют с легкостью настраивать свойства подложки и самого катализатора под решения конкретных задач.

Таблица 1.1. Реакции органического синтеза с участием металлических катализаторов, нанесенных на углеродные материалы [195].

Реакции	Металлы					
	Pd	Pt	Ni	Ru	Rh	Os
Процессы изомеризации	+	+	+	+	+	+
<i>Реакции с участием водорода</i>						
Дегидрирование, дегидроциклизация и дегидроизомеризация	+	+	+	+	+	+
Присоединение водорода по связям C=C и C≡C в алифатических соединениях	+	+	+	+	+	+
Гидрирование связи C=C в цикле или ароматических связей	+	+	+	+	+	+
Присоединение водорода по связи C=O	+	+	+	+	+	+
Присоединение водорода по связям C=N, C≡N	+	+		+	+	+
Деструктивное гидрирование с разрывом связей C–C, C–O	+	+		+	+	+
Деструктивное гидрирование с разрывом связей C–N, C=N, C≡N, N≡N	+	+				
Восстановление молекулярным водородом с выделением HHal (Hal = Cl, Br, I)	+	+				
Восстановление соединений, содержащих группы NOH, NO, NO ₂ , с выделением H ₂ O	+	+	+		+	+
Восстановительная циклизация	+					
Восстановительная конденсация	+	+		+	+	+
Восстановление другими восстановителями (аммиак, циклогексан, гидразин, боргидрид натрия, метанол и др.)	+	+		+		
Реакции с участием CO (карбонилирование, реакция Фишера – Тропша)	+					+
Реакции с участием кислорода (окисление органических соединений)	+	+	+	+	+	+
<i>Каталитическая переработка сырья сложного состава</i>						
Гидрирование и изомеризация масел	+	+	+			
Дегидрирование и диспропорционирование канифоли	+					
Гидрогенолиз тяжелых углеводородов			+			
Ароматизация бензина			+			
Гидрирование древесины (лигнина)					+	
Образование новых углерод-углеродных связей	+	+		+	+	+
<i>Полимеризация</i>						
диэтилаллилсилана, триаллилсилана и др.	+					
ди(силил)- или ди(винилсилил)ариленов		+				
этилена				+		
Электрохимические процессы (катализаторы для топливных элементов)	+	+	+	+		

Благодаря стабильности, инертности и легкости регенерации катализаторы, нанесенные на углеродные материалы, с прошлого века стали использоваться в тонком органическом синтезе и химической промышленности в таких процессах как гидрирование, дегидрирование, дегидрогалогенирование, декарбонилирование, окисление, а также в топливных ячейках [193] (Таблица 1.1). Нанесенные на углеродные материалы палладиевые катализаторы активно используются в промышленности для получения аминов из нитросоединений, гидрировании насыщенных связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. Следует отметить, что 75% всех реакций гидрирования осуществляется на катализаторах типа палладий на углероде Pd/C [196]. Основные достоинства углеродных подложек неоднократно обсуждались в литературе [191, 193, 195-197].

1.3.1. Типы углеродных подложек и их основные характеристики

До конца 20 века в качестве носителей катализаторов использовались главным образом три формы углерода. Наиболее важным углеродным материалом, используемым в качестве подложки, является активированный уголь, следующими по частоте использования идут сажа и графит [198]. Эти углеродные материалы обеспечивают оптимальные свойства и характеристики катализаторов применяющихся во множестве промышленных химических процессов.

Несмотря на некоторое сходство между активированным углем, сажей и графитом существует три принципиальных различия. Во-первых, по сравнению с активированным углеродом, сажа и графит имеют небольшую удельную поверхность. Во-вторых, пористые структуры графита, сажи и активированного угля очень сильно отличаются друг от друга. Активированный уголь имеет разветвлённую систему пор различных размеров, которые являются результатом «растрескивания» углеродных листов в процессе карбонизации: микропоры (меньше 2 нм в диаметре), мезопоры (2-50 нм в диаметре), макропоры (более 50 нм в диаметре) [194]. В свою очередь, графит и сажа не имеют выраженной пористой структуры. Третьим отличием является наличие кристаллитов (зерен или доменов) в структуре графита, наличие кристаллитов характерно также и для ацетиленовой сажи.

Так как главными функциями подложек в нанесенных катализаторах являются стабилизация металлических частиц и обеспечение большой площади поверхности катализатора, то определяющими характеристиками для подложек служат их пористость, распределение пор по размерам, а также удельная поверхность. Высокопористые материалы обеспечивают легкий доступ реагентов к каталитически активным центрам и тем самым обеспечивают высокую активность. Однако такие катализаторы чувствительны к каталитическим ядам, т.к. последние легко проникают в систему пор и взаимодействуют с каталитическими центрами.

Среди исходных материалов для приготовления активированного угля наибольшее распространение получили древесина, каменный и бурый уголь, торф, скорлупа кокосового ореха, также в качестве исходного материала для приготовления активированного угля могут быть использованы фруктовые косточки, синтетические полимеры, отходы нефтепереработки. Таким образом, может быть получено множество различных форм активированного угля. Выбор предшественника влияет на многие характеристики получаемого активированного угля (размеры пор, удельную поверхность, неорганические примеси, количество и типы функциональных групп, адсорбционные свойства), что, в конечном счете, сказывается и на свойствах, полученных на его основе катализаторов [194]. Данное явление часто приводит к

различиям в катализитической активности катализаторов, нанесенных на активированный уголь, в зависимости от поставщика и даже партии [199].

Активированный уголь обычно содержит большое количество функциональных групп, таких как фенольные, карбоксильные, эфирные группы, а также хиноны, кетоны, лактоны (Рисунок 1.2). Аналогичные функциональные группы характерны и для других углеродных материалов. Данные группы обеспечивают кислотность углеродных подложек. Природа и количество функциональных групп на поверхности частиц активированного угля зависят от используемого при карбонизации исходного материала, а также от типа и длительности процедуры активации. Кроме того, количество кислотных групп можно увеличить обработкой активированного угля окислителями, такими как азотная кислота или пероксид водорода. Аналогичным способом функционализируются непористые углеродные материалы, например, сажа.

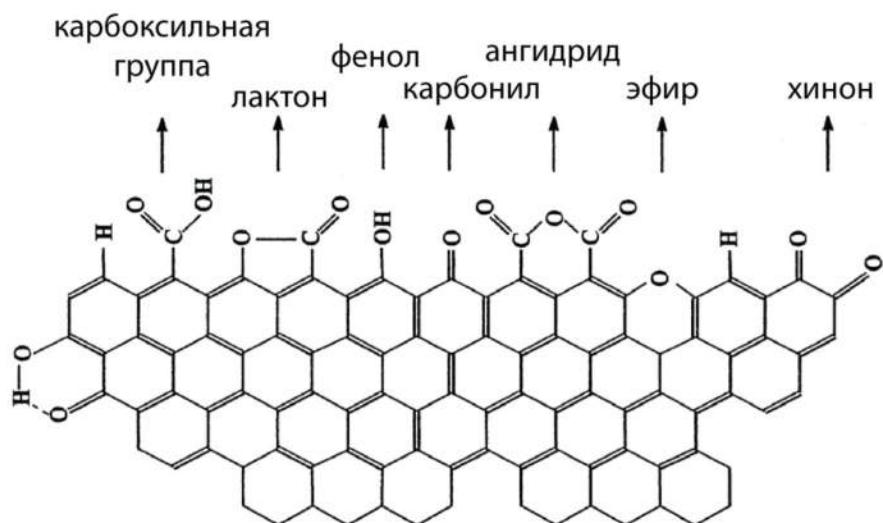


Рисунок 1.2. Кислородные группы на поверхности активированного угля [200].

Оксидные группы, покрывающие углеродную поверхность, отвечают не только за кислотно-основные, но и за окислительно-восстановительные свойства подложки [201]. Поверхностные группы действуют как центры образования высокодиспергированных металлических кристаллитов. В зависимости от типа поверхностных функциональных групп могут быть реализованы два механизма осаждения частиц металла на углеродную поверхность: адсорбция ионов кислотными и основными центрами или восстановление металлических частиц углеродом; также возможна реализация обоих механизмов одновременно.

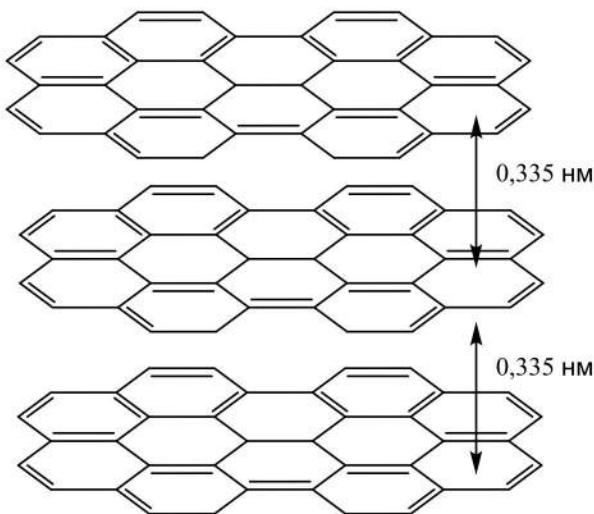


Рисунок 1.3. Структура графита.

В отличие от сажи и активированных углей, графит является высоко кристаллическим материалом, состоящим из уложенных друг на друга листов конденсированных ароматических колец, при этом расстояние между листами составляет 0,335 нм (Рисунок 1.3). Электронные свойства уложенных таким образом ароматических систем способствуют закреплению между ними атомов и молекул, сама углеродная система при этом является либо мощным акцептором, либо донором электронов. Процесс закрепления частиц между углеродными слоями называется интеркаляцией. Например, интеркаляты металлической платины в графите готовятся восстановлением интеркалятов галогенидов платины в графите. Такие катализаторы чрезвычайно полезны для селективного гидрирования алкинов в *цис*-алкены (Схема 1.33) [202].

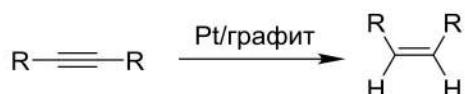


Схема 1.33. Восстановление алкинов до *цис*-алкенов на интеркаляте платины в графите.

Из-за малой удельной поверхности графит используется в качестве подложки для нанесенных катализаторов лишь в незначительной степени. Несмотря на это использование графита несет в себе ряд существенных преимуществ по сравнению с активированным углем и сажей: (1) графит является более доступным и дешевым материалом по сравнению с активированным углем; (2) теплопроводность графита значительно выше, чем у активированного угля, что является важным параметром при использовании микроволнового нагрева; (3) графит очень эффективно поглощает микроволновое излучение; (4) благодаря меньшей склонности к образованию летучей пыли, с графитом удобнее работать; (5) структурные различия между графитом и активированным углем могут приводить к реализации различных путей химической активности соответствующих нанесенных катализаторов. Хаотичность в распределении и структуре пор в активированных углях может приводить к

уменьшению воспроизводимости, что менее вероятно при использовании графита в качестве подложки [163]. В свою очередь наличие микропор может также приводить к затруднению массопереноса во время реакции на катализаторах, нанесенных на активированные угли, понижая активность такого катализатора.

Следует отметить, что существует ряд методов, позволяющих получить графит с высокой удельной поверхностью, например, с помощью измельчения графитизированных материалов удается достичь площади поверхности в $100\text{-}300 \text{ м}^2/\text{г}$. Такой материал является чрезвычайно интересным для использования в качестве подложки для частиц благородных металлов [203].

Еще одним методом эффективной иммобилизации каталитических частиц на графите является связывание катионов кислотными группами графита, которые генерируются обработкой последнего окислителями, такими как азотная кислота, пероксид водорода или гипохлорит натрия, что приводит к формированию кислотных групп на краях листов графита.

Сравнение работы никелевого катализатора, нанесенного на графит, с таким же катализатором, нанесенным на активированный уголь, было проведено Липшузем и соавт. (B. H. Lipshutz) на примере реакций кросс-сочетания [163]. В реакции хлоранизола с бороновыми кислотами никель на графите давал либо аналогичные, либо лучшие результаты (более высокий выход) по сравнению с никелем, нанесенным на активированный уголь (Схема 1.34). Так, для реакции деактивированного *n*-хлоранизола с соответствующей бороновой кислотой были получены близкие значения выходов и времени реакции для катализаторов на обеих подложках. Однако реакция *o*-хлоранизола с фенилбороновой кислотой продемонстрировала существенные различия в активности катализаторов на двух разных подложках. Если реакция на Ni/C_{акт} не прошла вовсе, то использование Ni/графит позволило достичь хорошего выхода продукта. В то же время, Ni/C_{акт} легко катализировал аминирование арилхлоридов, особенно в случае активированного хлорбензонитрила. Напротив, все попытки осуществить реакцию морфолина с хлорбензонитрилом в аналогичных условиях с никелем на графите не увенчались успехом (Схема 1.35). Эти примеры показывают, насколько значительным может быть влияние подложки на активность и селективность нанесенных катализаторов.

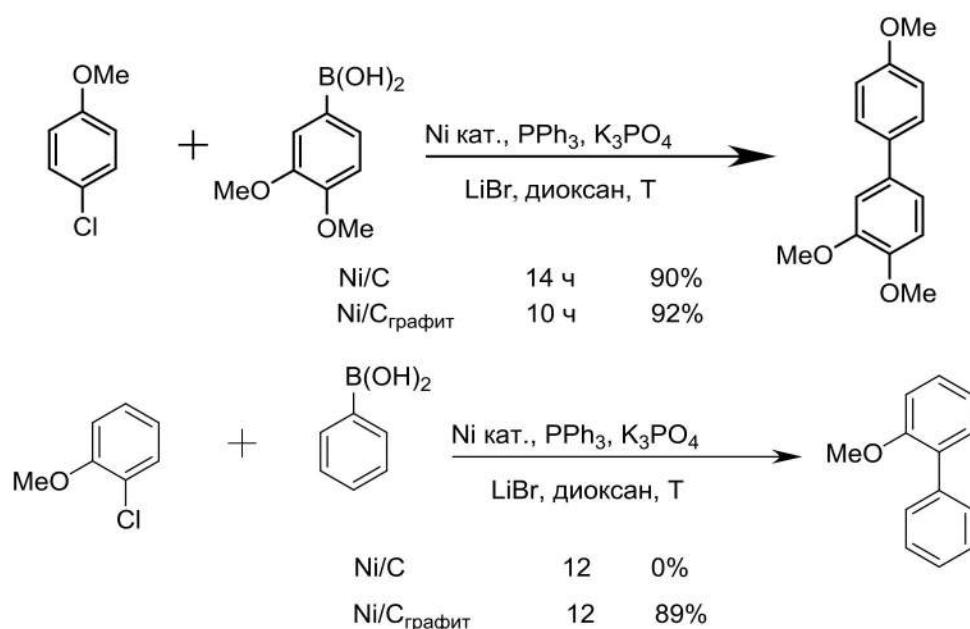


Схема 1.34. Сравнение никеля на графите и никеля на активированном угле как катализаторов реакции Сузуки.

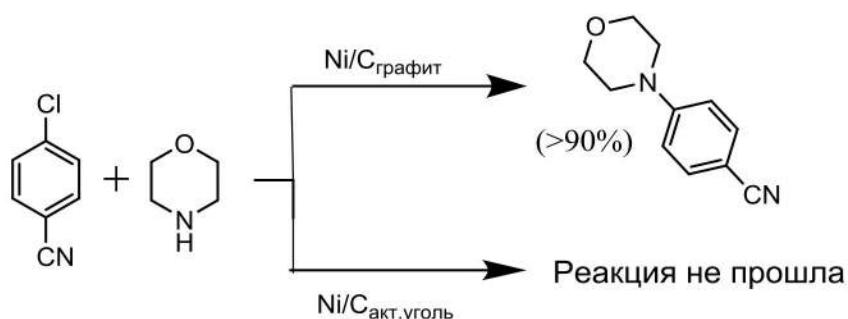


Схема 1.35. Хемоселективность никелевого катализатора на графитовой подложке и на подложке на активированном угле (Условия: dppf, LiO-t-Bu, диоксан, СВЧ 200 °C, 20 мин).

Тем не менее, использование графита в качестве подложки для катализаторов в промышленности до сих пор остается редкостью. В качестве примера промышленного использования графита можно привести синтез гидроксиламина из монооксида азота в присутствии водорода в разбавленной кислоте. В роли катализитически активных центров в данном случае выступают частицы металлической платины [204].

Описанные выше углеродные материалы, такие как активированный уголь, графит, сажа, являются классическими подложками для металлических катализаторов, история применения и изучения которых насчитывает более полувека. Но с 90-х годов прошлого века новая волна интереса к углеродным материалам была инициирована открытиями и исследованиями фуллерена в 1985 г. Харальдом Крото (H. W. Kroto) и соавт. [205], углеродных нанотрубок в 1991 г. Сумио Ииджимой (Sumio Iijima) [206], графена А. Геймом (A. K. Geim) и К. Новосёловым (K. S. Novoselov) в 2004 г. [207] и др. форм углерода. Такая форма углерода как

углеродные нановолокна была получена еще более ста лет назад [208, 209], но привлекла к себе значительное внимание исследователей только с открытия углеродных нанотрубок [192].

Тенденции технологического прогресса в сфере катализа направлены на создание более эффективных катализаторов с частицами меньшего размера и более равномерно диспергированных на носителе с целью оптимизировать выход и уменьшить время реакции. Благодаря своим выдающимся свойствам, таким как малый вес, высокая механическая прочность, высокая регулярность структуры, высокая электропроводность, нанотрубы сразу стали рассматриваться как потенциальный носитель катализаторов нового поколения. На рубеже веков появилось сразу несколько обзоров, посвященных использованию углеродных нанотрубок и ряда других «новых» углеродных материалов в качестве носителей катализаторов [210-212]. Надо заметить, что предметом множества статей и обзоров стали сразу два углеродных материала – нанотрубы и нановолокна, т.к. они имеют сходное строение, а методы получения достаточно близки.

Главное отличие углеродных нанотрубок от углеродных нановолокон заключается в отсутствии внутренней полости у последних. Углеродные нанотрубы и нановолокна можно разделить на несколько типов отличающихся строением, свойствами и условиями получения. Обычно выделяют два основных типа углеродных нанотрубок отличающихся количеством углеродных слоев, формирующих стенки трубы – это одностенные углеродные нанотрубы (SWCNT) и многостенные углеродные нанотрубы (MWCNT). Что касается углеродных нановолокон (CNF), то существует множество их типов. Наиболее распространеными являются следующие типы углеродных нановолокон: 1) лентовидные углеродные нановолокна (CNF-R), в которых графеновые слои располагаются вдоль оси роста волокна; 2) углеродные нановолокна, в которых плоские графеновые слои уложены друг на друга как стопка тарелок (CNF-P); 3) елочковидные углеродные нановолокна (CNF-H), которые состоят из плотно уложенных конических графеновых слоев; 4) еще одним типом углеродных нановолокон являются бамбуковидные наноструктуры, которые можно описать как уложенные друг на друга чашеобразные графеновые слои или углеродные нанотрубы с перемычками внутри полости. Надо отметить, что углеродные нанотрубы гораздо менее реакционноспособны, чем углеродные нановолокна так как в идеале не содержат дефектов и не имеют краев графеновых слоев [213].

Строение MWCNT и CNF, их высокая удельная поверхность и мезопористая структура позволяют значительно уменьшить ограничения массопереноса в жидкофазных реакциях по сравнению с активированным углем, что делает их перспективными подложками для нанесенных катализаторов. Катализаторы на основе MWCNT и CNF были апробированы во множестве различных химических реакций. Нужно заметить, что существует мало

исследований, посвященных катализаторам, нанесенным на SWCNT. Возможно, это связано с их микропористой структурой или тем, что в настоящее время трудно получить их в достаточно большом количестве для проведения каталитических исследований [192].

Главным сдерживающим фактором, не позволяющим начать использовать углеродные нанотрубки и другие углеродные наноматериалы в промышленных масштабах, является их высокая цена, связанная с трудоемкостью и энергозатратностью их производства [192]. На данный момент основным методом получения углеродных нанотрубок является каталитическое осаждение углеводородов из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) [214]. В типичном случае метод CVD заключается в пропускании углерод-содержащего газа (CO , ацетилен, метан, этилен и др.) над металлическим катализатором (Ni, Co, Fe, Y, La и др.) при нагревании в диапазоне температур от $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 1.4.). Так как температура плавления уменьшается при уменьшении размера частиц металлов, при использовании наночастиц металлов в качестве катализатора роста нанотрубок уже при не высоких температурах (меньше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) катализатор переходит в жидкое состояние. На поверхности расплавленных частиц металла углерод-содержащий газ начинает разлагаться с образованием углерода, который растворяется в расплавленной частице металла. После насыщения частицы металла углеродом на её поверхности начинается формирование нанотрубки из избыточного углерода. Это лишь один из возможных механизмов роста углеродных нанотрубок, многие аспекты которого до сих пор являются предметом дискуссий.

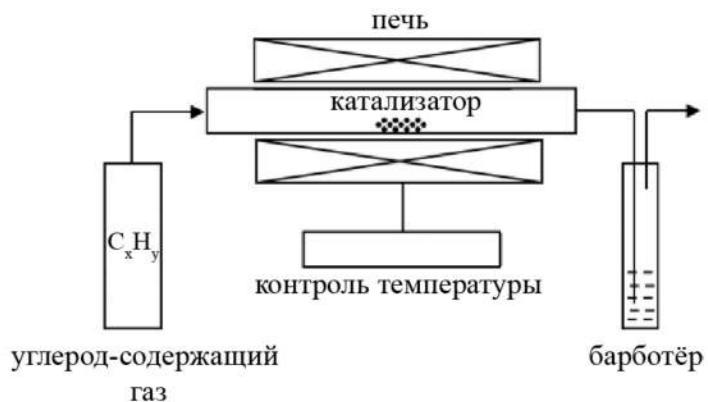


Рисунок 1.4. Схема CVD-установки в простейшем варианте.

Несмотря на все свои преимущества, метод CVD обладает и рядом недостатков, среди которых высокая стоимость газообразных углеводородов, высокие риски при работе с ними, необходимость высоких температур. Поэтому поиск альтернативных методов синтеза углеродных нанотрубок продолжается. Среди возможных совершенствований метода получения углеродных нанотрубок рассматривается использование микроволнового излучения (СВЧ-излучения). На данный момент такой метод синтеза углеродных наноматериалов как

химическое газофазное осаждение, усиленное микроволновой плазмой (MW-PECVD - microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition), апробировано в ряде лабораторий для получения углеродных нанотрубок [215], углеродных наностенок [216] и графена [217]. Также было показано, что микроволновое излучение способствует образованию углеродных нанотрубок в условиях катализа частицами железа [218].

Привлекательной перспективой является получение углеродных нанотрубок из твердых источников, таких как уголь, кокс, графит [219, 220]. На сегодняшний день синтез углеродныхnanoструктур из твердых источников удалось осуществить, используя высокогенергетические методы лазерной абляции и электродугового разряда. Несмотря на важность проблемы, в литературе описаны лишь единичные примеры получения углеродных nanoструктур из твердых источников с использованием низкотемпературных методов и СВЧ-излучения [221-225], в то время как систематических исследований данного вопроса не проводилось.

Еще одной перспективной подложкой для металлических катализаторов является графен, представляющий собой одноатомный слой углерода, находящегося в sp^2 -гибридизации и формирующего гексагональную решетку. Полученные на основе графена и его производных катализаторы продемонстрировали высокую активность в ряде химических процессов [226], в том числе в реакциях кросс-сочетания [227]. Сдерживающими факторами реализации множества применений графена является сложность получения больших количеств данного материала с сохранением его качеств, а также проблемы стабилизации графена и сложность его применения вне стабилизирующей среды. Метод CVD, успешно применяющийся для синтеза множества углеродных структур, также был использован для получения высококачественного графена [228]. Тем не менее, особый интерес вызывает получение графена из графита. Существует два пути получения графена непосредственно из графита, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Первый путь – это получение графена непосредственной деламинацией (расщеплением) графита, различные методики деламинации описаны в литературе [229-231]. Другим широко используемым методом получения графена в больших количествах является восстановление оксида графита [232, 233], который в свою очередь получают окислением графита в жестких условиях – так называемый метод Хаммерса (Hummers) [234] и его модификации [235]. К сожалению, при получении графена данным методом на углеродной поверхности остается множество функциональных групп и дефектов, что сильно влияет на свойства такого материала [236]. В литературе такой углеродный материал обозначается как r-GO (восстановленный оксид графита).

Для правильного выбора подходящей подложки с целью приготовления нанесенных катализаторов необходимо учитывать соответствующие характеристики и особенности различных типов углеродных материалов. Одним из важнейших критериев, обуславливающих

выбор того или иного углеродного материала, является его удельная поверхность. Значения удельной поверхности даже для одного типа углеродных материалов могут варьироваться в широком диапазоне в зависимости от способа приготовления углеродного материала (Рисунок 1.5). Данные факторы важно учитывать при приготовлении катализаторов, так как значение удельной поверхности влияет на равномерность распределения наносимых катализитических частиц и их размер.

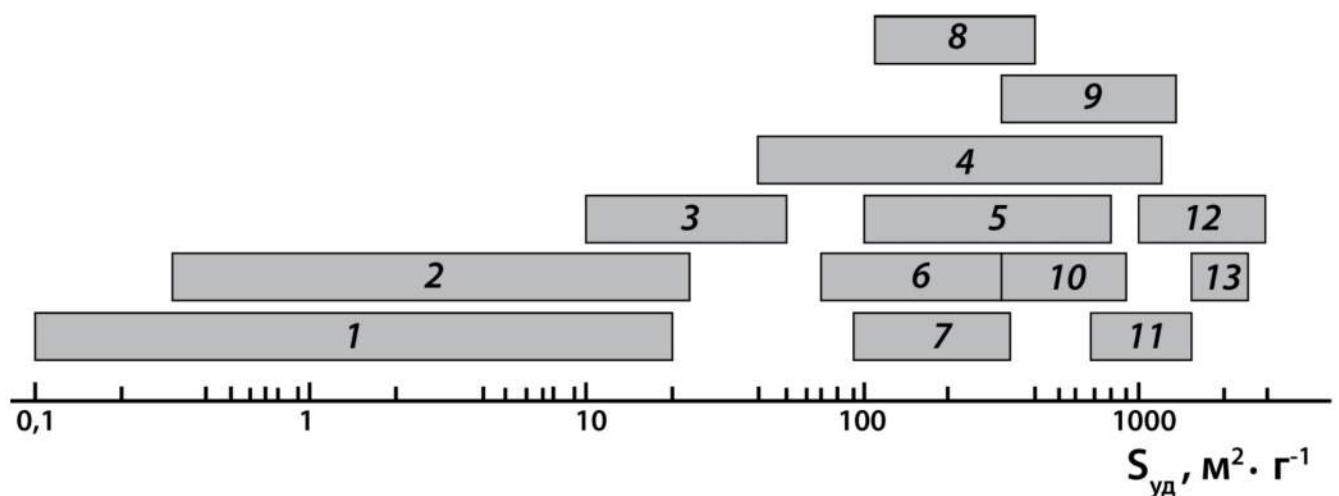


Рисунок 1.5. Диапазоны величины удельной поверхности для различных типов углеродных материалов [195, 237, 238]: 1 – природный графит, 2 – синтетический графит, 3 – термическая сажа, 4 – печная сажа, 5 – канальная сажа, 6 – каталитический волокнистый углерод, 7 – углерод-углеродные композиционные материалы, 8 – многослойные углеродные нанотрубки, 9 – однослойные углеродные нанотрубки, 10 – древесный уголь, 11 – уголь из ореховой скорлупы, 12 – углеродные нановолокна, 13 – графен.

1.3.2. Методы нанесения наночастиц металлов на твердые подложки

Существующие методы нанесения наночастиц на твердые подложки можно условно разделить на три группы – химические, физические и физикохимические. К химическим методам относятся пропитка, нанесение-осаждение, а также ряд новых методов, таких как осаждение из эмульсий обращенных мицелл (reversed micelles), фотохимическое нанесение, химическая газофазное осаждение и электрохимическое восстановление.

Метод пропитки заключается в «смачивании» твердой подложки раствором, содержащим предшественник металлических частиц [186]. Более общее название этого метода – влажная пропитка. Предшественник наночастиц металла, которым обычно является соль (нитрат, хлорид и др.), растворяют в минимальном количестве растворителя. В получившийся раствор добавляют твердый носитель до образования густой пасты. Затем растворитель удаляется на роторном испарителе, а твердый остаток высушивается, после чего осуществляется его прокаливание или восстановление [177, 239]. Полученные таким образом наночастицы имеют различную степень дисперсности и различные размеры частиц в зависимости от металла, подложки и соотношения реагентов. Однако применение этого метода

часто приводит к широкому распределению частиц по размеру, при этом достаточно трудно добиться получения наночастиц необходимого размера для практического применения. Главным образом, это происходит вследствие сложности контроля роста наночастиц металла. Адсорбция таких ионов как $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[Pd(OH)_4]^{2-}$ на углеродной подложке происходит через присоединение к поверхностным функциональным группам. Данный метод нанесения позволяет достичь равномерной пропитки катализатора, так как может происходить диффузия ионов во внутренние части каждой отдельной частицы подложки.

Используя пропитку, можно получить распределение каталитических частиц на поверхности углеродного материала (модель «яичная скорлупа», см раздел 1.3.4) в случае использования готового или полученного *in situ* коллоидного раствора предшественника металла. Коллоидные частицы адсорбируются на внешней поверхности углеродных частиц и в мезопорах. При этом, контролируя размер коллоидных частиц, можно контролировать и их проникновение в систему пор. Из-за размера коллоидных частиц внутренние поры не доступны, что приводит к распределению частиц металла по схеме «яичная скорлупа» [193].

Нужно отметить, что при нанесении солей металла одновременно с осаждением может происходить восстановление этих солей из-за того, что углеродный материал часто имеет более отрицательный окислительно-восстановительный потенциал, чем наносимые частицы. Благодаря спонтанному восстановлению солей металлов углеродными материалами часто можно обойтись без использования восстанавливающих реагентов. В частности, данное явление наблюдалось при использовании углеродных нанотрубок в качестве носителя [240].

Тем не менее, во многих случаях для получения нанесенных катализаторов необходима дополнительная стадия восстановления металла. Для восстановления ионов металла на подложке восстановитель добавляют к суспензии катализатора сразу после стадии пропитки. В качестве восстановителей наиболее часто используются водород, гидразин, боргидрид натрия, формиат натрия, формальдегид.

Важно отметить, что восстановление металла не происходит количественно, и небольшая часть невосстановленных частиц всегда остается на поверхности углеродного носителя. Однако восстановительная активность самого углерода подложки способствует переходу окисленных каталитических частиц в металлическое состояние.

Лишь в нескольких работах описывается применение комплексов дибензилиденациетона палладия Pd_2dba_3 [241] и платины Pt_2dba_3 [242] (Рисунок 1.6) для нанесения металлических частиц на углеродные нанотрубки. Преимуществом использования комплексов ноль валентных металлов является возможность непосредственно получать металлические наночастицы, избегая стадий восстановления и прокаливания. Также авторы обратили внимание на то, что

использование комплексов, в которых атом палладия изолирован от других атомов металлов лигандами, снижает вероятность образования агломератов.

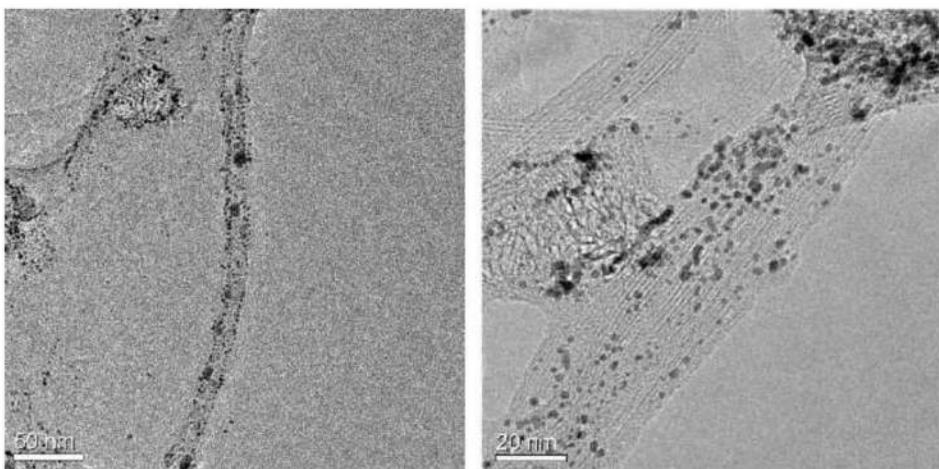


Рисунок 1.6. ТЕМ-изображение наночастиц платины, нанесенных на одностенные углеродные нанотрубки из раствора Pt_2dba_3 .

При использовании в качестве подложки графита и графитизированных материалов часто требуется предварительное окисление поверхности для создания поверхностных функциональных групп в качестве центров, к которым прикрепляются ионы, адсорбирующиеся из раствора, а также для закрепления металлических частиц [243]. Без предварительной обработки степень дисперсности нанесенных металлических частиц может быть низкой.

Еще одним методом получения нанесенных катализаторов является **нанесение-осаждение**. Впервые данная методика была описана Харутой (M. Haruta) и др. в 1993 году [244]. Данный метод заключается в растворении предшественника металла в подходящем растворителе с последующим подбором pH (в пределах pH 5-10) для полного осаждения гидроксида на поверхность подложки. Полученная смесь затем подвергается прокаливанию для восстановления наночастиц до металлического состояния.

Вначале данный метод применялся для подложек на основе оксидов металлов, но затем стал использоваться и для нанесения металлических частиц на углеродные материалы [245, 246]. Для данного метода также часто наблюдается агломерация частиц металла.

Широкое распространение получил также **микроэмulsionный метод**. Микроэмulsionи можно описать как гомогенно подобную смесь воды, масел и/или поверхностно-активных веществ (обычно в присутствии производных спиртов или аминов). Главным образом, твердые подложки пропитываются микроэмulsionью содержащей растворенные соли металлов аналогично тому, как это осуществляется в традиционном методе пропитки [247]. Было показано, что взаимодействие микроэмulsionи с подложкой может быть улучшено с помощью увеличения гидрофобности подложки (например, с помощью силилирования обогащенной гидроксидными группами поверхности подложки), что делает ее более химически совместимой

с микроэмulsionей на стадии осаждения [248]. Это обусловлено нахождением ограниченного количества соли металла в замкнутом пространстве мицелл, которые затем взаимодействуют с подложкой. Вонг (J. S. Wang) и др. недавно описали еще один интересный подход с применением микроэмulsionи вода-жидкий CO₂ (в качестве гидрофобной фазы), стабилизированной поверхностно-активным веществом [бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия] и гексана [249]. Данным методом наночастицы Pd, Rh и Pd-Rh с размерами в диапазоне от 2 до 10 нм могут быть равномерно нанесены на поверхность MWCNT. Наночастицы, полученные микроэмulsionным методом, имеют более узкое распределение по размеру, при этом их размер легче контролировать по сравнению с традиционными методами пропитки и нанесения-осаждения.

Другим многообещающим методом приготовления наночастиц металлов является **химическое газофазное осаждение (CVD)**, которое рассматривается как надежный способ создания высокодисперсных металлических катализаторов, обладающий хорошей воспроизводимостью. Данный метод заключается в испарении (сублимации) металлов и росте наночастиц металлов в условиях высокого вакуума в присутствии избытка стабилизирующих органических растворителей (таких как ароматические углеводороды, алкены, ТГФ) и/или восстановителя (например, H₂) [250]. Получаемые таким образом металлические наночастицы имеют относительно узкое распределение по размерам (2-8 нм). Утверждается, что методом CVD удается осуществить нанесение на различные органические и неорганические подложки с получением высокоактивных гетерогенных катализаторов [251]. При этом не наблюдается образования крупных агломерированных частиц как в других методах. Тем не менее, существует ряд ограничений применения метода CVD, связанных со значениями давления паров предшественника наночастиц и кинетикой в условиях ограниченного массообмена.

Метод электрохимического восстановления не является широко распространенным. Тем не менее, сообщается о применении данного метода для нанесения металлических наночастиц на углеродные подложки [252]. Электроосаждение наночастиц платины в потенциостатических условиях осуществляется в кислой среде из водного раствора H₂PtCl₆. При этом часто требуется использование стабилизаторов (например, тетра-алкиламмониевых солей) для предотвращения осаждения частиц на поверхности катода.

В литературе описано большое количество физических методов получения наночастиц, основанных на применении ультразвука, микроволнового излучения, ультрафиолета, лазера, плазмы, сверхкритических жидкостей.

В последние годы получили широкое распространение **методыsonoхимии**, которая занимается изучением влиянием ультразвуковых волн на химические системы. Ультразвук значительно увеличивает массоперенос, уменьшая толщину диффузационного слоя, а также

может изменять морфологию поверхности обрабатываемого материала, при этом обычно увеличивая площадь контактной поверхности [253]. В отличие от других методов осаждение и восстановление частиц посредством ультразвука происходит почти одновременно, что позволяет исключить стадию нагревания [254].

Нагао (D. Nagao) и соавт. продемонстрировали возможность контролировать распределение наночастиц по размерам с помощью ультразвука при приготовлении наночастиц Pt-Ru нанесенных на углеродные материалы с использованием NaBH_4 в качестве дополнительного восстановителя [255]. Также вsonoхимическом методе нанесения в качестве восстановителей используются водород и полиолы [254].

Чрезвычайно эффективным методом нанесения металлических частиц в современной прикладной химии является **микроволновое облучение**. В частности, приготовление металлических наночастиц с помощью микроволнового (СВЧ) облучения обладает рядом преимуществ перед обычными методами нагрева. Например, этот метод позволяет уменьшить время приготовления и позволяет получать частицы меньшего размера (1-5 нм) и более узкое распределение частиц по размерам [256]. В данном методе в качестве предшественников металла обычно используются соли металлов. Существует множество работ, в которых описывается получение различных наноматериалов, таких как наночастицы металлов, оксидов, биметаллических сплавов и полупроводников с помощью микроволнового излучения. При этом удавалось обеспечить хороший контроль формы и размеров частиц без использования высоких температур и давлений [257-261].

Гаптон (B. F. Gupton) и соавт. описывают метод нанесения металлических частиц палладия на поверхность графена с применением СВЧ-излучения (Рисунок 1.7) [227]. Благодаря разнице в диэлектрической проницаемости растворителя и реагентов, с помощью СВЧ-излучения удается обеспечить передачу энергии непосредственно реагентам, что приводит к мгновенному увеличению температуры. Такое увеличение температуры в системе оксид графита, соль палладия в присутствии гидразина в качестве восстанавливающего реагента обеспечивал быстрое и эффективное восстановление палладия до металлических наночастиц, которые равномерно распределялись по поверхности графеновых слоев. Параллельно происходит быстрое восстановление оксида графита гидратом гидразина в условиях СВЧ-облучения с образованием C-C и C=C связей и быстрое удаление кислорода. С помощью регулирования мощности и времени облучения можно достичь почти одновременного восстановления оксида графита и палладиевой соли. СВЧ-облучение позволяет лучше контролировать степень восстановления гидразином оксида графита в отличие от обычного нагрева.

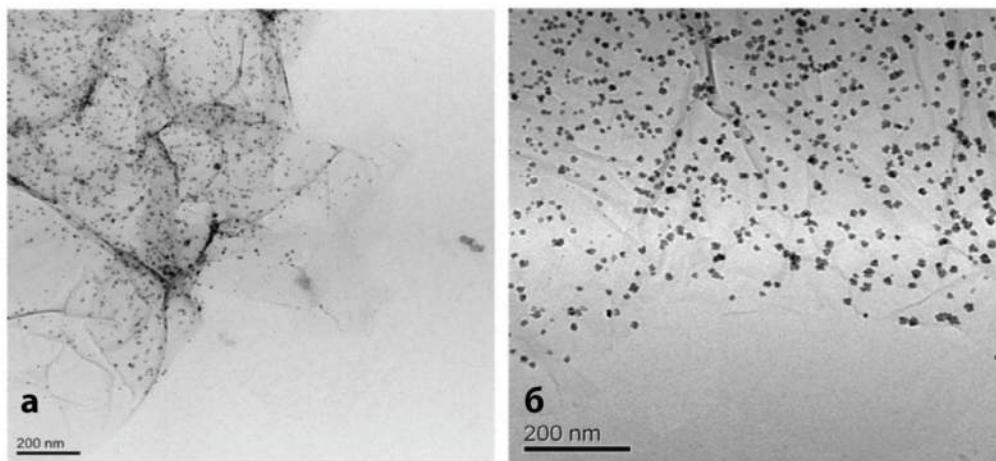


Рисунок 1.7. Изображения, полученные методом ТЕМ, наночастиц палладия на восстановленном графене (а) и оксиде графита (б), полученных микроволновой обработкой смеси оксида графита и нитрата палладия в присутствии и отсутствии гидразина, соответственно.

С помощью полиол-микроволнового метода осуществлялось нанесение Pt и Pt-Ru наночастиц на углерод vulcan XC-72 и SWCNT [262]. Металлические наночастицы были приготовлены в растворе этиленгликоля, а затем перенесены в толуол с использованием додекантиола. Исходный коллоидный раствор был приготовлен нагреванием до 170 °C в микроволновом реакторе в течение 60 секунд. После переноса в толуол наночастицы были осаждены на углеродную подложку с помощью упаривания растворителя. Для удаления тиолового защитного слоя материал нагревался до 360 °C в течение 5 часов в атмосфере аргона. Однако такой подход не позволял достичь хорошей дисперсности металлических наночастиц на поверхности подложки.

Наночастицы могут быть также получены путем испарения металла или смеси металлов **с помощью импульсного лазера**, что позволяет осуществлять контролируемое нанесение наночастиц на различные подложки. Использование лазера дает большое количество преимуществ в получении наночастиц. С помощью метода лазерного испарения удается осуществлять контроль геометрии частиц при условии хорошо подобранных температуры и давления [263]. Лазерное испарение обычно не требует применения растворителей и химических соединений в качестве предшественников, поэтому позволяет избежать загрязнения наночастиц примесями. При этом может быть использован практически любой металл или смесь металлов в любом соотношении и в различных формах (пленка, лист и порошок). Таким образом, размер и состав наночастиц может быть подобран для создания катализаторов под конкретное применение. Данная технология имеет большие перспективы, так как не дает побочных продуктов и может быть масштабирована для промышленных применений.

Еще одним экологически чистым подходом для получения целого ряда металлических наночастиц является **использование сверхкритических жидкостей**. Вопросы получения наночастиц в сверхкритических жидкостях подробно рассмотрены в обзоре Чжанга (Y. Zhang) и соавт. [264]. Сверхкритические жидкости являются подходящей средой для переноса предшественников наночастиц, так как они обладают высокой степенью диффузии, и при подходящих температуре и давлении могут быть эффективно использованы для нанесения наночастиц на поверхность подложек. Однако многие металлические предшественники обладают ограниченной растворимостью в сверхкритических жидкостях, в этом случае используются дополнительные со-растворители и другие модификаторы.

Наиболее общий подход для приготовления металлических наночастиц включает в себя растворение металлического предшественника в сверхкритической жидкости (например, в сверхкритическом диоксиде углерода) с последующим добавлением подложки в различных условиях. Предшественник наночастиц может быть восстановлен до металлического состояния тремя различными путями: 1) химическое восстановление в сверхкритической жидкости с помощью подходящего восстановителя (например, H_2 или этанол); 2) термическое восстановление в сверхкритической жидкости; 3) термическое разложение (в инертном газе) или химическое восстановление водородом после снижения давления.

Сверхкритические жидкости позволяют достичь лучшего массопереноса благодаря высокой степени диффузии и низкой вязкости по сравнению с обычными растворителями. Более слабое поверхностное натяжение обеспечивает лучшую пропитку и смачивание матрицы, без разрушения пористой микроструктуры и изменения морфологии для некоторых материалов. Примечательно, что существует возможность контролировать дисперсность частиц и их морфологию на различных подложках путем использования различных предшественников металла, изменения загрузки металла и восстановителя или температуры.

Наиболее часто используемым для приготовления наночастиц сверхкритическим растворителем является диоксид углерода, что связано с его доступностью, низкой стоимостью, негорючестью и нетоксичностью. Кроме того, диоксид углерода пригоден для широкого диапазона подложек и безопасен для пористых структур.

Для приготовления металлических наночастиц в сверхкритических жидкостях могут использоваться различные подложки. Вай (C. M. Wai) и соавт. показали, что данный метод может быть использован для покрытия MWCNT наночастицами палладия, предшественник палладия при этом восстанавливался водородом [265]. Таким образом, были получены нанесенные наночастицы размером 5-10 нм с хорошей дисперсностью на внешней поверхности углеродных нанотрубок (Рисунок 1.8). В качестве восстановителя использовался H_2 в CO_2 , в качестве растворимого в сверхкритическом CO_2 предшественника металла использовался

Pd(II)- β -кетон. В дальнейшем этот метод был использован и для нанесения наночастиц рутения и родия на многостенные углеродные нанотрубки [266].

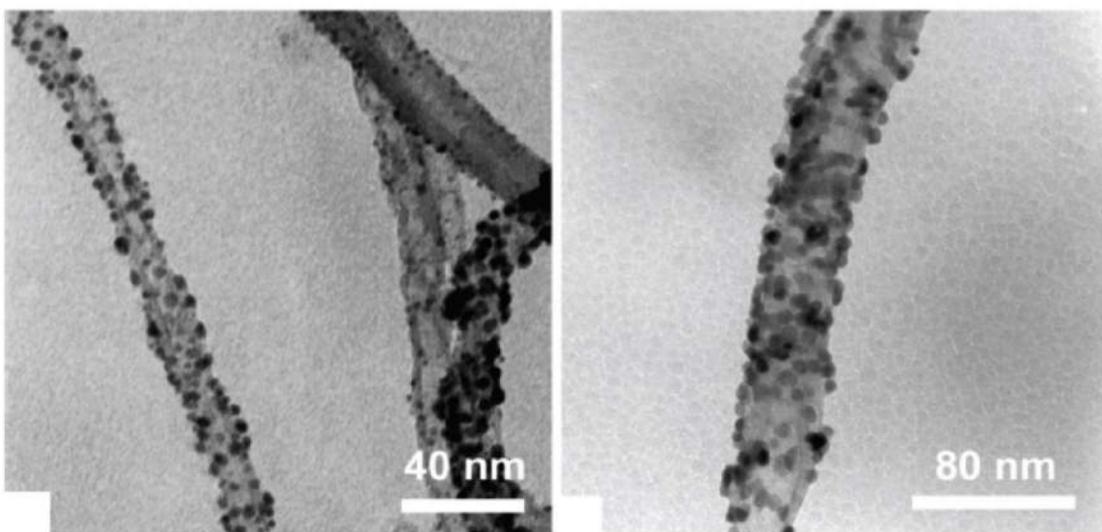


Рисунок 1.8. TEM-изображения MWCNT, декорированных наночастицами палладия после восстановления водородом в сверхкритическом CO₂.

Несмотря на очевидные достоинства данного подхода, для развития метода необходимы дальнейшие исследования проблем растворения органических предшественников в сверхкритических жидкостях, а также стадии восстановления. Другой проблемой метода, препятствующей его широкому распространению, является высокая стоимость оборудования для работы со сверхкритическими жидкостями.

Можно заключить, что каждый из множества существующих методов нанесения металлических частиц на углеродные подложки обладает своими достоинствами и недостатками. Универсального метода нанесения металлических частиц на углеродные подложки не существует. Для решения конкретной задачи приготовления катализатора необходимо выбирать метод нанесения с учетом различных факторов, таких как вероятность изменения морфологии подложки, вероятность сорбции добавок подложкой, возможность неполного восстановления металлических частиц, возможность их агломерации и мн. др. Многие из данных факторов до сих пор не изучены в полной мере, что может приводить к снижению воспроизводимости при применении катализаторов приготовленных различными методами.

1.3.3. Особенности прикрепления наночастиц к углеродным подложкам

Графит, графен, углеродные нанотрубки и некоторые другие углеродные материалы не содержат большого количества функциональных групп на поверхности. Поэтому главными центрами, к которым прикрепляются частицы металлов в процессе нанесения на углеродную подложку в таких материалах, являются дефекты. Фан (Y. Fan) и соавт. сообщили об интересном методе идентификации расположения поверхностных химических дефектов на

SWCNT с помощью нанесения наночастиц селена через селективное окисление абсорбированного H₂Se в мягких условиях [267]. После нанесения с помощью микроскопии удалось наблюдать центры крепления наночастиц Se, которые соответствовали дефектным областям нанотрубок.

Для оценки роли поверхностных дефектов были исследованы взаимодействия между железом, кобальтом или никелем и MWCNT, SWCNT, активированным углем или слоями графита [268]. На SWCNT и графитовых слоях не наблюдалось покрытия наночастицами металла при нанесении методом влажной пропитки из-за низкой плотности поверхностных дефектов. Для MWCNT и активированного угля наблюдалось более плотное покрытие частицами металлов.

С помощью реакции между диспергированными многостенными углеродными нанотрубками и солью меди были получены наночастицы меди и медная нанопроволока [269]. Любопытно, что при изменении количества соли меди, значительные изменения наблюдались и в форме осажденного металла. Если мольная доля предшественника металла была меньше 1%, то наблюдались маленькие частицы (менее 10 нм), тогда как если долю предшественника металла увеличивали до 2% получались более крупные наночастицы (25-35 нм). Принципиально другой типnanoструктур наблюдался, если бралось соотношение медной соли и нанотрубок 1:1. При этом получался губчатый материал, а методы сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) электронной микроскопии показали образование медной нанопроволоки на CNT.

Образование нанопроволок и прикрепление металлических частиц к краям графеновых листов описано еще в ряде исследований [270, 271]. Так Сантос (E. Santos) и соавт. [272] изучали образование металлической (Ag, Au, Pt) нанопроволоки на краях высокоориентированного пиролитического графита (HOPG). Энерго-дисперсионный анализ показал наличие кислородсодержащих групп. Экспериментально было показано, что нанопроволока образуется вдоль краев листов со всеми тремя металлами (Ag, Au, Pt), но ее форма и морфология отличаются для разных металлов. Было обнаружено, что энергия взаимодействия между металлическими проволоками и углеродом изменяется в зависимости от металла следующим образом: Pt > Au > Ag. Перераспределение электронов между атомами, участвующими в образовании связи между металлической нанопроволокой и краями листов графита, имеет сложную природу. Было показано, что в связывании участвуют различные орбитали.

Образование нанопроволоки и прикрепление наночастиц палладия к поверхностным дефектам высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) с помощью электрохимического нанесения были исследованы методом атомно-силовой микроскопии

(AFM) [273]. Аналогичные структуры вдоль краев листов графита наблюдались и в случае физического газофазного осаждения Ti с последующим его окислением до TiO_2 и фотокаталитическим осаждением на полученные наночастицы Ag и Pt [274].

Еще одно исследование с использованием метода AFM показало, что нанокластеры платины могут образовывать длинные цепочки вдоль границ доменов, образованных небольшими складками на графене, выращенном на кристалле Pt(111) [275]. Авторы показали, что данные кластеры Pt стабильны до температуры 600 К, при более высоких температурах происходила их агломерация.

Бэкер (J. Baker) и соавт. наблюдали различную каталитическую активность никелевых катализаторов, нанесенных на разные типы углеродных нановолокон [276-278]. Каталитическая активность систем на основе CNF-P и спиралевидных CNF была выше, чем катализаторов, нанесенных на CNF-R. Авторы объясняют это явление различной концентрацией центров адсорбции металлических частиц на поверхности углеродных нановолокон различных типов. Можно различить два типа поверхностей углеродных нановолокон: одни поверхности образованы зигзагообразными краями графеновых листов, другие – кресловидными (Рисунок 1.9). Соотношения зигзагообразных и кресловидных краев в разных типах CNF различаются. Таким образом, сильные различия в каталитической активности и селективности катализаторов на разных CNF можно объяснить различиями в механизмах образования и роста наночастиц металла на разных структурах подложки.

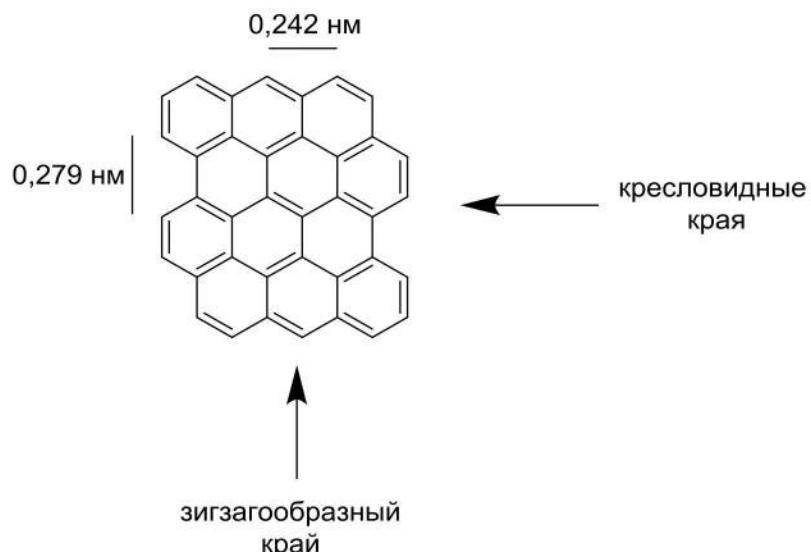


Рисунок 1.9. Типы краев листа sp^2 -углерода.

В ряде работ показано, что центрами прикрепления наночастиц металла, а также реакционными центрами в графене являются дефекты и края [279-281]. На данных участках наблюдаются локальные изменения электронной плотности, что способствует закреплению

адсорбированных частиц и формированию π -комплекса между d-орбиталами атома металла и p-орбиталами углерода.

Образование ковалентной связи между атомами углерода подложки и атомами металла было доказано в ряде исследований методом теории функционала плотности (DFT), а также экспериментально [279-282]. Ефименко (I. Efremenko) и Шейнтак (M. Sheintuch) выполнили орбитальный анализ взаимодействия углеродных материалов и атомов Pd, а также кластеров Pd, таким образом, удалось получить представления о типах связей в Pd/C, эффектах функциональных групп и росте кластеров на углеродной поверхности [283, 284]. Это исследование позволило обнаружить, что ненасыщенные поверхностные атомы углерода образовывали намного более сильные связи с атомами Pd, чем базальная графитовая плоскость, благодаря образованию нескольких связей Pd-C и стабилизации π -электронной системы несколькими соседними ароматическими кольцами. Орбитальный анализ показал, что Pd 5s-орбиталь сильно акцептирует электронную плотность от ближайших атомов C, в то время как Pd 4d-орбитали донируют электронную плотность в обратном направлении. Благодаря превосходным электроно-транспортным свойствам графена, донированные электроны от Pd 4d-орбиталей делокализуются в непосредственной близости от краев графена, что приводит к частичной компенсации дефицита электронов в ненасыщенных циклах.

Взаимодействия между кластерами никеля и платины с кресловидными и зигзагообразными краями, а также базальной поверхностью было исследовано с помощью метода моделирования молекулярной динамики ReaxFF MD [283-285]. Было обнаружено, что атомы Pt и Ni преимущественно связываются в промежутке между двумя прилегающими графеновыми краями. Показано, что кластеры платины могут достаточно хорошо связываться с базальной поверхностью, в то время как кластеры Ni и Pd с базальной поверхностью связываются слабо. Энергия связывания кластеров Ni и Pd одинакова как для кресловидных краев, так и для зигзагообразных краев, в то время как кластеры Pt преимущественно связываются с кресловидными краями.

Распространенной техникой предварительной подготовки углеродных подложек является химическая или термическая активация с целью увеличения концентрации поверхностных функциональных групп. Такая активация способствует улучшению дисперсности металлической фазы на поверхности катализатора, а также изменяет тип взаимодействия металлических частиц с подложкой, что в свою очередь может влиять на активность и селективность катализатора [286-287]. Карбонильные и карбоксильные группы на поверхности углеродных материалов являются центрами образования наночастиц металлов [288]. Среди различных методов, которые применяются для более или менее интенсивного окисления поверхностей углеродных материалов, наиболее распространенным является

обработка азотной кислотой или смесью кислот, что позволяет вводить различные кислородсодержащие функциональные группы, главным образом карбоксильные. Данный метод может применяться как для функционализации классических углеродных материалов, таких как активированный уголь, а также для функционализации углеродных нановолокон и нанотрубок [289-291]. При этом для получения поверхностных кислородсодержащих групп на одностенных углеродных нанотрубках обязательным требованием является использование разбавленной азотной кислоты с целью минимизировать повреждение углеродного материала.

Нужно отметить, что в случае использования в качестве углеродной подложки такого перспективного материала как графен могут возникнуть значительные сложности с агломерацией наносимых наночастиц. Это связано с тем, что базальная плоскость графена, а также графита, является чрезвычайно инертной с небольшим энергетическим барьером для диффузии адсорбированных частиц [292]. В результате это приводит к таким нежелательным последствиям как агрегация частиц [293]. В связи с этим необходим поиск путей стабилизации частиц металлов на графеновой поверхности [294]. Возможным решением данной проблемы является прикрепление частиц катализатора к предварительно сформированным на углеродной подложке дефектам. Так, Браухль (G. Brauchle) и соавт. ионной бомбардировкой высоко ориентированного пиролитического графита (HOPG) впервые создали наноразмерные углубления в углеродном материале [295].

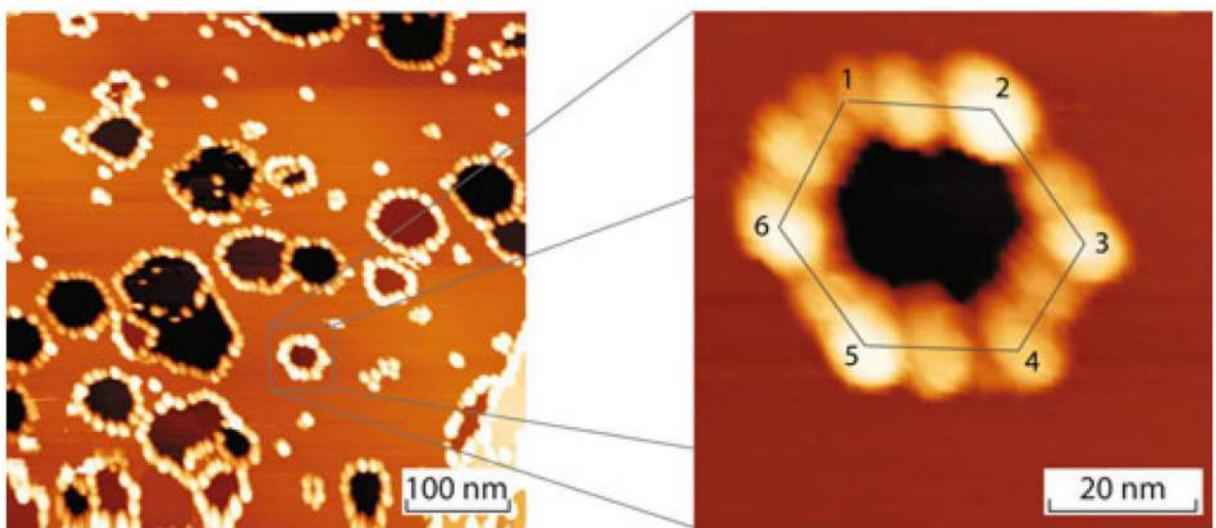


Рисунок 1.10. AFM-изображения стабилизованных наночастиц золота и наноуглублений в HOPG, сделанных методом ионной бомбардировки [292].

В другом исследовании Гугентоблер (M. Hugentobler) и соавт. продемонстрировали, что кластеры золота с диаметром около 5 нм могут быть успешно стабилизированы в наноуглублениях графита, сформированных ионной бомбардировкой [292] (Рисунок 1.10). Данные работы указывают на большие перспективы получения катализаторов со стабилизованными в наноуглублениях металлическими наночастицами. Вероятность

образования агрегатов металла в таких системах значительно снижается, а количество циклов повторного использования катализатора может многократно вырасти. Ко всему прочему, катализаторы на основе нанесенных в углубления углеродных материалов металлическими частицами могут продемонстрировать отличную селективность, так как наноуглубления могут обеспечить протекание сложных реакций с малостабильными продуктами.

1.3.4. Основные характеристики катализаторов, нанесенных на углеродные материалы

Для нанесенных на активированный уголь металлических катализаторов (М/С) большое значение имеет ряд характеристик. Часть этих характеристик, связанных с природой углеродных подложек, упоминалась выше (раздел 1.3.1) – это структурные особенности, связанные с исходным сырьем и методиками приготовления углеродного материала и его активации, наличием функциональных групп и содержанием воды в углеродной подложке. Другая часть характеристик нанесенных на углеродные материалы металлических катализаторов определяется особенностями нанесения самого металла на подложку. Данные характеристики играют ключевую роль в активности и селективности нанесенных катализаторов.

Первая характеристика – степень окисления нанесенного металла. Большинство коммерчески доступных катализаторов палладий на активированном угле Pd/C содержит смесь частиц Pd^{2+} и Pd^0 , соотношение этих частиц зависит от способа приготовления катализатора [194].

Вторая характеристика – дисперсность частиц палладия на подложке. В случае пористого материала, такого как активированный уголь, может быть реализовано три схемы распределения каталитических частиц. В случае расположения металлических частиц только на поверхности подложки такое распределение называется яичная скорлупа (*eggshell distribution*). При расположении каталитических частиц внутри пор такая схема распределения называется толстой оболочкой (*thickshell distribution*). Третьим вариантом является однородное распределение каталитических частиц в объеме носителя (*uniform distribution*) [194].

Одной из важнейших характеристик нанесенных катализаторов является форма и размер каталитических частиц. Эти два параметра напрямую определяют количество каталитических центров и механизм работы этих центров. У катализаторов с хорошей каталитической активностью размер частиц обычно лежит в диапазоне от 2 до 20 нм. Частицы большего размера дают низкую каталитическую активность [194].

В процессе работы катализатора часто происходит агломерация каталитических частиц и их спекание. В результате с увеличением количества каталитических циклов диаметр частиц металла растет, а каталитическая активность, как следствие, падает. Поэтому не менее важной

характеристикой является равномерность распределения каталитических частиц по поверхности. Высокая дисперсность наночастиц на носителе снижает вероятность их агломерации и спекания.

Форма каталитических частиц имеет не менее важное значение. Было показано, что селективность реакций можно контролировать, используя нанесенные катализаторы с металлическими частицами соответствующей формы [296, 297]. Получение металлических наночастиц определенной формы является более сложной задачей, чем контроль размера, тем не менее, за последнее время удалось получить металлические наночастицы различных форм – сферические, кубические, кубо-октаэдрические, тетраэдрические, а также наночастицы более экзотических форм, таких как наностержни, нанозвезды, нанодендриты и т.д. [298]. Контроль формы частиц достигается изменением температуры, соотношений реагентов, типов восстановителя и стабилизатора и т.д. Зависимость свойств от формы наночастиц может быть связана с различной активностью атомов металла в зависимости от геометрии их расположения. Например, было показано, что тетраэдрические наночастицы платины с (111) гранями способствуют изомеризации *цис*-2-бутена в *транс*-изомер, в то время как кубические наночастицы с гранями (100) катализируют обратную реакцию [298].

На основе литературных данных можно заключить, что в настоящее время активно ведутся разработки методов получения нанесенных на углеродные материалы металлических катализаторов. Показано, что на активность таких катализаторов в значительной мере влияет природа углеродного материала и способы нанесения металлических частиц. Существенной проблемой является агломерация и спекание каталитических частиц, что снижает активность таких катализаторов. С одной стороны эту проблему можно решить, используя в качестве подложек углеродные материалы с высокой удельной площадью поверхности, такие как активированные угли, углеродные нанотрубки и графен. Недостатками этих материалов являются проблемы с массопереносом реагентов из-за микропористой структуры углеродного материала, а также сложности с воспроизводимостью получения таких материалов, недостатками же графена и углеродных нанотрубок являются также их высокая цена и сложность получения. Поэтому перспективным направлением является изучение альтернативных методов стабилизации металлических частиц на углеродной поверхности, а также разработка методов модификации углеродной поверхности. Данные методы на текущий момент слабо освещены в литературе и систематических исследований методов модификации углеродной поверхности и влияния такой модификации на работу катализаторов не представлено.

Важнейшей задачей является понимание механизма катализа органических реакций в присутствии нанесенных катализаторов. Сложность механизма гетерогенного катализа, возможность реализации нескольких каталитических путей и трудности с исследованием механизма гетерогенного катализа препятствует развитию данной области и разработке каталитических систем с заданными свойствами. Перенос знаний и опыта в сфере получения и свойств нанесенных катализаторов на проблемы тонкого органического синтеза открывает широкие перспективы в совершенствовании процессов получения множества важных соединений.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Формирование нанесенных на углеродные материалы катализаторов

2.1.1. Нанесение наночастиц палладия на поверхность графита из раствора Pd₂dba₃

Как отмечалось в разделе 1.3. литературного обзора, определяющее значение для эффективной работы катализатора имеют распределение каталитических частиц на поверхности и способ их прикрепления к подложке. Способ крепления к подложке каталитических частиц определяет как механизм работы катализатора, так и стабильность самих частиц. Стабилизированные частицы меньше склонны к вымыванию в раствор, поэтому перед нанесением на подложку углеродный материал активируют, прививая к его поверхности функциональные группы. По этой же причине может не наблюдаться прикрепления наночастиц к SWCNT, а на пористой и дефектной поверхности активированных углей, как правило, наблюдается равномерное распределение металлических частиц. Можно ожидать, что все реакции с участием углеродных материалов происходят именно на дефектных участках, как на наиболее химически активных, в то время как базальная бездефектная поверхность остается инертной. В связи с этим большой интерес представляет процесс прикрепления наночастиц металла к дефектам углеродной поверхности. Вопрос о том, как будет происходить прикрепление металлических наночастиц к поверхностям, на которых одновременно присутствуют области с различным количеством и типом дефектов, ранее не изучался. Для такого исследования графит является оптимальным выбором благодаря разнообразию поверхности. В то же время, поверхность графита можно рассматривать как модельную по отношению ко всем прочим углеродным материалам. Можно ожидать, что аналогичные дефектные структуры присутствуют на всех углеродных материалах sp²-форм.

Ранее было показано, что комплекс Pd₂dba₃ в хлороформе склонен к разложению с образованием металлических наночастиц [299]. В настоящей работе данное явление было использовано для нанесения наночастиц палладия на углеродные материалы. Этот подход позволял избежать стадии прокаливания и использования восстановителей, т.к. в исходном комплексе палладий находится в нулевой степени окисления. Образование металлических наночастиц со средним диаметром 5-7 нм происходило при температуре 40-50 °C и сопровождалось обесцвечиванием раствора Pd₂dba₃. Раствор становился полностью бесцветным в течение 2-5 часов, при этом весь палладий переходил из раствора на подложку с образованием наночастиц. Было обнаружено, что палладиевые наночастицы распределяются по поверхности графита не хаотично, а выстраиваясь в цепочки и формируя определенный узор на углеродной поверхности. Наночастицы палладия селективно прикреплялись к дефектам и другим активным центрам углеродного материала, таким как края листов графита. Таким образом,

принципиальной особенностью описанной методики нанесения является возможность дифференцировать участки на углеродных материалах в зависимости от количества и типа дефектов.

Растворение комплекса Pd_2dba_3 в хлороформе приводит к образованию темно-красного раствора, в котором при комнатной температуре образуются центры кристаллизации палладиевых наночастиц. Добавление углеродного материала в раствор с последующим перемешиванием суспензии приводит к взаимодействию углерода с палладиевыми центрами и полному разложению Pd_2dba_3 в растворе. Скорость разложения комплекса зависела от температуры и типа углеродного материала. Если в присутствии графита процесс занимал 2 часа при 50°C и концентрации раствора 0,5 мг/мл, то в присутствии такого же количества многослойных углеродных нанотрубок процесс завершался всего за 15 минут. При той же температуре без добавления углеродных материалов обесцвечивание раствора Pd_2dba_3 продолжалось более 10 часов и приводило к формированию на стенках колбы палладиевого зеркала. Следует отметить, что в присутствии углеродных материалов разложение комплекса происходило без образования палладиевого зеркала на стенках колбы. Степень завершенности процесса можно было легко контролировать благодаря изменению цвета раствора от темно-красного до бесцветного (Рисунок 2.1а, б). Мониторинг процесса с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) наглядно показал снижение концентрации $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ в суспензии с графитом при перемешивании при 40°C и образование свободного некоординированного лиганда dba (Рисунок 2.1в).

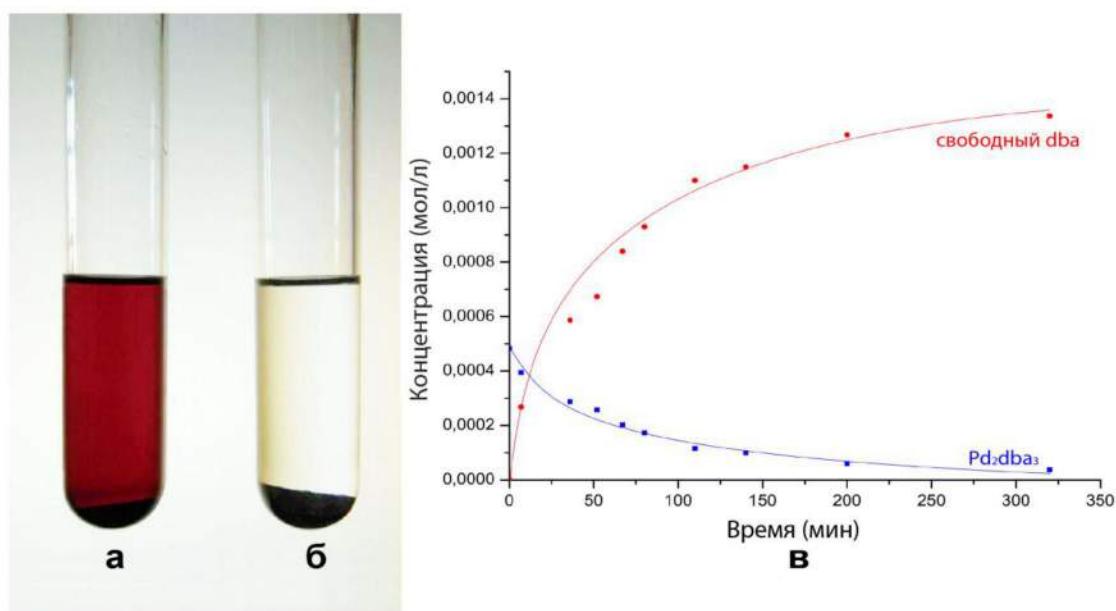


Рисунок 2.1. ЯМР-мониторинг процесса нанесения PdNPs на графит: исходный раствор Pd_2dba_3 в CDCl_3 с добавлением углеродного материала (а); раствор после перемешивания в течение 5 часов при 40°C (б); кривые изменения концентраций по данным ^1H ЯМР-спектроскопии (в): синяя линия – концентрация раствора Pd_2dba_3 , красная линия – концентрация лиганда dba .

Из литературных данных известно, что дефекты углеродной поверхности являются реакционноспособными центрами и обладают высокой химической активностью [300-306]. Таким образом, взаимодействие зародышей наночастиц палладия с графитом позволяло получить декорированную металлическими частицами углеродную поверхность. Участки декорированной поверхности можно было дифференцировать в зависимости от степени химической активности. Данное явление дает возможность для визуализации реакционной способности и картографирования дефектов на поверхности углеродных материалов с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), которая позволяет наблюдать упорядоченное прикрепление наночастиц Pd к углеродной поверхности (Рисунок 2.2).

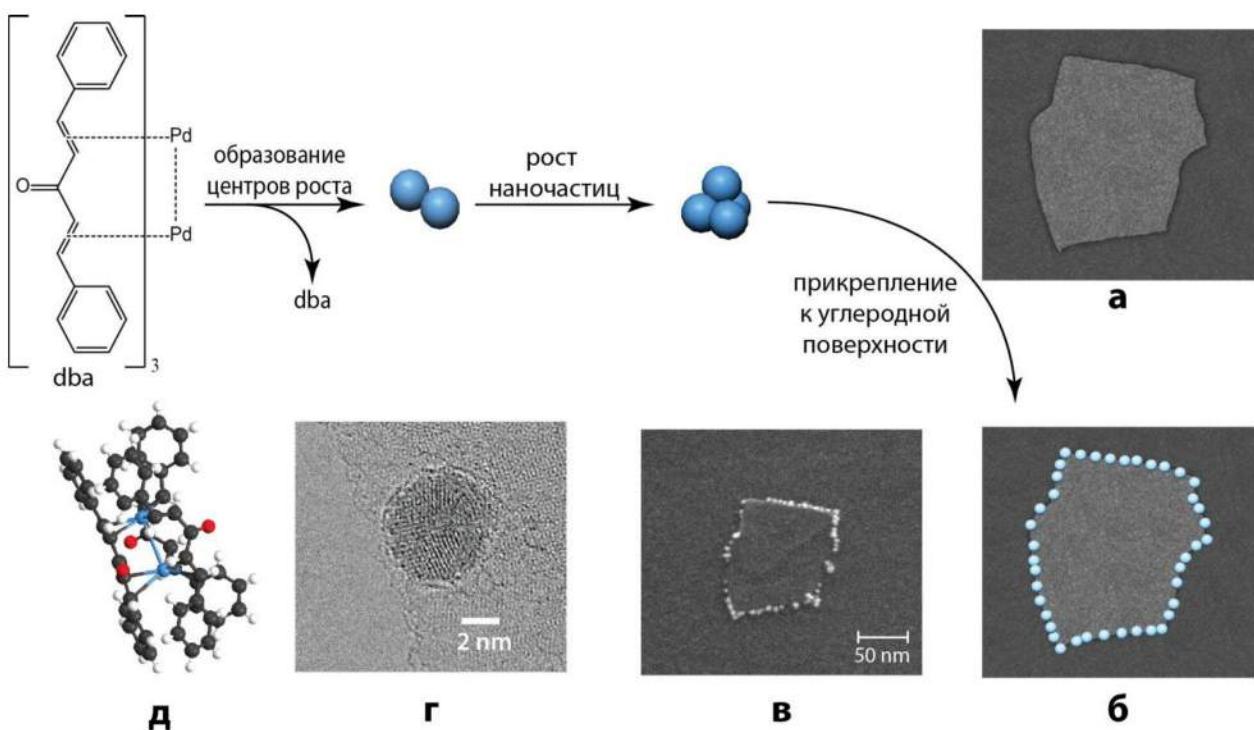


Рисунок 2.2. Схема визуализации дефектов на углеродной поверхности: образование центров роста частиц Pd и их взаимодействие с углеродной поверхностью (а); прикрепление к ступенчатым краям графенового листа (б); SEM-изображение расположения наночастиц палладия (в); STEM-изображение наночастицы, прикрепленной к углеродной поверхности (г); шаростержневая модель комплекса трис(дибензилиденакетон)дипалладия (0) (д).

Описанный подход позволил выявить несколько различных схем распределения реакционной активности и типов дефектов (Рисунок 2.3). На рисунке 2.3а в основном видны отдельные наночастицы Pd, которые, вероятно, прикреплены к точечным дефектам. Такое распределение наночастиц позволяет выявлять участки углеродной поверхности, содержащие единичные вакансии, дефекты Стоуна-Уолса, примесные замещения и адатомы. На рисунке 2.3б видны локальные скопления наночастиц Pd, которые, вероятно, образуются благодаря наличию в этой области более обширных дефектов, таких как множественные вакансии. Как показано на рисунке 2.3в, палладиевые наночастицы выстроились в короткие цепочки на

поверхности графена, что соответствует декорированию линейных дефектов. На рисунке 2.3г цепочки палладиевых наночастиц, вероятно, располагаются вдоль границ зерен графита, образуя сетчатую структуру, что позволяет визуализировать отдельные домены графита. Рисунок 2.3е демонстрирует палладиевые наночастицы, выстроившиеся в длинные линии вдоль изгибов графита, которые возникают из-за топологических дефектов на поверхности углеродного материала.

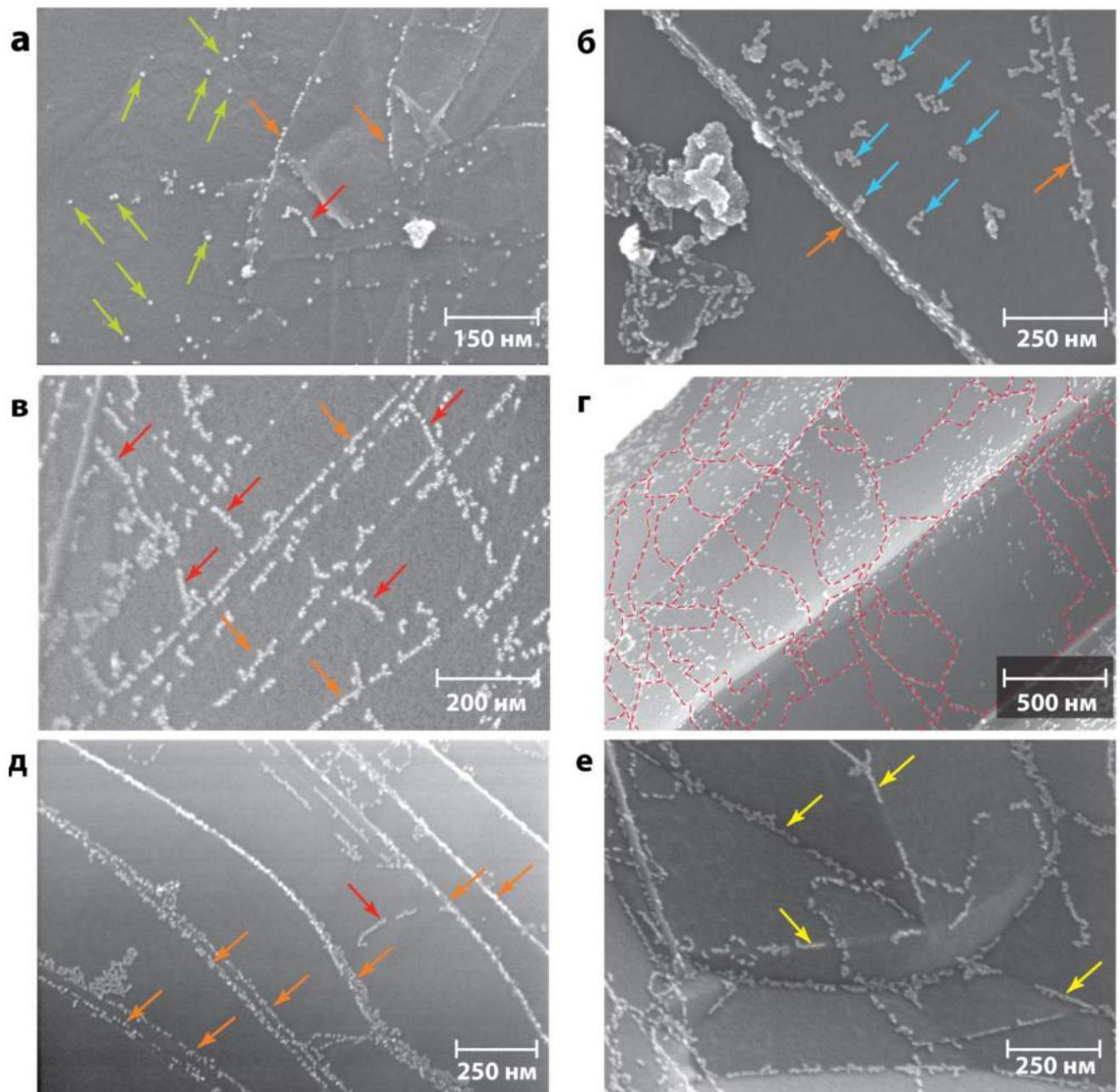


Рисунок 2.3. Различные схемы расположения дефектов на поверхности графита, выявленные с помощью наночастиц Pd (а-е): зеленые стрелки указывают на точечные дефекты, например дефекты Стоуна-Уэльса или единичные вакансии (а); голубые стрелки указывают более крупные дефекты, такие как множественные вакансии (б); красными стрелками обозначены линейные дефекты (а, в, д); пунктирные красные линии обозначают границы зерен (г); оранжевые стрелки указывают на ступенчатые края графитовых листов (а, б, в, г, д); желтыми стрелками показаны топологические дефекты (е).

Большинство упомянутых изображений (Рисунки 2.3а-д) содержат цепочки наночастиц палладия, расположенных вдоль краев листов графита. Описанные схемы расположения наночастиц хорошо воспроизводятся; было проведено статистическое исследование на основе анализа более 1000 микроскопических изображений, записанных со 150 образцов.

При использовании раствора Pd_2dba_3 в хлороформе на способность образующихся наночастиц располагаться на углеродной поверхности согласно описанным схемам также влиял ряд факторов, среди которых тип углеродного материала, концентрация раствора, количество углеродного материала и температура.

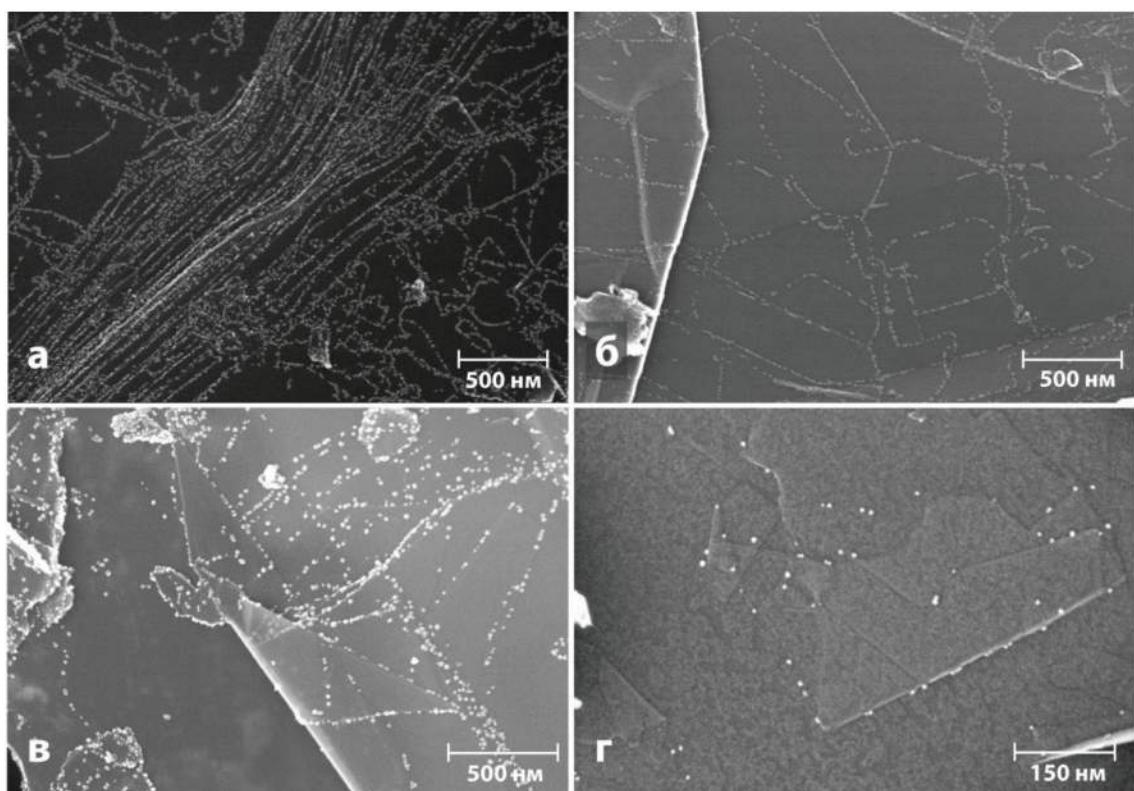
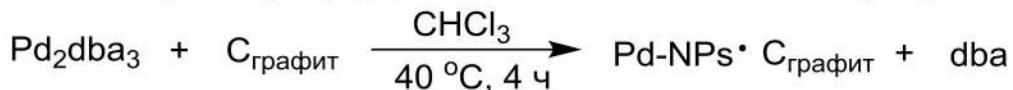


Рисунок 2.4. SEM-изображения: (а) наночастицы палладия образующие цепочки вдоль краев графитовых листов (размер наночастиц 6-7 нм); (б) расположение наночастиц палладия вдоль границ доменов графита (размер наночастиц 6-7 нм); (в) образование более крупных частиц палладия (8-14 нм) и их агломератов при высокой концентрации раствора (2 мг/мл); (г) низкая концентрация раствора (0,1 мг/мл) приводит к образованию недостаточного количества наночастиц палладия с незначительным уменьшением их размера (5 нм).

Изменение соотношения $\text{Pd}:\text{углерод}$ приводило к изменению степени покрытия поверхности (Таблица 2.1, пункты 1-10). Использование слишком больших концентраций раствора и маленьких навесок углеродного материала приводило к образованию частиц большого размера и их агломерации (Рисунок 2.4в, Таблица 2.1, пункты 5-6). При увеличении концентрации раствора частицы начинали заполнять всю поверхность углеродного материала. При низких концентрациях получались частицы несколько меньшего размера, а их количества было недостаточно, чтобы формировать непрерывные цепочки вдоль линейных дефектов

(Рисунок 2.4г, Таблица 2.1, пункты 1-2). Оптимальная концентрация раствора, которая позволяла качественно визуализировать дефекты углеродной поверхности, составила 0,5 мг/мл для навески графита в 100 мг (Рисунок 2.4а, б).

Таблица 2.1. Контроль картографирования наночастицами палладия углеродной поверхности.



Пункт	Pd ₂ dba ₃ , мг ^a	Объем раствора, мл	Углеродный материал, мг	Средний диаметр наночастиц, нм	Покрытие Pd-NPs углеродной поверхности ^b
1	0.400	5.0	100	5±2	Низкое
2	0.500	5.0	100	5±1	Низкое
3	1.250	5.0	100	7±2	Среднее
4	2.500	5.0	100	8±3	Среднее
5	5.000	5.0	100	9±3	Высокое
6	10.000	5.0	100	14±3	Высокое
7	1.000	5.0	200	9±3	Низкое
8	1.000	5.0	400	6±1	Очень низкое
9	12.500	25.0	500	6±2	Среднее
10	1.000	5.0	100	7±2	Среднее
11	1.000	2.0	50	6±1	Среднее
12	1.000	5.0	20	11±3	Высокое
13	0.500	2.0	15	6±1	Среднее
14	0.500	1.0	10	5±1	Среднее
15	0.025	0.5	1	7±2	Среднее

^a Масса комплекса в растворе; ^b покрытие измерялось как количество наночастиц на единицу площади поверхности: 0-800 частиц/мкм², 800-2000 частиц/мкм², больше чем 2000 частиц/мкм² для низкого, среднего и высокого, соответственно.

Разработанный метод нанесения наночастиц палладия с помощью раствора Pd₂dba₃ был промасштабирован для навесок графита от 1 мг до 500 мг. Для каждой из навесок были подобраны соотношения реагентов, при которых размер частиц и их количество было

оптимальным, т.е. не наблюдалось агломерации частиц, и их количество было достаточным, чтобы формировать непрерывные структуры (Таблица 2.1, пункты 9-15).

Процесс визуализации поверхностных дефектов с использованием разработанной методики был исследован с помощью анализа временной динамики картографирования дефектов частицами палладия (Рисунок 2.5.). Степень покрытия наночастицами поверхности графита постепенно увеличивалась до осаждения всего палладия из раствора. На первом этапе происходило прикрепление отдельных наночастиц к наиболее реакционноспособным дефектным участкам с последующим включением менее реакционноспособных дефектных областей на поверхности углерода и формированием цепочек наночастиц на отдельных областях графита. В ходе процесса происходит увеличение степени покрытия углеродной поверхности и образование непрерывных цепочек по краям и границам доменов. Следует отметить, что размер наночастиц быстро стабилизировался и оставался практически неизменным на протяжении всего процесса.

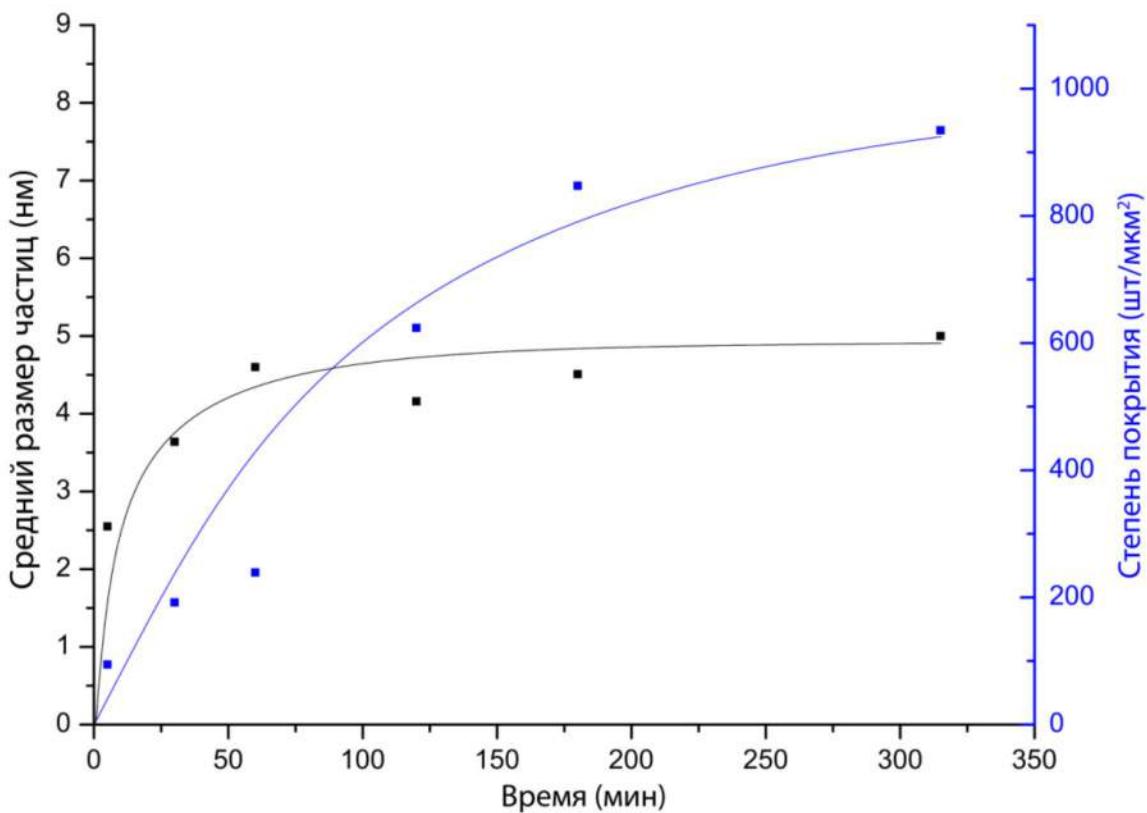


Рисунок 2.5. Временная динамика процесса визуализации. Изменения степени покрытия поверхности углеродного материала (чёрная кривая) и размера палладиевых частиц прикрепленных к поверхности (синяя кривая).

Размер наночастиц металла также можно было контролировать, изменяя температуру, при которой происходит осаждение. Так, при кипячении суспензии графита в растворе комплекса Pd_2dba_3 в хлороформе удавалось получить наночастицы палладия со средним диаметром 2-3 нм. Также при кипячении сокращалось и время нанесения (т.е. время за которое

раствор полностью обесцвечивался) с нескольких часов до 1 минуты. В то же время, при кипячении наблюдалось образование некоторого количества агломератов наночастиц палладия, в то время как при 40 °C и 50 °C образования агломератов не наблюдалось. По этой причине дальнейшие эксперименты проводились при данных температурах как наиболее оптимальных.

XANES спектроскопия на L_{III}-крае палладия показала, что прикрепленные к углероду PdNPs, нанесенные из раствора Pd₂dba₃ на графит, являются именно частицами металла со степенью окисления 0. В качестве образцов сравнения были использованы стандартные соединения (Pd₂dba₃·CHCl₃ и палладиевая фольга), XANES спектры которых были также записаны; после чего было проведено сравнение со спектром исследуемого образца (Рисунок 2.6).

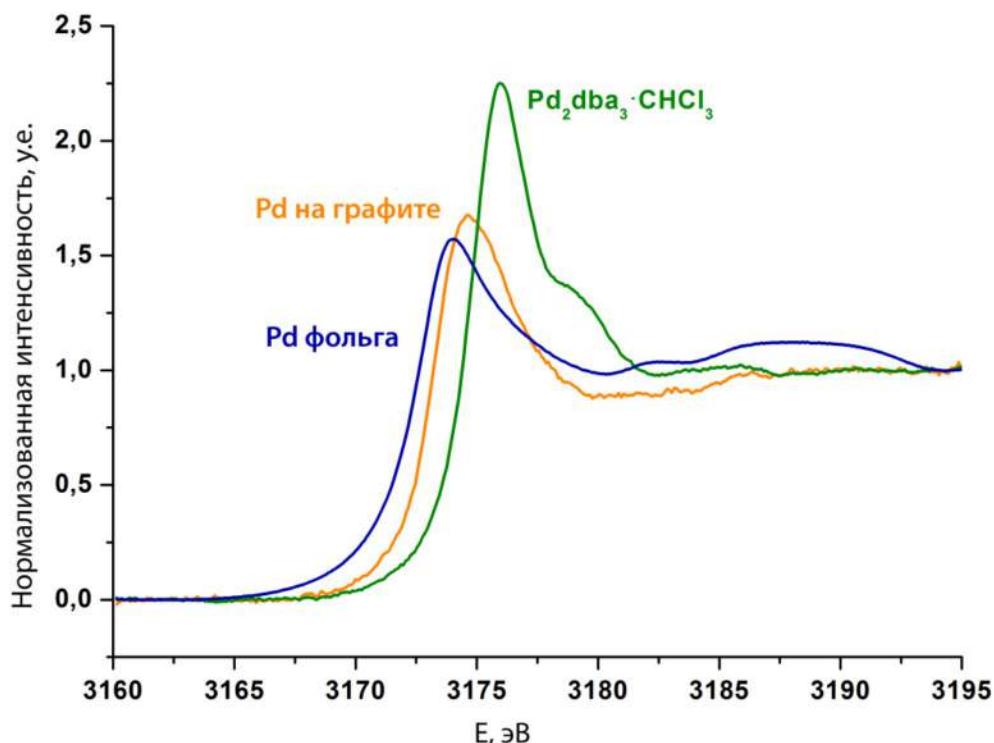


Рисунок 2.6. XANES-спектры палладиевых наночастиц, нанесенных на графит, исходного Pd₂dba₃·CHCl₃ и палладиевой фольги в качестве стандартного образца.

Хотя считается, что палладий в обоих стандартных соединениях имеет одну и ту же степень окисления, имеет место заметное смещение положения белой линии в спектрах XANES Pd L_{III}-края для Pd₂dba₃·CHCl₃ по сравнению с линией для палладиевой фольги. Таким образом, можно легко увидеть разницу между металлической и координационной связью.

Для получения изображений высокого разрешения был использован сканирующий просвечивающий электронный микроскоп (STEM) Hitachi HD-2700, оборудованный корректором сферической aberrации CEOS GmbH. Данная техника позволяет записать SEM и STEM изображения с пространственным разрешением в 1 Å. Были получены микрофотографии поверхности (Рисунок 2.7а и г), а также STEM-изображения высокого разрешения в режимах

темного поля с использованием кольцевого детектора ADF (Рисунок 2.7б и д) и светлого поля BF (Рисунок 2.7в и е) образцов Pd/C с увеличением в 2 миллиона раз и 5 миллионов раз. На STEM-изображениях в режимах BF и ADF можно увидеть отдельные атомы в частице палладия и края графеновой решетки углеродного листа.

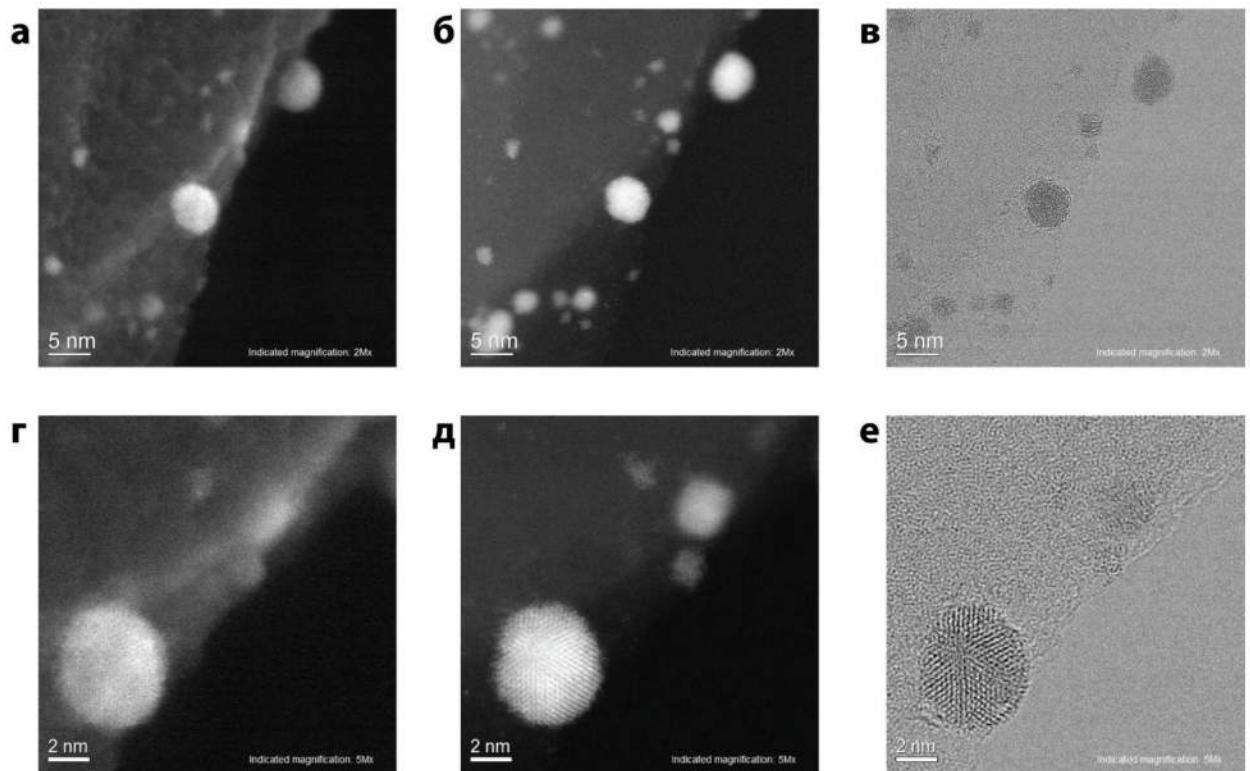


Рисунок 2.7. Изображения высокого разрешения Pd-NPs, прикрепленных к углеродной поверхности: (а) SEM-изображение; (б) ADF-STEM-изображение; (в) BF-STEM-изображение; (г) SEM-изображение той же частицы с более высоким увеличением; (д) ADF-STEM изображение той же частицы с более высоким увеличением; (е) BF-STEM изображение той же частицы с более высоким увеличением.

Исследование данным методом показало, что наночастицы палладия были сконцентрированы непосредственно на границах графеновых слоев, наблюдалось их прикрепление к краям углеродной поверхности. На изображениях высокого разрешения помимо крупных наночастиц с размером 5-6 нм, описанных ранее, были обнаружены наночастицы палладия с размером 0,7-2 нм. Следует отметить, что с увеличением размера частиц металла их форма становилась более регулярной. Так, частицы с размером в 5 нм и более имели правильную сферическую форму, тогда как частицы с размером менее 2 нм обычно имели менее симметричную форму. Для подтверждения химической природы полученных наночастиц и подложки было проведено EDX-картографирование высокого разрешения. Полученные карты высокого разрешения распределения элементного состава образца позволили подтвердить, что наблюдаемые частицы действительно являются металлическим палладием на углеродных листах (Рисунок 2.8).

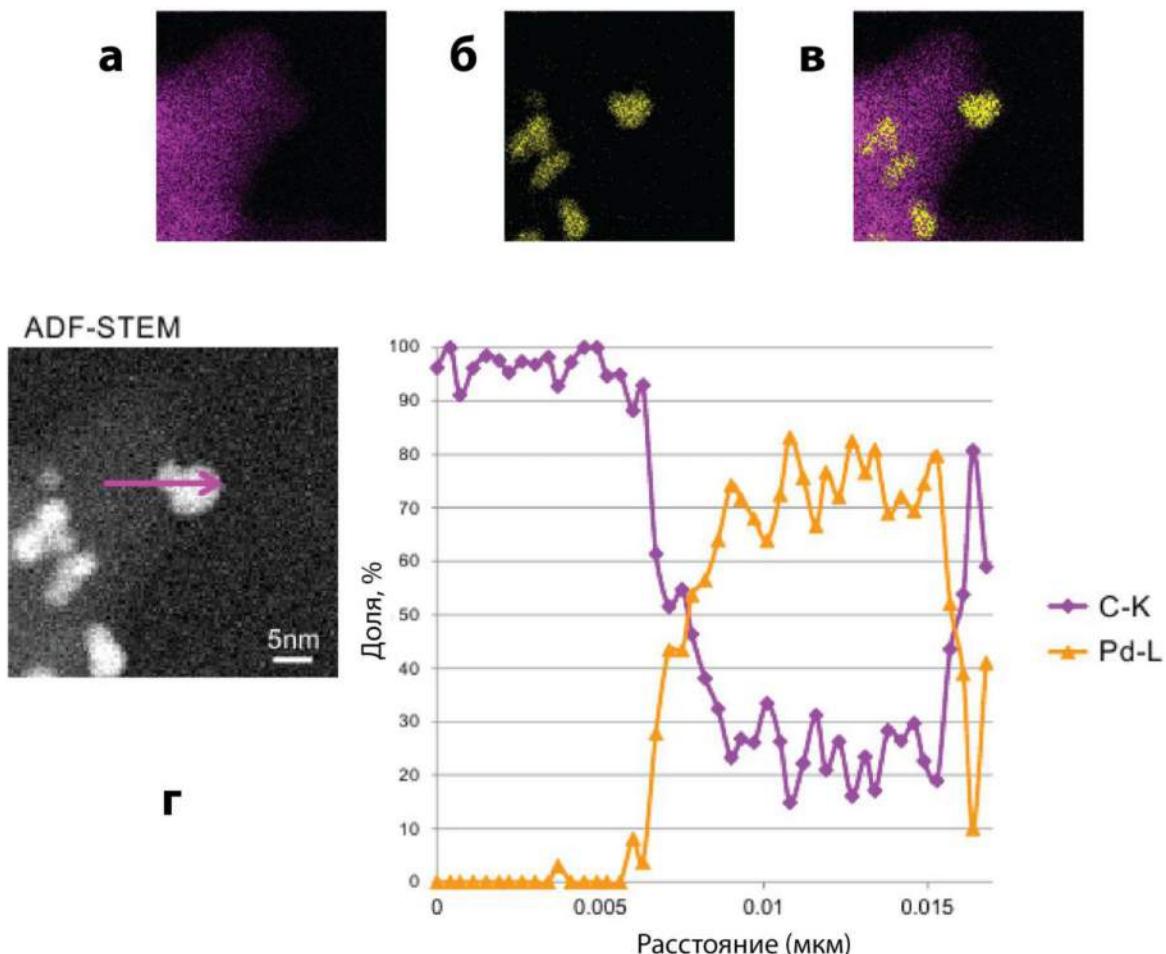


Рисунок 2.8. Карты высокого разрешения распределения элементов, полученные с помощью EDX-анализа наночастиц палладия на крае углеродного листа; фиолетовым цветом обозначен углерод, желтым цветом обозначен палладий; (а) карта распределения углерода, (б) карта распределения палладия, (в) карта распределения палладия и углерода, (г) ADF-STEM-изображения с профилем распределения элементов вдоль фиолетовой стрелки, оранжевая кривая соответствует массовому проценту палладия, фиолетовая кривая соответствует массовому проценту углерода.

Для оценки относительной реакционной способности активных центров на поверхности графита и их сродства к частицам палладия были сделаны квантово-химические расчеты энергии хемосорбции частиц Pd_2 на исходном графене и графене содержащем дефекты (вакансия, дефект Стоун-Уолса, двойная вакансия, границы зерен, зигзагообразные и кресловидные края, содержащие атомы кислорода и водорода). Во всех случаях, кроме границ зерен, в качестве модельной системы использовался двухслойный графен. Расчеты показали, что сродство частиц Pd_2 к различным типам дефектов поверхности графитовых листов уменьшается в следующем порядке (Рисунок 2.9):

Кресловидные края без заместителей > зигзагообразные края без заместителей > вакансия > двойная вакансия > зигзагообразный край с кислородом > зигзагообразный край с водородом > кресловидный край с водородом > дефект Стоун-Уолса > граница зерна > бездефектный графен.

Таким образом, можно утверждать, что прикрепление частиц Pd_2 к дефектному графену более вероятно, чем прикрепление к бездефектному листу графена. Прикрепление частиц палладия к краям графеновых листов, содержащих кислородные группы, термодинамически более выгодно, чем прикрепление к краям, связанным с водородом, границам зерен и дефектам Стоун-Уолса. Полученные методом квантово-химических расчетов энергетические параметры для процесса прикрепления частиц Pd_2 к углеродной поверхности свидетельствуют о высокой экзотермичности данного процесса, что подтверждает возможность использования PdNPs для визуализации дефектов на поверхности углеродных материалов.

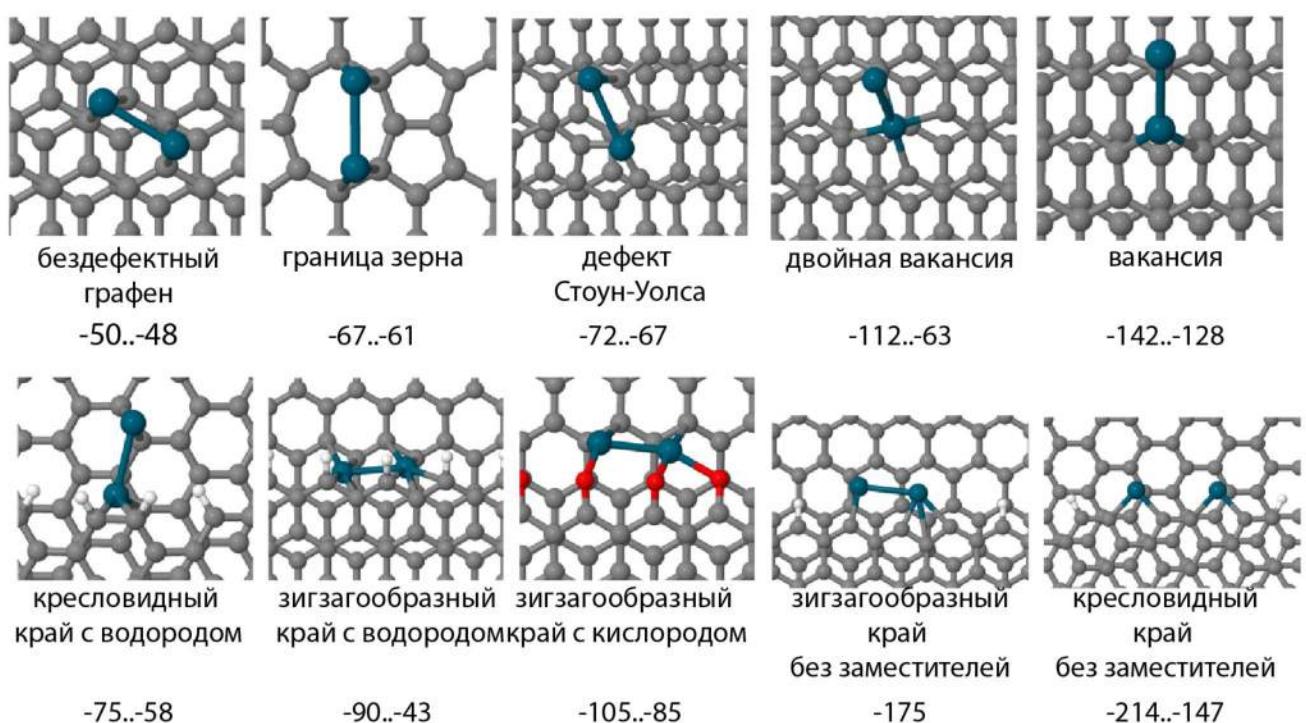


Рисунок 2.9 Энергии связывания Pd_2 с дефектами углеродной поверхности: диапазоны энергий даны в ккал/моль; атомы палладия отмечены синим цветом, атомы кислорода отмечены красным цветом.

При использовании углеродных материалов, не содержащих гладких поверхностей графеновых листов, таких как активированные угли, наблюдалось образование наночастиц аналогичного размера 5-7 нм, которые не выстраивались в цепочки, а равномерно покрывали поверхность. Для углеродных нанотрубок и обработанного в шаровой мельнице графита также не удалось наблюдать образования наночастицами каких-либо структур. При использовании стандартной процедуры нанесения (25 мл раствора Pd_2db_{48} с концентрацией 0,5 мг/мл для 500 мг углеродного материала) для углеродных нанотрубок метод SEM не позволил наблюдать металлические наночастицы по всей вероятности из-за их маленького размера (меньше 1 нм, т.е. меньше разрешения микроскопа). Для исследования наночастиц, нанесенных на MWCNT, было проведено осаждение палладия с десятикратным увеличением навески комплекса

палладия, что привело к увеличению размера наночастиц до 2,5 нм с узким распределением по размеру. При этом не наблюдалось образования агломератов, распределения металлических частиц по поверхности нанотрубок было равномерным.

В то же время, самоорганизация наночастиц палладия на дефектах наблюдалась при нанесении наночастиц на тонкие слои углеродного материала, полученные в результате деламинирования графита ультразвуком в водной суспензии в присутствии стабилизатора (додецилсульфата натрия) или в суспензии ДМФА или непосредственно полученные из графита в процессе нанесения из раствора Pd_2db_3 в хлороформе при обработке ультразвуком. Данные образцы были охарактеризованы методом STEM, который позволил исследовать очень тонкие листы графенового материала и расположенные на них металлические частицы. Диаметр наночастиц в этом случае составил 4-5 нм.

Стоит отметить сильное влияние растворителя на возможность визуализировать дефектные области графита и способность наночастиц палладия формировать цепочки вдоль линейных дефектов. Так, при осаждении наночастиц палладия из растворов этанола и ацетона образование цепочек наночастиц либо не наблюдалось, либо наблюдалось лишь локально, а на большей части поверхности расположение наночастиц не было упорядочено.

В качестве альтернативного метода нанесения было использовано осаждение наночастиц на углеродные материалы из раствора ацетата палладия в метаноле. При перемешивании суспензии графита или многослойных углеродных нанотрубок в растворе ацетата палладия в метаноле, происходит восстановление Pd^{2+} метанолом до металлического палладия с последующим осаждением на поверхность углеродного материала металлических частиц. Применение данной методики приводило к неравномерному распределению наночастиц металла и их сильной агломерации при нанесении на графит (Рисунок 2.10а). При таком нанесении палладия на MWCNT не наблюдалось столь сильной агломерации, хотя распределение частиц также не было достаточно равномерным (Рисунок 2.10б). Средний диаметр наночастиц палладия полученных на углеродных нанотрубках составил 49 нм.

Таким образом, было показано, что распределение наночастиц вдоль дефектов и возможность картографирования углеродной поверхности не является тривиальным явлением. Из апробированных соединений только ноль валентные комплексы палладия и платины с дibenзилиденацитоном в растворе хлороформа давали необходимое распределение вдоль поверхностных дефектов.

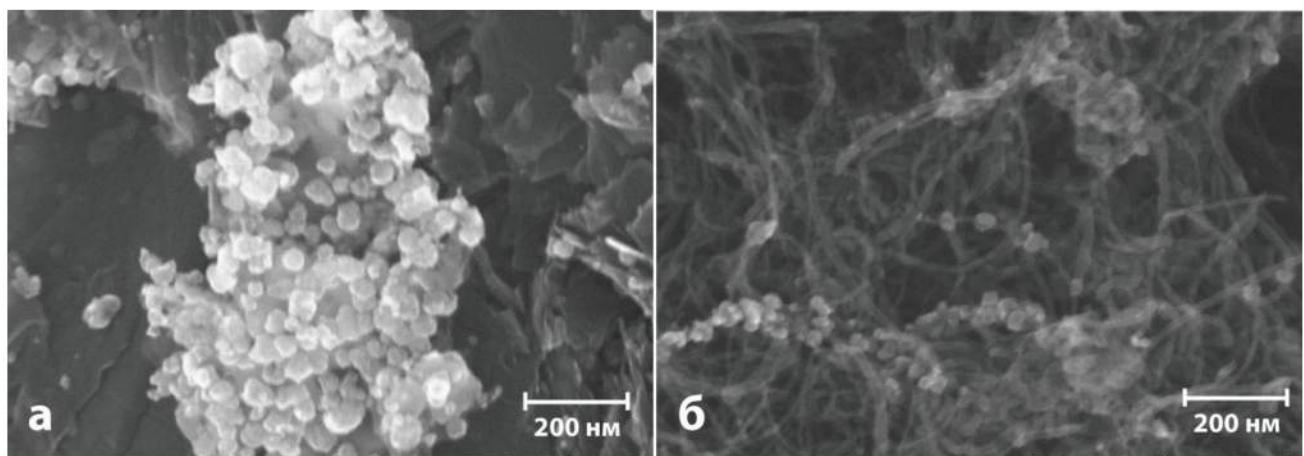


Рисунок 2.10. SEM-изображения частиц палладия, нанесенных на графит из $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в метаноле (а); частицы палладия, нанесенные на MWCNT из раствора $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в метаноле (б).

При использовании комплекса Pt_2dba_3 в хлороформе, как и в случае палладия, наблюдалось образование упорядоченных структур в результате выстраивания образующихся частиц вдоль краев листов графита, границ зерен, линейных дефектов. Нужно отметить, что комплекс Pt_2dba_3 в CHCl_3 намного устойчивей к пониженному рН и нагреванию, чем комплекс Pd_2dba_3 . В результате полное осаждение платины на графит даже при кипячении занимает около 10 часов. Средний диаметр платиновых наночастиц составлял 2-3 нм. К сожалению, в условиях кипячения наблюдалось образование агломератов различного размера от 4 нм до нескольких десятков нанометров (Рисунок 2.11).

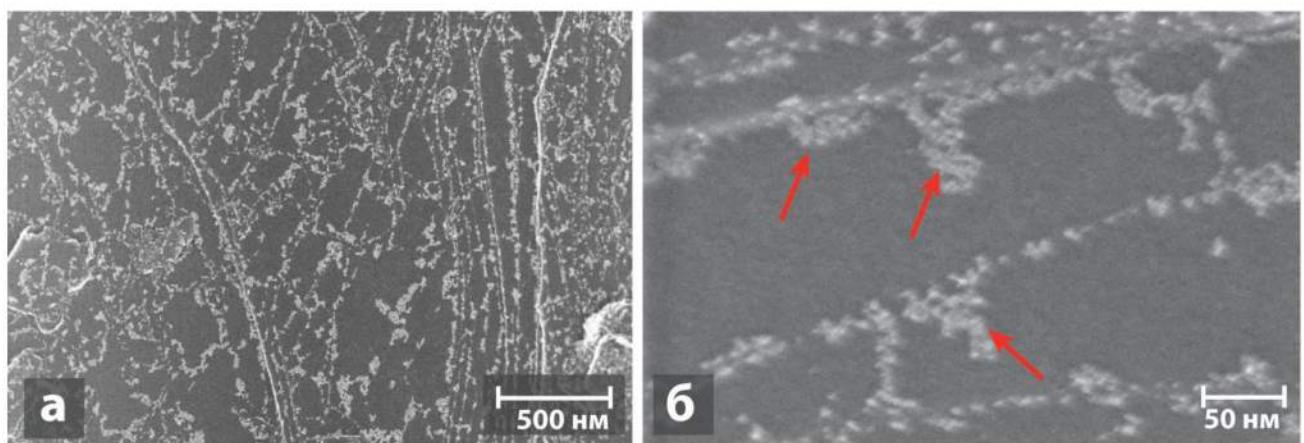


Рисунок 2.11. SEM-изображения расположения платиновых наночастиц на поверхности графита: в режиме низкого увеличения (а) видны области выстраивания наночастиц платины вдоль краев листов графита и линейных дефектов; в режиме высокого увеличения (б) красными стрелками показаны образующиеся агломераты частиц платины.

Попытки использования в качестве источника платины для нанесения наночастиц ряда других соединений платины, таких как Na_2PtCl_6 , NH_4PtCl_4 , PtCl_4 оказались неудачными. Так как данные соединения не растворимы в хлороформе, в качестве растворителя был выбран ацетон. Было зафиксировано образование некоторого количества наночастиц только в случае перемешивания Na_2PtCl_6 с графитом при 70°C , но распределение полученных наночастиц на

углеродной поверхности было хаотичным. В случае остальных соединений платины не происходило перехода металла из раствора на поверхность графита.

При записи изображений тонких графитовых листов в режиме STEM наблюдались области с муаровым эффектом. Муаровый эффект проявлялся в виде параллельных темных полос. Такие полосы проявляются на микрофотографиях вследствие поворотного смещения нескольких графеновых слоев на небольшой угол (Рисунок 2.12). Относительный угол сдвига двух периодических решеток можно рассчитать по формуле $\alpha = 2 \cdot \arcsin(p/2d)$, где α угол вращательной разориентации, d расстояние между двумя светлыми линиями (т.е. константа сверхрешетки), и p постоянная решетки. Исходя из приведенной формулы, можно утверждать, что чем шире наблюдаемые линии, тем меньше угол поворота графенового слоя. В исследуемом образце самое большое расстояние между белыми линиями на поверхности графита составляло около 100 Å, а самое маленькое расстояние было около 35 Å. Согласно выше приведенной формуле, и принимая постоянную решетки графена равной 2.46 Å, угол поворота графеновых листов оценивается как 1°24' для линий с шагом в 100 Å и 4°1' для линий с шагом в 35 Å.

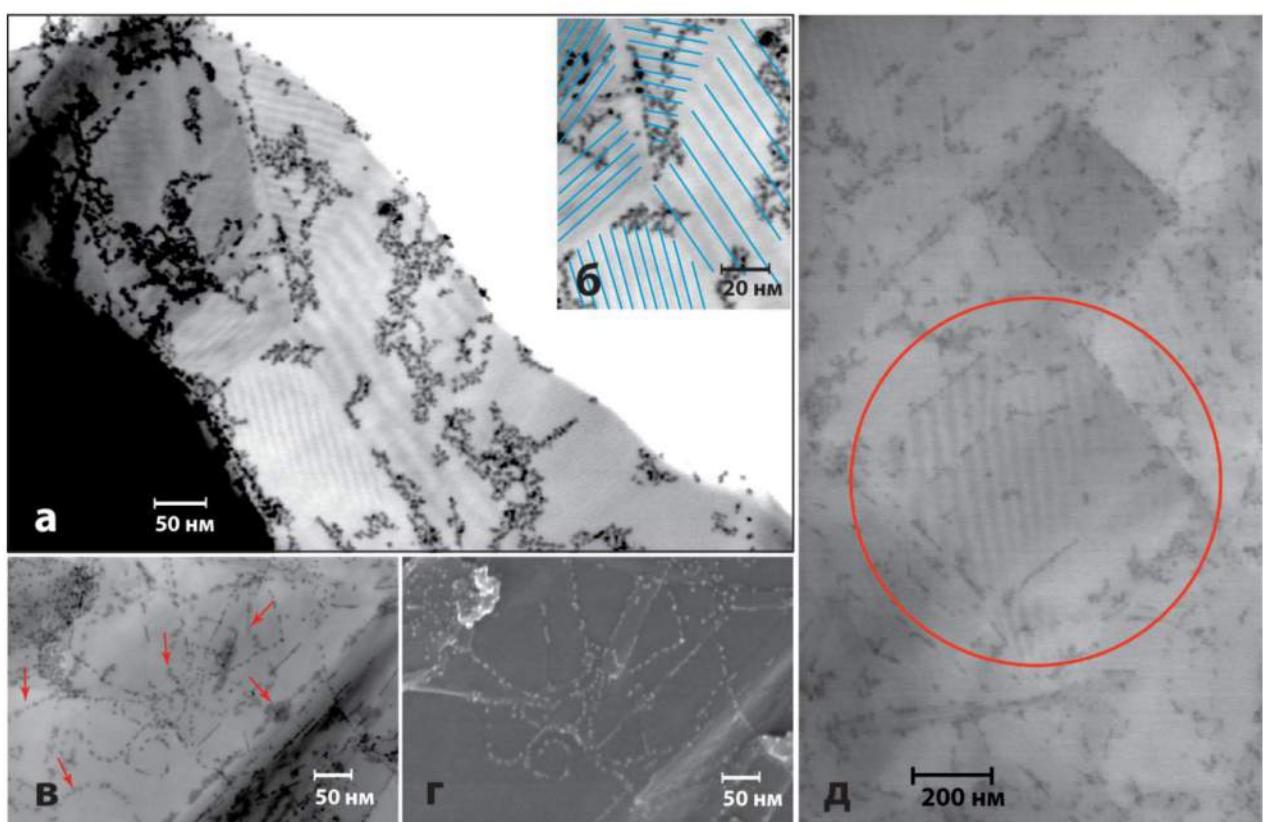


Рисунок 2.12. Микрофотографии наночастиц палладия, нанесенных на графит, полученные методами STEM (а – в и д) и SEM (г); муаровый эффект на поверхности графита (а – в и д); направления темных линий на поверхности графита выделены прямыми линиями во вставке (б); стрелками на STEM-изображении (в) показаны наночастицы Pd, которые не видны на SEM-изображениях того же самого участка образца (г); на изображении (д) показан участок (выделен красной окружностью), на котором цепочки наночастиц палладия лежат на границах областей с муаровым эффектом.

Предполагается, что области с различным поворотным смещением соответствуют границам доменов графитовых слоев. Было исследовано распределение наночастиц палладия при нанесении на тонкие графитовые слои, полученные деламинацией. Было обнаружено, что границы областей с различным поворотным смещением не всегда совпадали со схемой расположения цепочек наночастиц палладия нанесенных на углеродную поверхность.

Исследование одного и того же участка поверхности в STEM и SEM режиме показало, что часть цепочек наночастиц, формирующих узор на поверхности углеродного материала, располагается между графеновыми слоями и с противоположной стороны графеновых листов (Рисунок 2.12в и г). Очевидно, что прикрепление наночастиц в этом случае также происходит вдоль активных центров углерода. Исходя из этого, можно говорить о существовании метастабильных доменов в графеновых материалах. Кроме того описанные факты могут свидетельствовать о явлении модуляции химической активности через графеновые слои.

Таким образом, была разработана одностадийная методика нанесения наночастиц палладия и платины на различные углеродные материалы, обеспечивающая равномерное распределение наночастиц на поверхности подложки и узкое распределение наночастиц по размеру. Описанный метод позволяет контролировать размер получаемых наночастиц путем изменения концентрации и температуры нанесения. Также было показано, что данная методика позволяет визуализировать реакционноспособные участки углеродной поверхности и создавать карты её реакционной способности.

2.1.2. Влияние обработки в шаровой мельнице на морфологию углеродных материалов при механохимическом нанесении частиц палладия

Быстрым и эффективным методом нанесения металлических наночастиц на поверхность углеродных материалов является механохимическая обработка углеродных материалов с предшественниками металлов. Положительной стороной данного метода является возможность избежать использования растворителей, что делает метод более привлекательным с экологической точки зрения. Другой положительной стороной является меньшая энергозатратность механохимического метода по сравнению с методами требующими нагрева и прокаливания. Ранее было описано применение шаровой мельницы для нанесения металлических частиц на углеродные материалы [307]. Также следует отметить, что активно развивается использование механохимической обработки для проведения твердофазных химических реакций, в том числе в присутствии нанесенных катализаторов [19, 22, 308, 309]. В то же время влияние механохимической обработки на морфологию и структуру нанесенных катализаторов прежде не исследовалось.

Для нанесения наночастиц палладия механохимическим методом в шаровой мельнице был апробирован ряд соединений палладия и углеродных материалов, также было изучено влияние добавки аскорбиновой кислоты в качестве возможного восстановителя. Использование ацетата палладия как источника металла позволило получить равномерное распределение частиц палладия по объему углеродного материала (Рисунок 2.12). Размер полученных частиц различался в зависимости от природы углеродного материала. На углеродных нанотрубках наблюдались наночастицы палладия со средним диаметром 85 нм. В случае графита размер частиц палладия был значительно больше и варьировался от нескольких десятков нанометров до нескольких сотен нанометров. При использовании хлорида палладия $PdCl_2$ металлические наночастицы удавалось получить только в присутствии аскорбиновой кислоты, которая играла роль восстановителя. Данная методика позволяла получить наночастицы палладия меньшего размера с более узким распределением частиц по размеру (12-17 нм), чем в случае использования ацетата палладия в качестве предшественника. Следует отметить, что энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показала наличие хлора в образце, что свидетельствовало о неполном восстановлении исходного $PdCl_2$ с образованием металлического палладия.

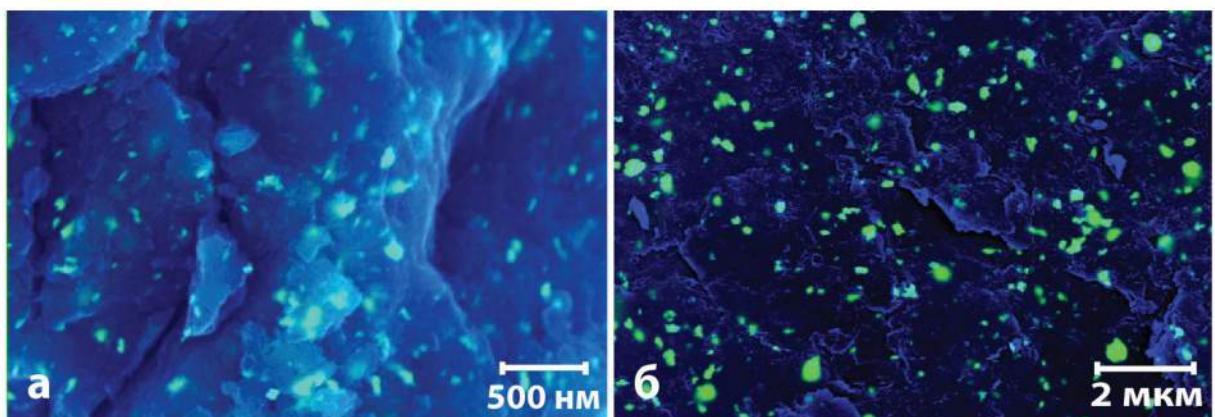


Рисунок 2.13. Микрофотографии сделанные в режиме контраста по атомному номеру: металлсодержащие частицы (зеленые) в объеме углеродного материала (синий) - углеродных нанотрубок (а) и графита (б) после обработки в шаровой мельнице.

Наилучшие результаты были получены при использовании комплекса Pd_2dba_3 как предшественника металла. В этом случае средний диаметр наночастиц составлял 16 нм при нанесении на многослойные углеродные нанотрубки (Рисунок 2.14) и 28 нм при нанесении на графит (Таблица 2.2). В обоих случаях наблюдалось узкое распределение частиц по размеру, а также, в отличие от $PdCl_2$, при использовании Pd_2dba_3 наблюдалось равномерное распределение металлических частиц по объему углеродного материала.

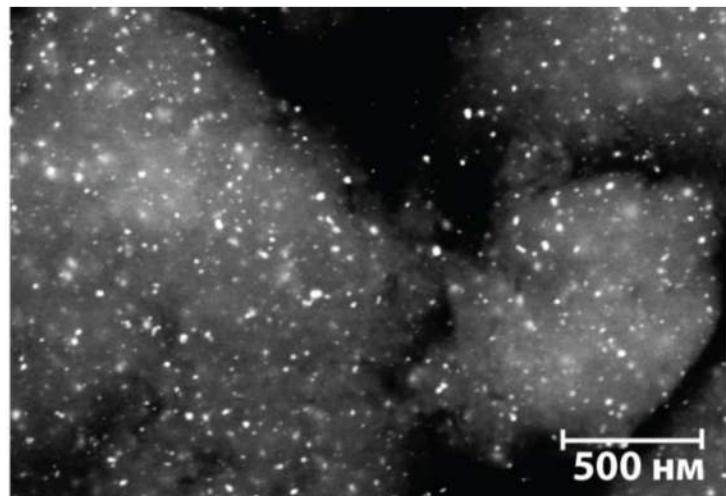


Рисунок 2.14. Микрофотография, полученная в режиме отраженных электронов: PdNPs, нанесенные на MWCNT путем совместной обработки в шаровой мельнице Pd₂dba₃ с MWCNT.

Нужно заметить, что добавление аскорбиновой кислоты к смеси углеродный материал/ацетат палладия позволило получать наночастицы с меньшим средним диаметром: 55 нм при нанесении на многослойные углеродные нанотрубки и 85 нм при нанесении на графит. Также следует отметить, что во всех случаях наблюдалось образование наночастиц меньшего размера при использовании многослойных углеродных нанотрубок как подложки, по сравнению с наночастицами, образующимися на графите (Таблица 2.2).

Таблица 2.2. Средний диаметр частиц палладия, полученных обработкой в шаровой мельнице, в зависимости от используемого предшественника металла, углеродного материала и добавки аскорбиновой кислоты.

Соединение палладия	Углеродный материал	Добавка аскорбиновой кислоты	Средний диаметр образующихся металлических частиц, нм
Pd(OAc) ₂	Графит	нет	168
		есть	85
	MWCNT	нет	85
		есть	55
PdCl ₂	Графит	нет	Не обнаружены
		есть	15
	MWCNT	нет	Не обнаружены
		есть	16
Pd ₂ dba ₃	Графит	нет	28
	MWCNT	нет	16

Существенным недостатком применения шаровой мельницы для нанесения металлических наночастиц на углеродные подложки является деструкция углеродных материалов в процессе обработки, а также уплотнение или спрессовывание углеродного носителя. Например, средняя длина углеродных нанотрубок после 30 минут обработки в шаровой мельнице сокращалась с нескольких микрометров до сотни нанометров (Рисунок

2.15). В процессе обработки в шаровой мельнице основная часть наночастиц металла оказывается не на поверхности углеродной подложки, а во внутренних областях, труднодоступных для субстратов при использовании материала в качестве катализатора в жидкофазных реакциях. Это могло бы привести к снижению каталитической активности такой системы. Помимо этого, размер образующихся наночастиц был недостаточно мал для получения эффективного катализатора.

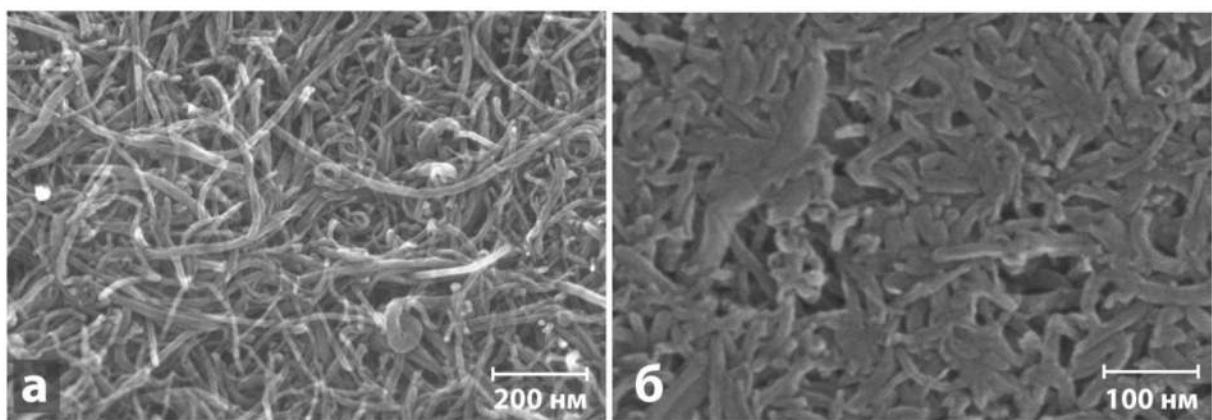


Рисунок 2.15. Микрофотографии исходных многостенных углеродных нанотрубок (а) и после 30 минут обработки в шаровой мельнице (б).

Обработка графита в шаровой мельнице приводила к значительным изменениям морфологии поверхности частиц графита. При осаждении наночастиц палладия из раствора Pd_2dba_3 на обработанный в шаровой мельнице графит наночастицы располагались на поверхности равномерно, не образуя каких-либо специфических структур. При этом плотность покрытия углеродной поверхности наночастицами металла была низкой. Аналогичный результат наблюдался и для обработанных в шаровой мельнице углеродных нанотрубок (Рисунок 2.16).

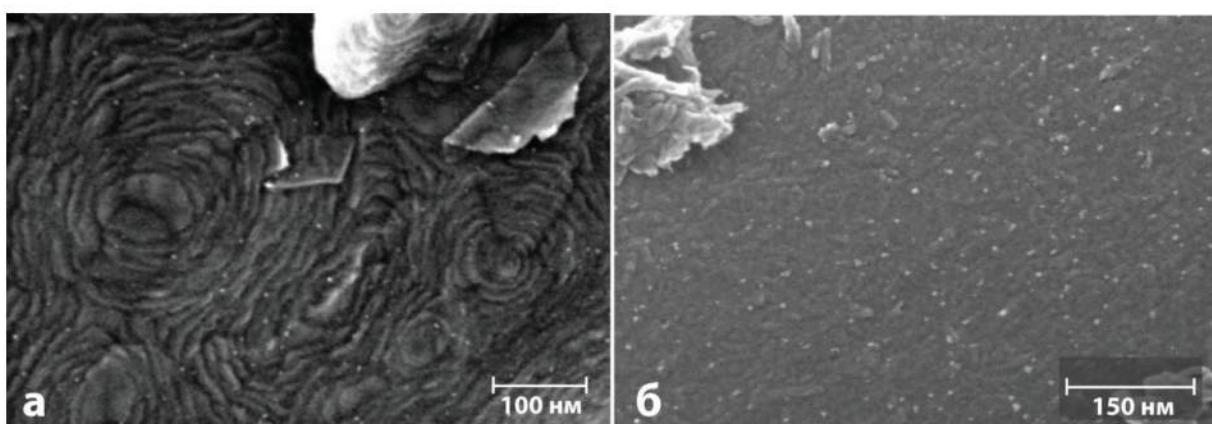


Рисунок 2.16. SEM-изображения PdNPs на поверхности графита, обработанного в шаровой мельнице в течение 1 часа (а); наночастицы палладия на поверхности MWCNT, обработанных в шаровой мельнице в течение 1 часа (б).

2.2. Эволюция нанесенных на углеродные материалы катализаторов в условиях микроволнового облучения

2.2.1. Изменение морфологии углеродной поверхности в присутствие частиц палладия и платины в условиях микроволнового облучения

Микроволновое излучение уже долгое время активно применяется в сфере приготовления углеродных наноструктур (главным образом метод CVD), для нанесения металлических наночастиц на подложки и как источник нагрева в органических реакциях. Использование микроволнового излучения в этих областях хорошо изучено независимо друг от друга. В то же время, междисциплинарное исследование этих областей крайне важно для стимулирования новых разработок и поиска новых сфер практического применения как микроволнового излучения, так и углеродных материалов, в том числе в катализе. Большую практическую пользу представляет исследование взаимодействий углеродных материалов с нанесенными частицами металлов. Такие взаимодействия в процессе приготовления и использования катализаторов могут иметь негативные последствия, которые необходимо учитывать при работе с микроволновым излучением. В то же время, эти же эффекты могут позволить создать более эффективные кatalитические системы.

Взаимодействие углеродных материалов с металлическими частицами в условиях микроволнового облучения было исследовано на примере наночастиц палладия. Было показано, что во время микроволнового облучения нанесенных на углеродную подложку наночастиц палладия могут происходить значительные изменения морфологии углеродной поверхности. Изменения морфологии исследовали методом SEM. Сильное влияние на характер изменений морфологии углеродного носителя оказывала атмосфера, в которой проводилось облучение образца Pd/C. Так, в атмосфере воздуха наблюдалось образование каналов (траншей и углублений) в углеродной поверхности, которые формировали разогретые металлические наночастицы (Рисунок 2.17). Параллельно происходило увеличение размера частиц палладия, что приводило к изменению размеров образующихся пор и траншей.

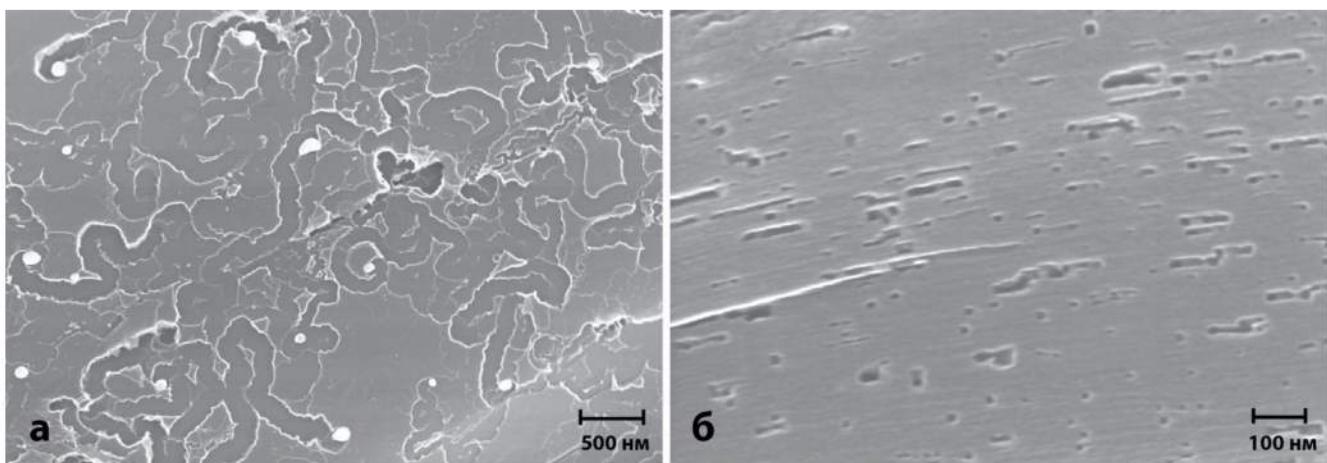


Рисунок 2.17. SEM-изображения траншей (а) и пор (б) на графите, появившихся после микроволнового облучения на воздухе нанесенных на графит наночастиц палладия; на рисунке (б) показаны поры, сформированные на боковой (образованной краями листов) поверхности частицы графита.

Для контроля равномерности распределения образующихся траншей и углублений при микроволновом облучении на воздухе нанесенных на графит наночастиц палладия были проверены концентрация металлических наночастиц на подложке и время обработки микроволновым излучением. Увеличение концентрации металла не привело к увеличению однородности образованияnanoструктур и на различных частичках графита, а также на различных участках одной и той же частицы графита наблюдалось образование разных структур (траншей и углублений в зависимости от морфологии углеродной поверхности).

Была изучена зависимость степени изменений, которые происходят с металлическими наночастицами и углеродным материалом от времени микроволновой обработки образцов на воздухе. На основе микроскопического исследования 80 участков поверхности катализаторов, подвергшихся микроволновой обработке различной длительности, были получены оценочные значения количества и среднего диаметра образующихся структур (Рисунок 2.18). При небольшом времени обработки (30 секунд) главным образом наблюдалось увеличение среднего диаметра наночастиц металла с 6 нм до 12 нм, а также появлялось небольшое количество участков, на которых металлические частицы вырезали короткие траншеи. Пятиминутная обработка приводила к образованию полноценной системы ям и траншей и к еще большему увеличению размера металлических наночастиц до 33 нм. Если до обработки наблюдалось узкое распределение наночастиц палладия по размеру, то в процессе СВЧ-облучения распределение частиц по размеру становилось шире. Увеличение времени микроволновой обработки до 30 минут приводило к сильным изменениям морфологии углеродной поверхности, а также к большей однородности таких изменений – количество пор преобладало над количеством траншей, хотя после 5 минут обработки преобладающей структурой были траншеи. Такой характер изменений в первую очередь связан с увеличением размера

металлических частиц в процессе обработки за счет их сплавления. Как следствие, происходило также увеличение размера образующихся углублений. Было замечено, что при увеличении размера частиц металла образование углублений происходит чаще, чем образование траншей. Таким образом, в случае длительной обработки образца микроволновым излучением морфология частиц графита значительно изменилась, и они превратились в пористые структуры; при этом также наблюдалось перекрывание соседних траншей и углублений (Рисунок 2.19).

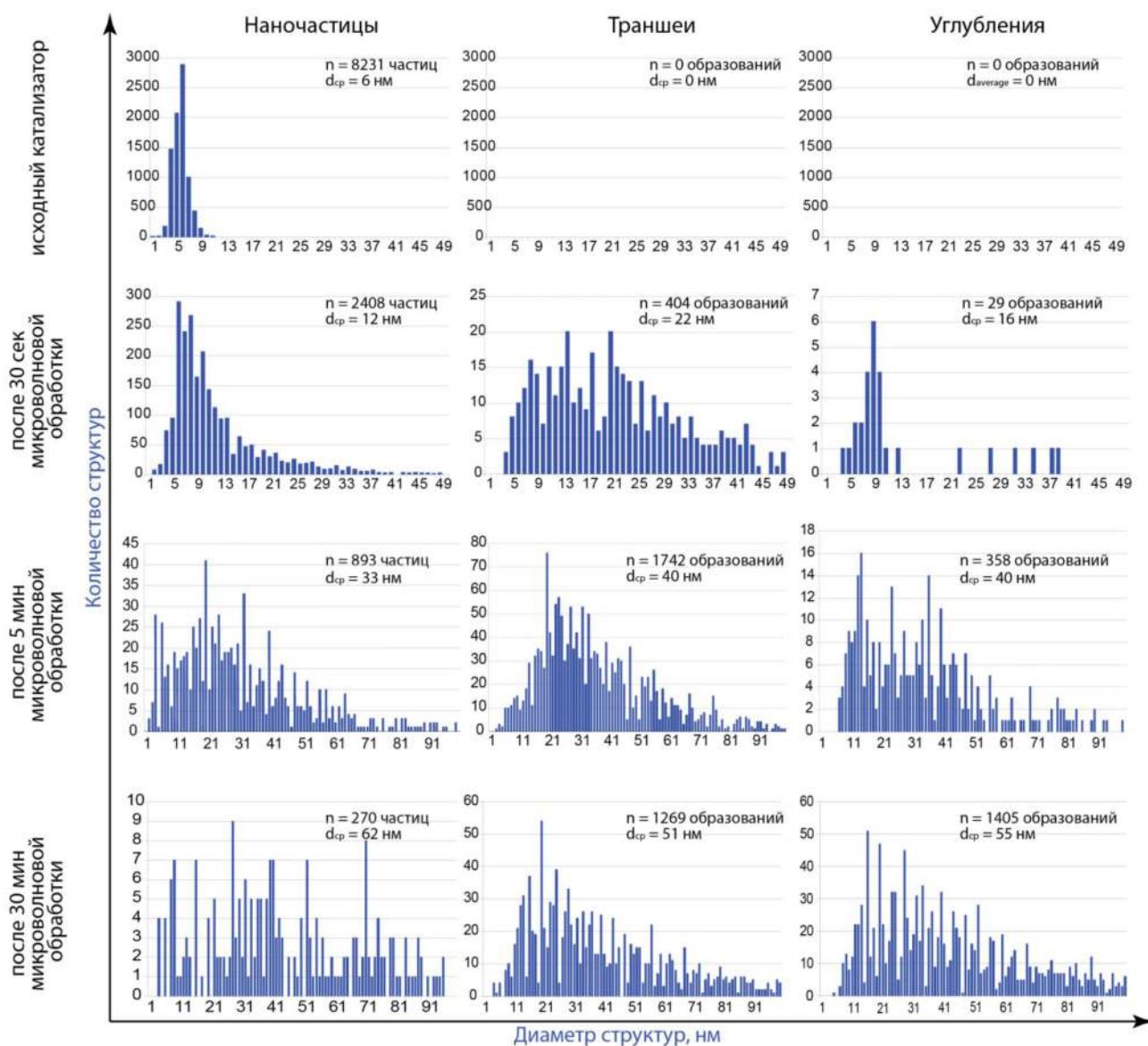


Рисунок 2.18. Зависимость изменения количества и среднего диаметра структур (наночастиц, траншей и углублений) от времени обработки микроволновым излучением; статистика для каждого образца сделана на основе анализа 20 различных участков поверхности частиц графита с общей площадью около 200 мкм².

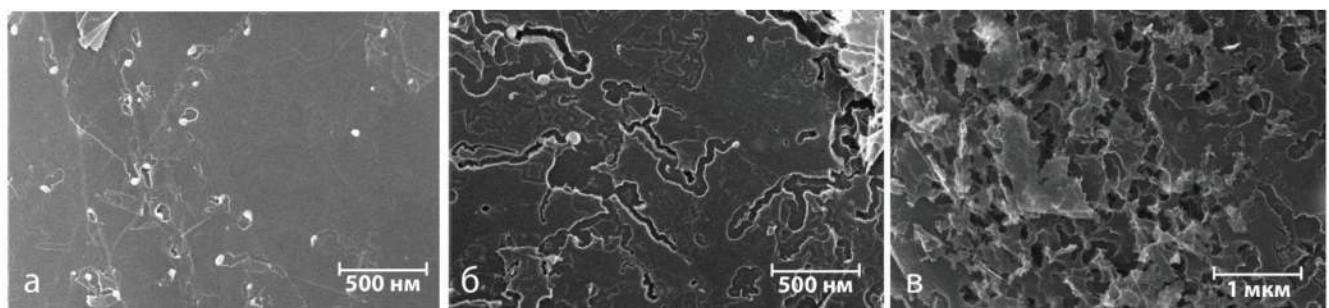


Рисунок 2.19. SEM-изображения траншей и углублений, сформированных на поверхности графита при обработке нанесенных на графит PdNPs, показывающие зависимость количества траншей и углублений и их распределения по поверхности от времени обработки – 30 с (а), 5 мин (б), 30 мин (в).

Необычные результаты были получены в случае обработки СВЧ-излучением в вакууме наночастиц палладия, нанесенных на графит. В результате воздействия микроволнового излучения происходило образование целого ряда углеродныхnanoструктур, таких как углеродные нанотрубки, наностенки и нанолуковицы (Рисунок 2.20). Наностенки представляют собой небольшие графеновые чешуйки, которые покрывают поверхность графита. Нанолуковицы – это сферические графеновые слои, которые обычно формируются вокруг металлической наночастицы.

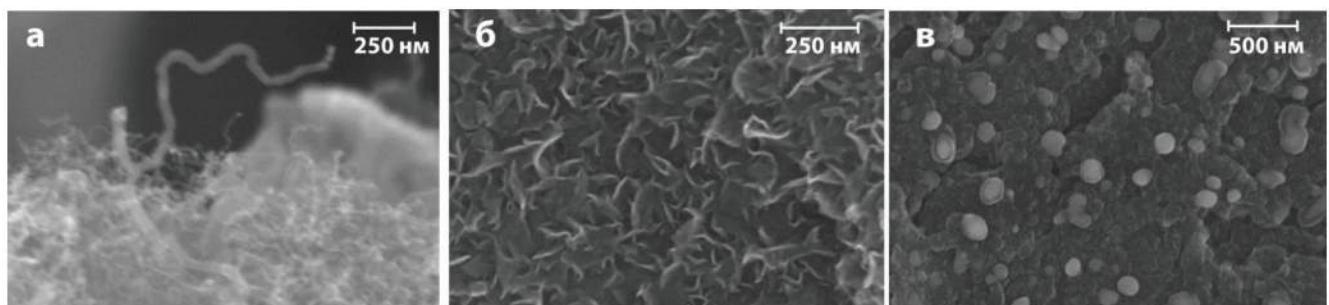


Рисунок 2.20. SEM-изображения nanoструктур, образующихся при обработке СВЧ-излучением в вакууме нанесенных на графит PdNPs: углеродные нанотрубки (а), углеродные наностенки (б), нанолуковицы (в).

К сожалению, в случае обработки наночастиц палладия, нанесенных на графит, получение определенного типа углеродных nanoструктур в одном образце оказалось трудной задачей. На различных участках одной частицы графита обычно наблюдались разные типы углеродных nanoструктур. Вероятнее всего, тип углеродных образований зависит от структуры и морфологии поверхности, на которой располагаются наночастицы палладия.

Замена наночастиц палладия на платиновые частицы позволяла достичь большего однообразия при облучении в вакууме. В присутствии платины происходило образование исключительно наностенок, хотя в некоторых областях графитовых частиц роста углеродных nanoструктур не происходило. На воздухе в присутствии платины, также как и в присутствии палладия, наблюдалось как образование траншей, так и образование углублений.

Все описанные процессы образования углеродных наноструктур происходили при микроволновом облучении. Как отмечено в разделе 1.2., графит и углеродные материалы очень хорошо поглощают микроволновое излучение, что приводит к их значительному разогреву. Нужно заметить, что если порошкообразные углеродные материалы очень хорошо поглощали микроволновое излучение и как следствие сильно нагревались, то цельные небольшие предметы, сделанные из графита, не поглощали СВЧ-излучение совсем. Еще более интересным фактом оказалось то, что поглощение СВЧ-излучения не происходило даже в тех случаях, когда порошок графита, который сам по себе хорошо поглощал микроволновое излучение, размещался на цельном графитовом диске или лодочке. В этом случае массивная графитовая подложка экранировала СВЧ-излучения, препятствуя нагреву образца.

Во всех экспериментах с обработкой порошка графита в СВЧ-печи наблюдался разогрев образцов до температуры красного каления (все эксперименты проводились в кварцевой посуде). Было обнаружено, что в процессе обработки образов (наночастицы Pd на графите) происходила потеря массы образца, которая достигала 11-15% от начального веса после 30 минут обработки. В свою очередь 30 минутная обработка в СВЧ-печи исходного графита, не содержащего металла, также приводила к потерям массы, составлявшим около 9% от исходной массы, при этом следов травления на таком образце не наблюдалось. Таким образом, потери углерода происходят как в присутствии металла, так и без металла, но механизмы окисления графитовых листов, очевидно, отличаются. Если окисление в декорированном металлическими частицами графите идет вдоль траекторий движения металлических частиц, то в исходном графите окисление идет, вероятно, по краям графитовых листов.

2.2.2. Изменение морфологии углеродной поверхности в присутствии соединений металлов в условиях микроволнового облучения

Процесс изменения морфологии углеродного материала был подробно изучен на примере системы Ni/C. Для формирования системы Ni/C на графит был нанесен ацетилацетонат никеля $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Нанесение $\text{Ni}(\text{acac})_2$ проводилось либо механохимически, либо методом пропитки углеродного материала. Затем полученная смесь обрабатывалась СВЧ-излучением на воздухе или в вакууме. При микроволновой обработке происходило восстановление никеля до металлического состояния с образованием частиц размером 5-50 нм. В процессе обработки расплавленные наночастицы никеля перемещались по углеродной поверхности, образуя крупные агломераты. Если исходная поверхность графита (Рисунок 2.21а) была плоской и относительно гладкой (неровности формировались складками листов графита), то в процессе перемещения расплавленных частиц по углеродной поверхности, также как и в случае с палладием, происходило образование пор и траншей (Рисунок 2.21г).

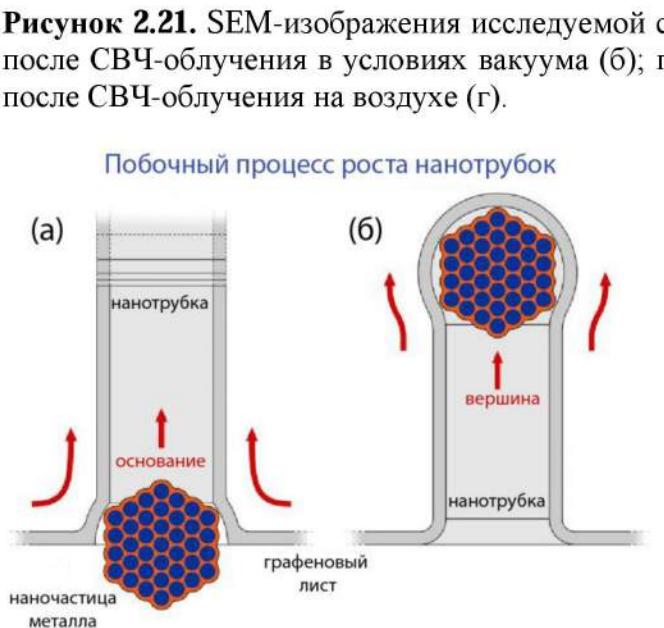
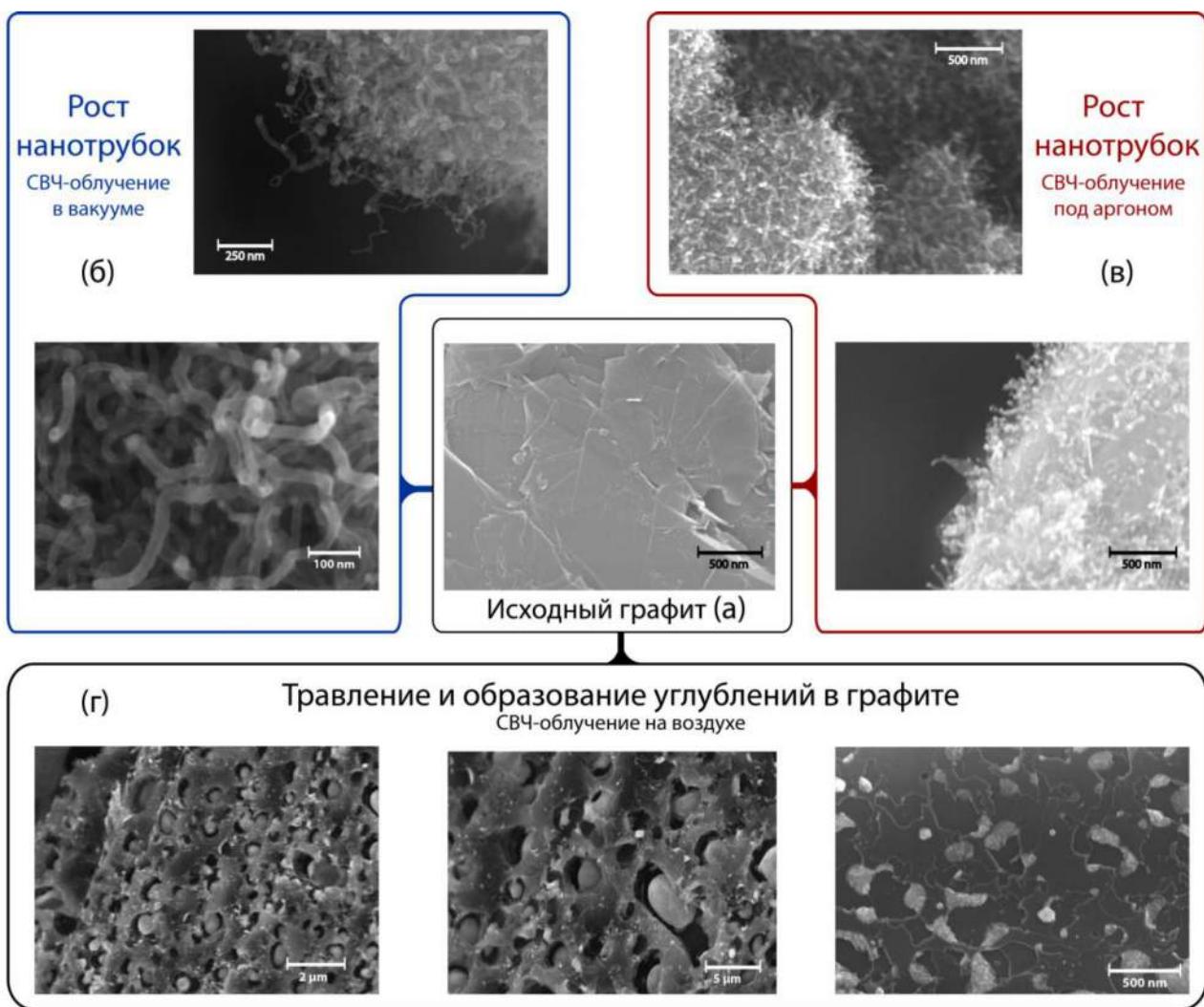


Рисунок 2.22. Механизм роста «от основания» и механизм роста «от вершины» при катализируемом металлом образовании нанотрубки (а, б)

Принципиально иные изменения на углеродной поверхности наблюдались в условиях микроволнового облучения в инертной атмосфере и вакууме. В инертных условиях и в вакууме наблюдалось образование углеродных нанотрубок (Рисунок 2.21б и в). Длина образовавшихся нанотрубок лежала в диапазоне от 100 до 600 нм, а диаметр нанотрубок варьировался в пределах от 7 до 40 нм. На вершинах полученных нанотрубок под слоем углерода располагались частицы металла, которые являлись катализаторами процесса роста

нанотрубки. Такое расположение металлических частиц свидетельствует о том, что рост нанотрубки происходил в соответствии с моделью «рост от вершины» (Рисунок 2.22 а). Реализации модели роста от основания не удалось наблюдать (Рисунок 2.22 б).

Методом ТЕМ были получены изображения высокого разрешения, которые позволили определить внутреннюю структуру полученных углеродных нанотрубок. Большинство нанотрубок имели внутренние полости (Рисунок 2.23а, б, в). Стенки были сформированы десятком слоев углерода, расположенных под углом оси роста нанотрубки, что сближало данные структуры с углеродными нановолокнами (Рисунок 2.23г). В некоторых случаях наблюдались перемычки из углеродных листов, аналогичные перемычкам в бамбуковидных углеродных нановолокнах (Рисунок 2.23б).

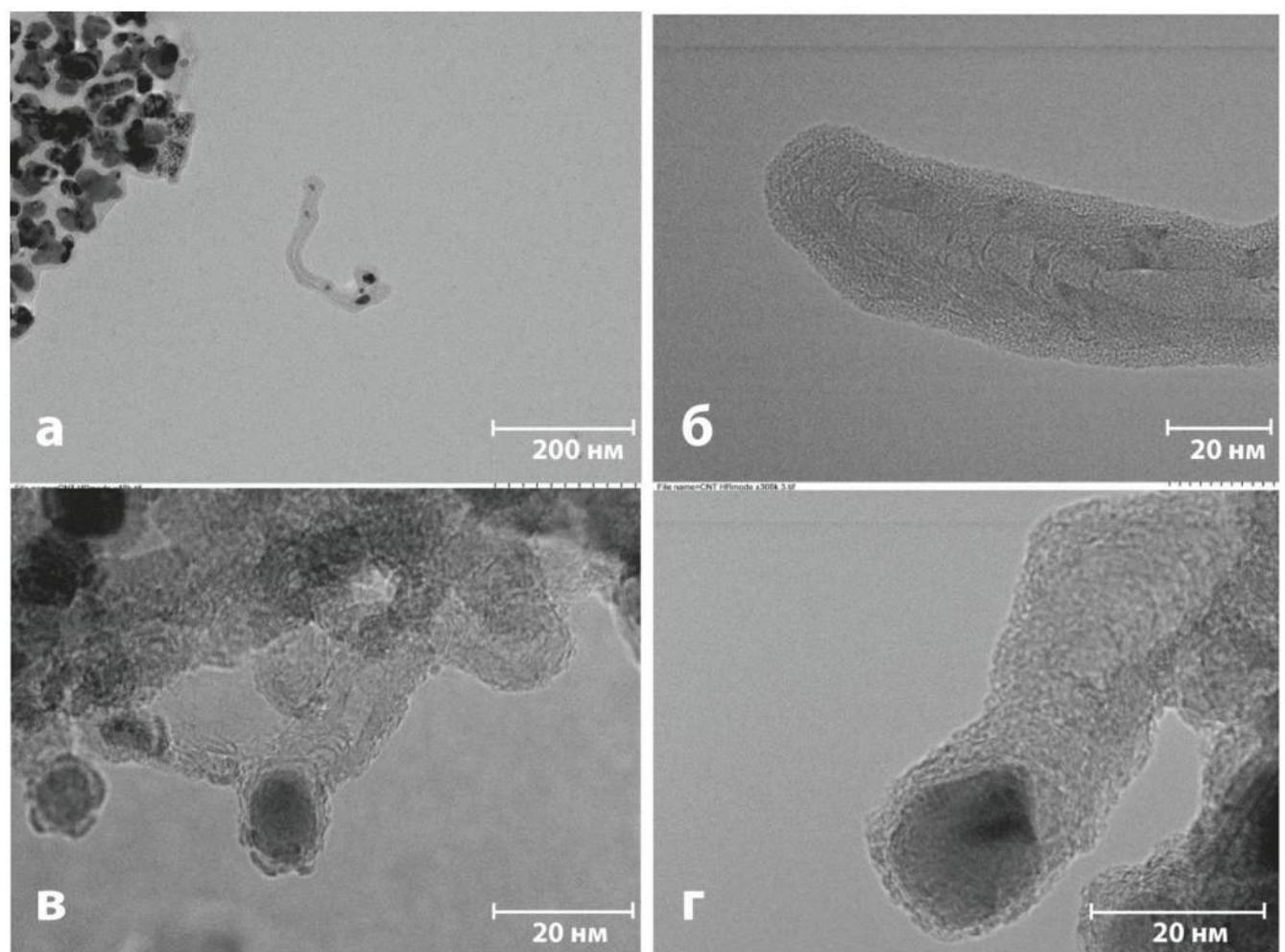


Рисунок 2.23. ТЕМ-изображения полученных углеродных нанотрубок: внутри СNT видна внутренняя полость (а); СNT с перемычками, характерными для бамбуковидных углеродных нановолокон (б); СNT с частицей металла на вершине, видна внутренняя полость (в); СNT со слоями, расположенными под углом к оси роста (г).

Предполагается, что в процессе абсорбции образцом СВЧ-излучения наночастицы металла нагреваются до температуры своего плавления. Графит начинает растворяться в расплавленных наночастицах, и после достижения предельной концентрации растворенный

углерод начинает выделяться на поверхности металла. На воздухе реакция выделяющегося углерода с кислородом воздуха приводит к образованию CO_2 . По всей вероятности, расплавленная частица в процессе микроволнового облучения перемещается по поверхности, что приводит к растворению верхних слоев графита вдоль траектории движения частицы и формированию траншеи. Если металлическая частица прочно связана с углеродной поверхностью (например, на дефекте) и ее перемещение затруднено, то такая частица металла начинает выжигать углубление в углеродной подложке. Это объясняет то, что образование пор чаще происходило на рельефных участках углеродной подложки, например на поверхностях образованных краями листов графита (Рисунок 2.24а, в, д). Образование пор также наблюдалось при использовании углеродных материалов с рельефной поверхностью, например активированные угли. В свою очередь образование траншей происходило только на гладкой поверхности, по которой металлические наночастицы могли свободно скользить (Рисунок 2.24б, г, е). Касательно размеров металлических частиц следует отметить, что образование пор было характерно для больших частиц металла, в то время как образование траншей чаще наблюдалось в случае маленьких частиц металла.

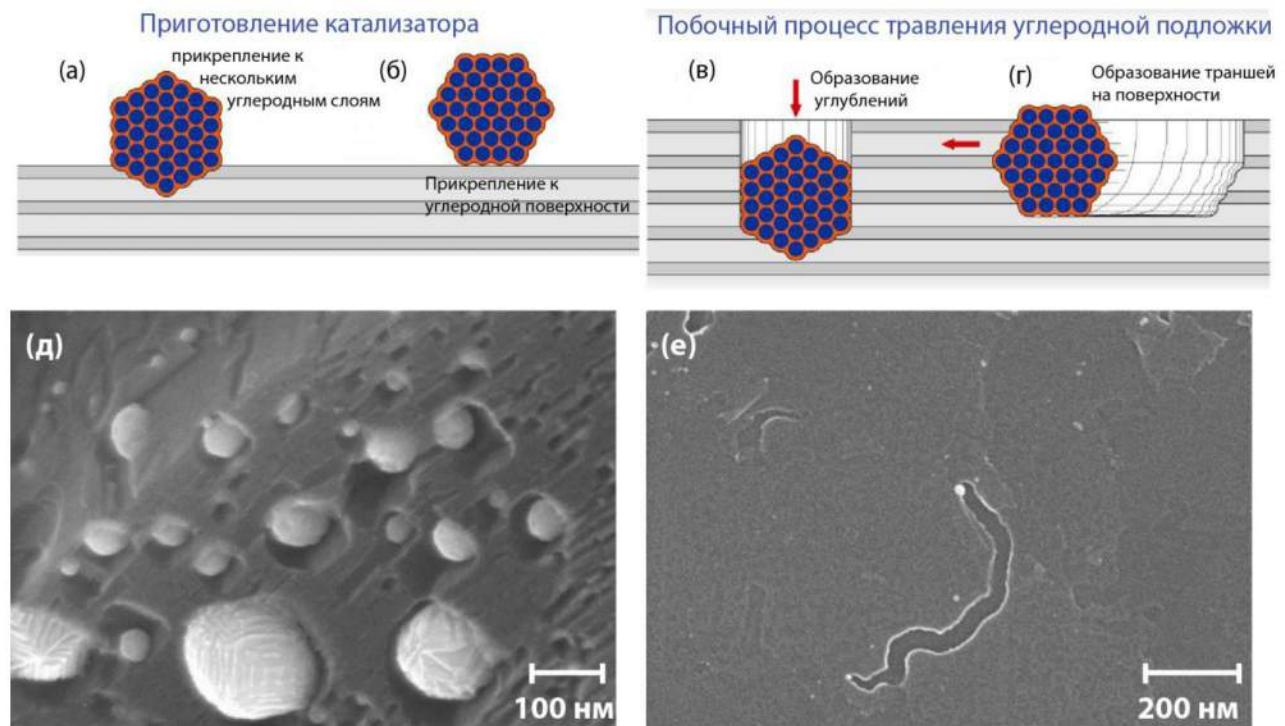


Рисунок 2.24. Нанесение металлических частиц на поверхность для приготовления катализатора на подложке (а, б); выжигание каналов и травление поверхности углеродных материалов (в, г); SEM-изображения образованных частицами палладия углублений в боковой (образованной краями листов) поверхности графита (д) и траншей на базальной поверхности графита (е) в условиях микроволнового излучения на воздухе.

Еще одним существенным фактором являлся размер металлических частиц. В случае, когда диаметр металлических частиц превышал 50 нм, на таких частицах роста нанотрубок, как правило, не наблюдалось.

Для оценки влияния типа углеродного материала на рост нанотрубок были проведены эксперименты с использованием активированного углерода и антрацита вместо графита. При таких заменах исходного углеродного материала также наблюдалось образование углеродных нанотрубок. Таким образом, можно утверждать, что принципиальных ограничений в выборе исходного углеродного материала нет, и главным ограничением служит способность углеродного материала к поглощению микроволнового излучения.

Возможность прямого превращения листа графена в углеродную нанотрубку была исследована с помощью теоретических расчетов методом DFT. В качестве модельного был взят процесс образования углеродной нанотрубки из листа графена путем присоединение к нему циклопарафениленовых колец, сформированных из краевых атомов углерода исследуемого графенового листа. Расчеты показали, что с термодинамической точки зрения для реализации данного процесса нет никаких ограничений в случае графенового листа с частично связанными и с несвязанными краями.

Начальная стадия образования углеродных нанотрубок аналогична описанному механизму. В инертной атмосфере или в вакууме углерод, растворенный в частице металла, не может уходить в виде углекислого газа, поэтому на поверхности металла выделяющийся углерод начинает формировать нанотрубку.

Таблица 2.3. Превращения углеродной подложки при микроволновом облучении в присутствии нанесенных соединений металлов.^a

Соединение	Образование углублений и траншей (на воздухе)	Рост нанотрубок (в вакууме)
Ni(acac) ₂	+	+
Ni(OAc) ₂	+	+
NiCl ₂	+	-
Co(acac) ₂	+	+
CoCl ₂	+	-
Cu(acac) ₂	+	-
Cu(OAc) ₂	+	-
AgNO ₃	+	-
PtCl ₄	+	-
Pd NPs	+	+ ^b
Pt NPs	+	- ^b

^a Для исследованных систем травления/образования пор в вакууме не наблюдалось.

^b Наблюдалось покрытие углеродной поверхности наностенками.

Эффекты травления поверхности графита и образованиеnanoструктур при микроволновом облучении также были изучены на примере ряда легкодоступных

металлсодержащих соединений ($\text{Ni}(\text{OAc})_2$, NiCl_2 , $\text{Co}(\text{acac})_2$, CoCl_2 , $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, AgNO_3 , PtCl_4). Образование траншей и углублений наблюдалось со всеми исследованными солями металлов, в то время как рост нанотрубок происходил лишь в присутствии соединений кобальта, никеля и, в меньшей степени, в присутствии наночастиц палладия. Вероятно, это связано с высокой растворимостью углерода в расплаве никеля и кобальта. При этом использование хлоридов никеля и кобальта не приводило к образованию углеродных нанотрубок. Это может быть связано с тем, что восстановление хлоридов металлов углеродом происходит значительно хуже. Таким образом, природа металла или металлсодержащего соединения в значительной мере определяет характер изменений поверхности углеродного материала при микроволновом облучении (Таблица 2.3).

Следует отметить, что после микроволновой обработки соединений никеля и кобальта, нанесенных на углеродные материалы, вне зависимости от атмосферы полученный порошок проявлял магнитные свойства, что свидетельствует о металлическом характере получаемых частиц.

2.2.3. Изменение морфологии углеродной поверхности в условиях обычного нагрева

Процесс травления не был специфичным для микроволнового нагрева и наблюдался также при обычном нагреве в муфельной печи. Для изучения процесса в условиях обычного нагрева несколько образцов графита с нанесенными наночастицами палладия нагревались по 30 минут при температурах $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Уже при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдалось небольшое увеличение металлических частиц в размере с 6 до 7 нм, были заметны изменения формы наночастиц со сферической в продолговатую, в некоторых случаях было обнаружено спекание соседних частиц. При $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ размер наночастиц палладия увеличился еще больше до 8 нм, а при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ средний диаметр наночастиц составил уже 9 нм, в обоих случаях наблюдалось спекание соседних наночастиц. Никаких следов травления или иного взаимодействия частиц металла с графитом обнаружено не было при температурах ниже $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для исследования изменений при более высоких температурах образцы порошка графита с нанесенными на него наночастицами палладия были обработаны в муфельной печи при температурах в $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образцы медленно нагревались в корундовом тигле до необходимой температуры, затем выдерживались при данной температуре в течение 20 минут, после чего происходило медленное остывание. При $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ на большинстве графитовых частиц изменений обнаружено не было, наночастицы палладия выстраивались в линии и имели средний диаметр 6 нм. Лишь на отдельных участках некоторых частиц графита наблюдалось увеличение среднего диаметра наночастиц палладия до 9 нм. Иная картина наблюдалась при исследовании образца после обработки при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. При данной температуре наблюдались следы травления поверхности графита аналогичные тем, что наблюдались после

микроволновой обработки. Таким образом, было показано, что травление происходит и при обычном нагреве, и данный процесс начинается в температурном диапазоне от 550 °C до 600 °C. Нагревание образца до 1000 °C приводило к полному окислению графита и в конце реакции на дне тигля удавалось обнаружить только частицы палладия, образующие цепочки и сетчатые структуры с диаметром от нескольких микрометров до нескольких сотен микрометров.

Для более детального исследования процесса травления графита частицами металла был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) с регистрацией продуктов с помощью масс-детектора (Рисунок 2.25). ТГА было сделано для наночастиц палладия, нанесенных на графит, а также для Ni(acac)₂, нанесенного на графит, в качестве контрольного образца был взят исходный графит. Анализ проводили в атмосфере воздуха и в атмосфере аргона.

ТГА в атмосфере воздуха показал, что чистый графит стабилен до 700 °C, при дальнейшем повышении температуры наблюдается постепенная потеря массы, которая достигает 65% при нагреве образца до 1000 °C. В диапазоне температур 700-1000 °C с помощью масс-детектора в газовой были зарегистрированы частицы с массами 44 и 12, которые соответствовали CO₂ и атомарному углероду. Вероятнее всего атомарный углерод является продуктом распада CO₂ при электронном ударе. При проведении эксперимента в аргоне общая потеря массы была незначительна и не превышала 2%. В присутствии наночастиц палладия процесс окисления графита начинался при более низкой температуре (620 °C) и скорость окисления была выше, так что при достижении 1000 °C оставалось только 5% от первоначальной массы образца. Масс-спектр в качестве основных компонент обеспечивающих потерю массы также показал углекислый газ и атомарный углерод. При проведении эксперимента в аргоне потеря массы составляла в среднем 2-3%, что в целом немного, но выше чем в случае чистого графита. Незначительное увеличение массы вначале может объясняться сорбцией аргона.

В зависимости температуры от потери массы в ТГА образца Ni(acac)₂, нанесенного на графит, можно условно выделить три участка. На первом участке в диапазоне температур от 320 до 380 °C потеря массы составляет 9%, этот диапазон соответствует окислению ацетилацетоната. Масс-детектор в качестве основного компонента газовой фазы в данном температурном диапазоне регистрирует воду и CO₂. После окисления ацетилацетоната в диапазоне от 380 °C до 570 °C наблюдалось стабильное плато на котором почти не происходило уменьшение массы образца. Когда температура достигала 570 °C начиналась резкая потеря массы образца связанная с началом окисления графита. Ко времени достижения 930 °C весь углерод подложки окислялся. Таким образом, в присутствии никеля окисление графита

начиналось при наименьшей температуре и происходило быстрее, чем в случае чистого графита и графита с наночастицами палладия.

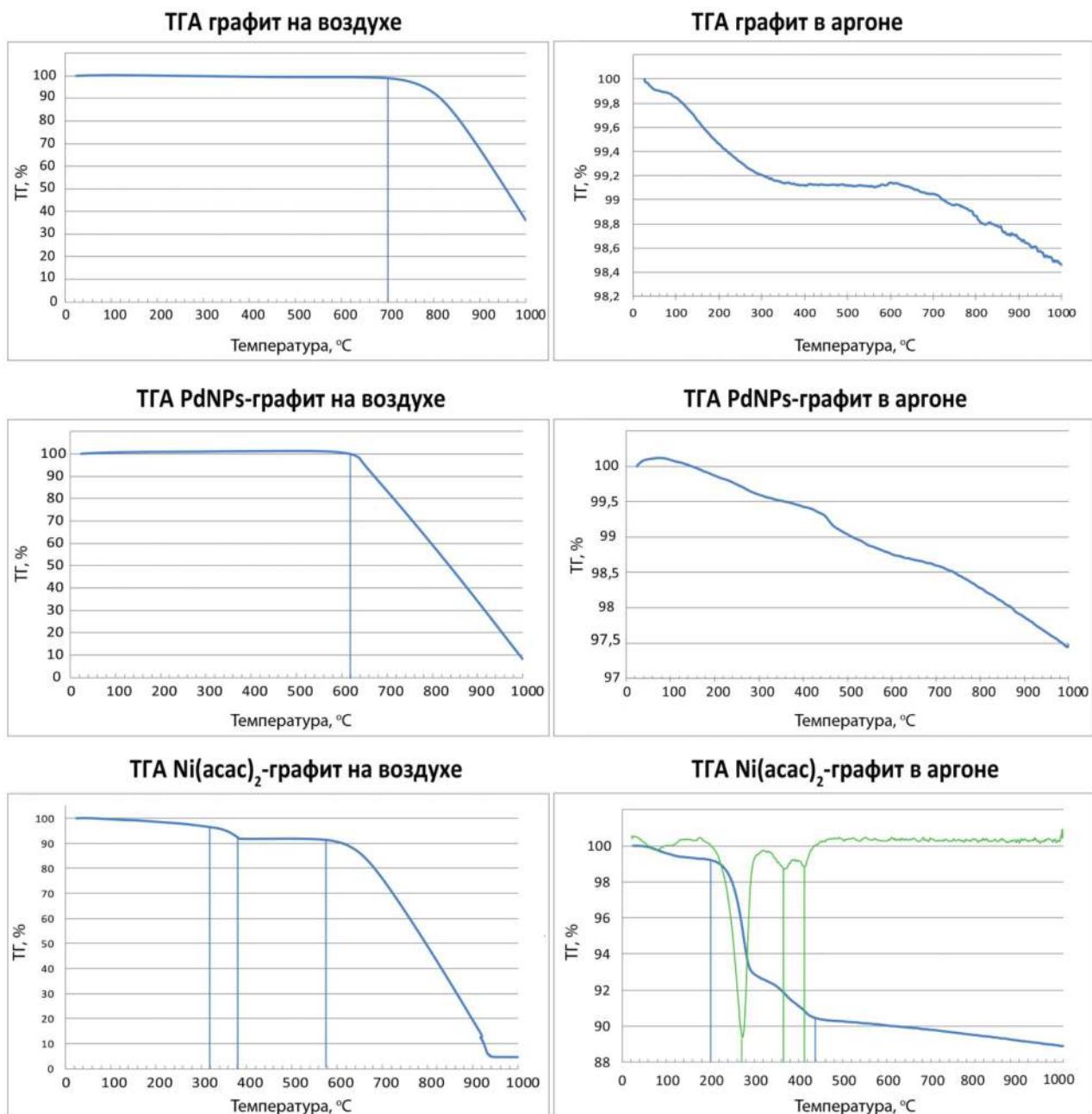


Рисунок 2.25. Термогравиметрический анализ образцов графита и образцов с нанесенными на графит частицами: синие линии соответствует уменьшению массы образца от температуры, зеленая линия соответствует ДТГ (%/мин).

В атмосфере аргона общая потеря массы для образца $\text{Ni}(\text{acac})_2$, нанесенного на графит, не превышала 11% и главным образом происходила в диапазоне температур от 200 до 450 °C, что соответствует пиролизу $\text{Ni}(\text{acac})_2$. При этом наблюдалось три пика потери массы – большой при 270 °C и два малых при 360 °C и 410 °C. Дальнейшие потери массы не превышали 1 %. Оставшийся после ТГА образец был исследован методом SEM. Можно было ожидать, что при нагреве в обычных условиях до 1000 °C будет происходить рост нанотрубок, как это было в

случае СВЧ-обработки данного образца. Тем не менее, микроскопия не показала образования каких-либо углеродных наноструктур.

Таким образом, было обнаружено явление взаимодействия углеродных подложек с металлическими частицами во время приготовления катализаторов в условиях микроволнового облучения. Была установлена связь между природой предшественника металла и способностью к образованию различных структур на поверхности углеродных материалов, а также выявлено критическое значение атмосферы на тип образующихся углеродных наноструктур. Выявлена зависимость размерных характеристик наноструктур и относительный вклад различных видов наноструктур углерода в модификацию исходного носителя от времени обработки СВЧ-облучением на основе статистического анализа 80 участков поверхности исследуемых образцов. В будущем полученные данные помогут разработать методику получения углеродных наноструктур и гибридных углеродных материалов непосредственно из доступных твердых углеродных предшественников, таких как уголь и графит. Обнаруженное явление травления металлическими частицами поверхностей углеродных материалов способствует совершенствованию методов получения катализаторов и позволит разработать новые подходы к проведению реакций в условиях СВЧ-облучения.

2.3. Каталитическая активность нанесенных на углеродные материалы катализаторов в реакциях Сузуки и Хека

2.3.1. Влияние травления подложки на активность нанесенных катализаторов на примере реакций кросс-сочетания

Важным является вопрос о влиянии травления поверхности подложки металлическими частицами катализатора в условиях микроволнового облучения на активность такого катализатора в реакциях органического синтеза. Нанесенные на углеродные материалы катализаторы имеют большое практическое значение в тонком органическом синтезе, в том числе в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания. Удобными модельными реакциями являются реакции Сузуки и Хека, которые имеют широкое практическое применение и в тоже время имеют существенные различия в механизме, условиях проведения реакций и природе субстратов, что позволяет охватить сразу большой диапазон факторов при апробировании катализатора.

Для определения влияния травления углеродной подложки при микроволновой обработке было приготовлено 4 вида палладиевых катализаторов, нанесенных на графит, отличающихся временем микроволновой обработки – первый вид не подвергался обработке микроволновым излучением (Рисунок 2.26 КТ1); второй вид нанесенного катализатора был получен обработкой PdNPs на графите СВЧ-излучением в течение 30 секунд (Рисунок 2.26

КТ2); третий вид нанесенного катализатора был получен обработкой PdNPs на графите СВЧ-излучением в течение 5 минут (Рисунок 2.26 КТ3); четвертый вид катализатора был получен обработкой PdNPs на графите СВЧ-излучением в течение 30 минут (Рисунок 2.26 КТ4). Содержание палладия во всех четырех катализаторах было одинаковым, а при его применении проводился пересчет навесок с учетом уменьшения массы графита за счет окисления при микроволновой обработке. Потери массы графита после нагрева в СВЧ-печи различались в зависимости от количества навески обрабатываемого катализатора и поэтому могли варьироваться от 11% до 28% после 30 минут обработки. Кратковременная обработка (30 секунд) приводила к незначительным потерям массы в пределах 0,2-2%. После обработки изменения морфологии катализатора исследовались методом SEM, что позволяло оценить степень структурных изменений углеродной подложки и частиц катализатора (Рисунок 2.26).

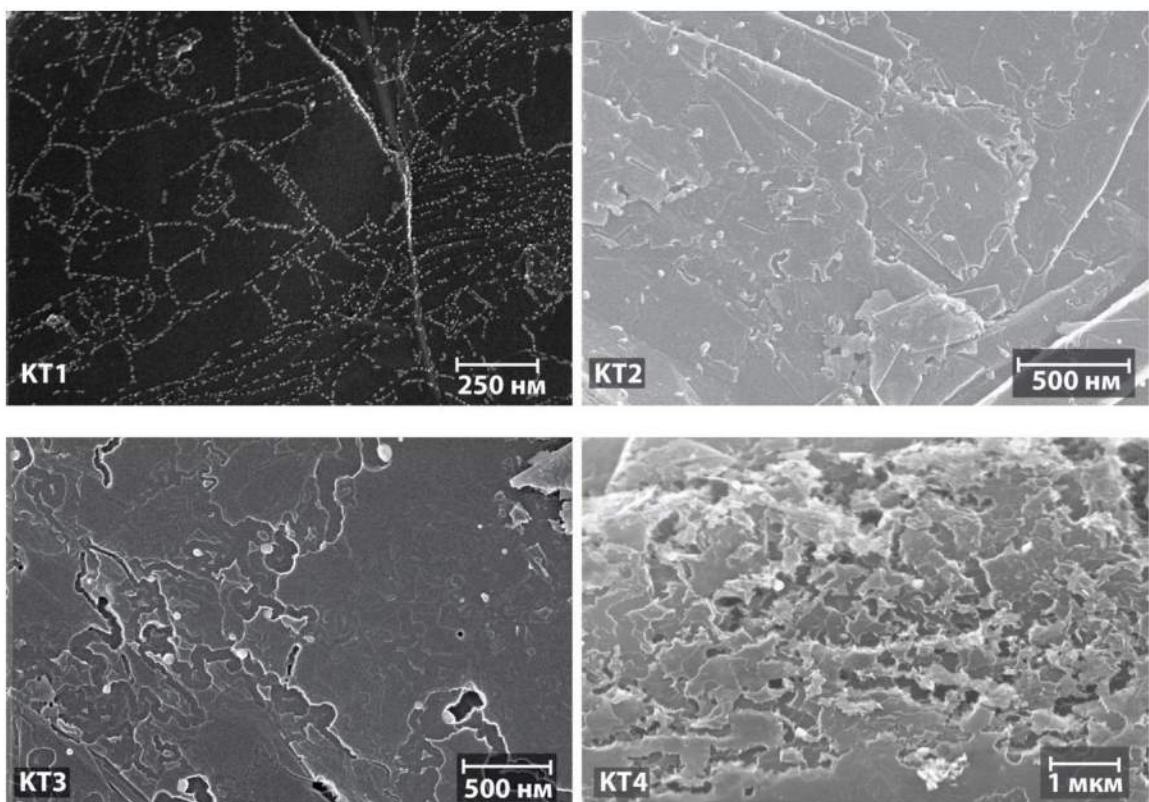


Рисунок 2.26. Изображения, полученные при помощи SEM: КТ1 – палладиевые наночастицы нанесенные на графит; КТ2 – исходный катализатор после 30 с микроволновой обработки; КТ3 – исходный катализатор после 5 мин микроволновой обработки; КТ4 – исходный катализатор после 30 мин микроволновой обработки.

Было проведено сравнение активности полученных катализаторов в реакции йодбензола с бутилакрилатом (Таблица 2.4) и реакции *n*-бромацетофенона и фенилбороновой кислоты (Таблица 2.5). Реакции проводились при низких загрузках субстратов (0,25 ммоль) и малых загрузках катализатора (0,5 мол.%). В результате наблюдалось снижение конверсии с увеличением времени микроволновой обработки катализатора. В случае реакции Хека

качественные различия в конверсиях по ходу реакции можно было легко определить по разнице в цвете реакционных смесей. Так, реакционные смеси с более высокой конверсией имели темно-красный цвет, в то время как в случае малой активности катализатора и низкой конверсии реакционная смесь оставалась прозрачной.

В некоторых случаях зависимость активности катализатора от времени СВЧ-обработки исходного Pd/C соблюдалась не полностью. Например, в реакции Сузуки конверсии в присутствии исходного катализатора и катализатора, обработанного в течение 30 секунд, были очень близкими. Это могло объясняться погрешностями, возникающими из-за малых навесок катализатора и неравномерности нагрева при микроволновой обработке. Чтобы нивелировать данные факторы, серии модельных реакций были поставлены при больших загрузках субстратов и катализатора.

Таблица 2.4. Влияние времени обработки катализатора в микроволновой печи на его катализитическую активность в реакции Хека.

Катализатор	Конверсия, %	
Исходный катализатор, КТ1	33	
После 30 с СВЧ-обработки, КТ2	20	
После 5 мин СВЧ-обработки, КТ3	1	
После 30 мин СВЧ-обработки, КТ4	0	

Таблица 2.5. Влияние времени обработки катализатора в микроволновой печи на его катализитическую активность в реакции Сузуки.

Катализатор	Конверсия, %	
Исходный катализатор, КТ1	49	
После 30 сек СВЧ-обработки, КТ2	52	
После 5 мин СВЧ-обработки, КТ3	32	
После 30 мин СВЧ-обработки, КТ4	15	

Для мониторинга процесса через определенные промежутки времени осуществляли отбор проб реакционной смеси для определения конверсии методом ЯМР для каждой серии. В результате была получена зависимость конверсии от времени реакции для всех четырех катализаторов.

Мониторинг реакции йодбензола с бутилакрилатом проводили в трех температурных режимах (Рисунок 2.27). Первые три часа реакционная смесь нагревали при 70 °С. В данных условиях образование продукта началось только в присутствии катализатора, не обработанного микроволновым излучением. В реакционных смесях с катализаторами, обработанными СВЧ-излучением, реакция не шла. Затем температура была повышена до 100 °С. В данных условиях продукт стал образовываться и в присутствии катализатора, обработанного в течение 30 секунд, хотя скорость реакции уступала скорости реакции в присутствии необработанного катализатора. Катализаторы, подвергшиеся длительной обработке микроволновым излучением, оставались при данной температуре неактивными. Следующим этапом было увеличение температуры до 140 °С. При данной температуре активность проявляли все катализаторы. Активность катализатора, подвергшегося микроволновой обработке в наибольшей степени, была наименьшей. Конверсии для двух других катализаторов, подвергшихся наиболее длительной обработке, стабилизировались на 82-85%. В качестве единственного продукта в присутствии всех образцов катализатора получался *транс*-бутилциннамат.

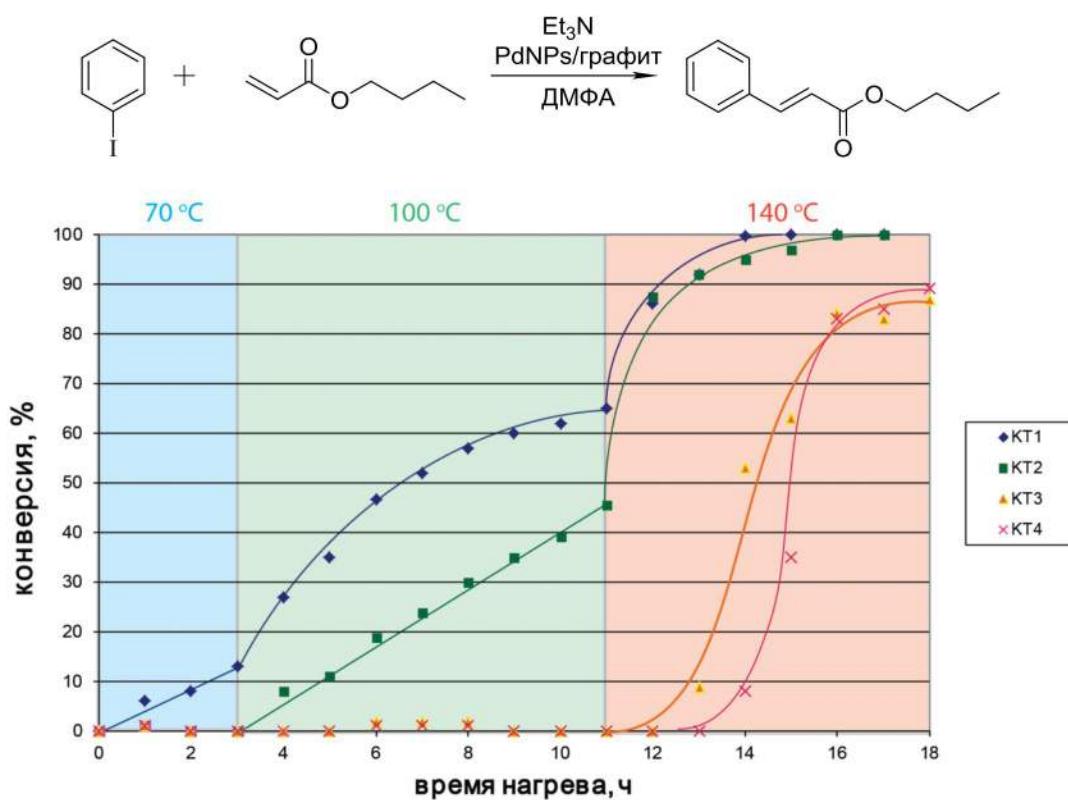


Рисунок 2.27. ЯМР-мониторинг реакций йодбензола с бутилакрилатом в присутствии катализаторов с различной степенью микроволновой обработки.

Аналогичный эксперимент по ЯМР-мониторингу реакции Сузуки провели при 30 °С для сочетания *n*-бромнитробензола с фенилбороновой кислотой с использованием катализаторов, приготовленных тем же способом, что и для реакции Хека (Рисунок 2.28). Активность необработанного и обработанного в течение 30 секунд катализатора обеспечивала близкие скорости реакций, в то время как катализатор, обработанный в течение 5 минут, показал значительно меньшую активность. Еще более низкую активность показал катализатор, обработанный в СВЧ-печи в течение 30 минут. В случае первых двух катализаторов 100% конверсия при 30 °С была достигнута в течение 27 часов. За это же время конверсия в реакционной смеси с катализатором КТ3 достигла 39%, а с катализатором КТ4 только – 12%.

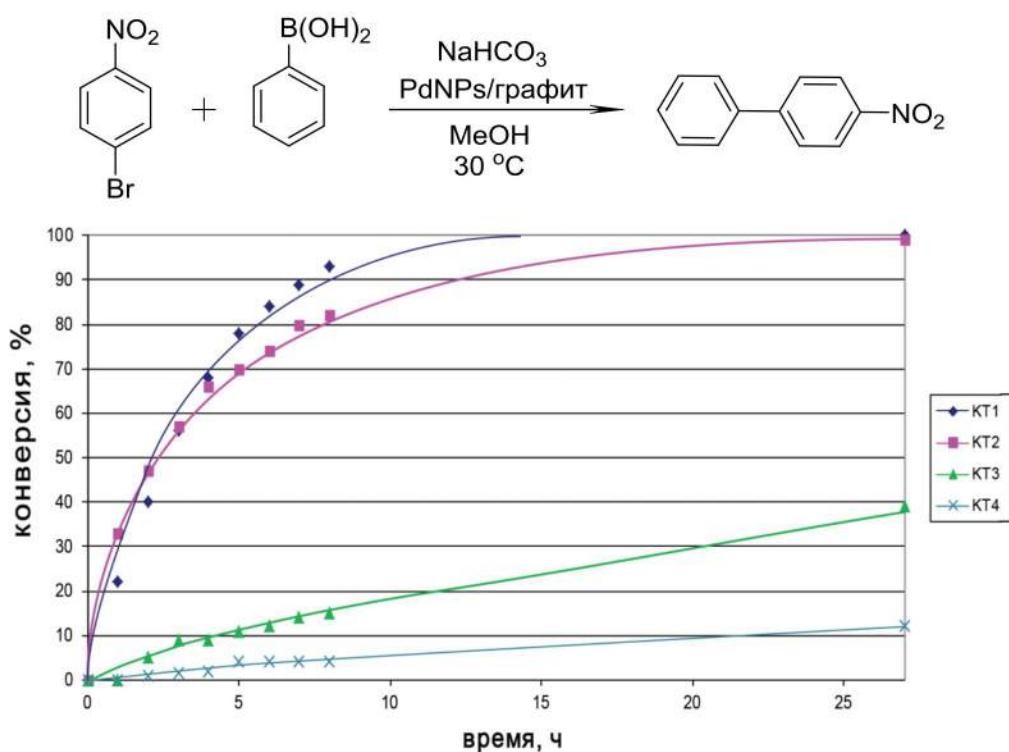


Рисунок 2.28. ЯМР-мониторинг реакций *n*-бромацетофенона с фенилбороновой кислотой в присутствии катализаторов с различной степенью микроволновой обработки.

Таким образом, на примере реакций Хека и Сузуки было показано, что даже кратковременное воздействие микроволнового излучения на катализаторы, нанесенные на углеродный материал, приводит к снижению активности катализатора. Длительная же микроволновая обработка приводит к сильной потери активности. Можно утверждать, что проведение реакций в условиях микроволнового облучения негативно скажется на возможности повторного использования катализатора. Выявленные взаимодействия углеродных материалов и частиц катализатора при микроволновом облучении, которые приводят к снижению эффективности катализатора, заставляют с осторожностью использовать микроволновый нагрев в катализитических реакциях.

2.3.2. Твердофазные реакции Сузуки, катализируемые наночастицами палладия на углеродных материалах

В последнее время множество работ посвящено органическим реакциям, проводимым в отсутствии растворителя [310]. Данная тенденция объясняется стремлением следовать принципам «зеленой химии» [63]. Так как большинство растворителей являются веществами, неблагоприятно воздействующими на окружающую среду, то уменьшение их использования снижает негативное влияния химических производств. Множество публикаций посвящено реакциям кросс-сочетания, проводимым без использования растворителей [64,65], но большинство из описанных реакций происходит или в присутствии жидких реагентов, или в расплаве реагентов. Еще одной существенной проблемой использования растворителей является вымывание катализатора в раствор с последующим загрязнением продукта синтеза металлов. Кроме того, вымывание катализатора в раствор приводит к уменьшению его эффективности при повторном использовании. Реализация реакций кросс-сочетания в твердой фазе может не только способствовать снижению экологически негативных эффектов, но и решить проблемы загрязнения продуктов тонкого органического синтеза и проблему повторного использования катализатора. Вопрос о возможности осуществления реакций кросс-сочетания в твердой фазе без применения растворителей и жидких реагентов является фундаментальным вопросом.

Возможность проведения реакций кросс-сочетания в твердой фазе была показана на примере реакции Сузуки. В качестве галогенида были выбраны высокоплавкие соединения, такие как 1-йод-4-нитробензол с температурой плавления 171-173 °С и 1-бром-4-нитробензол с температурой плавления 124-126 °С. Реакция этих двух арилгалогенидов с фенилбороновой кислотой приводит к образованию п-нитробифенила, чья температура плавления составляет 111-115 °С. Данную реакцию можно проводить при температуре до 110 °С, избегая протекания реакции в расплаве реагентов или продуктов. По этой причине на примере реакции фенилбороновой кислоты с 1-галоген-4-нитробензолом была показана возможность протекания твердофазной реакции Сузуки в присутствии PdNPs на углеродных материалах в качестве катализатора. Твердое основание и катализатор предварительно высушивали при 120 °С в вакууме, после чего вместе с твердыми реагентами перетирали в ступке. Затем полученный порошок нагревали без перемешивания в течение нескольких часов. После выделения выход продукта составлял 86%.

Чтобы исключить возможность протекания реакции при перетирании в ступке или во время приготовления образца для ЯМР-анализа в дейтерохлороформе, были поставлены контрольные эксперименты, которые показали, что реакция протекает именно при длительном нагревании сухой смеси реагентов, катализатора и твердого основания. Принципиальными

отличиями исследуемой системы от известных было полное исключение жидкых реагентов из реакционной смеси и применение нанесенных на углеродные материалы палладиевых катализаторов.

Для выбора оптимальных условий был проварирован ряд оснований (Таблица 2.6). Наибольшие конверсии дало использование в качестве оснований карбонатов калия и цезия, в то время как в присутствии карбоната и ацетата натрия реакция почти не идет. Реакция проводилась при 100 °C, и за 4 часа удавалось достичь конверсии в 99% и 96% в присутствии K₂CO₃ и Cs₂CO₃ соответственно.

Таблица 2.6. Зависимость конверсии реакции Сузуки без растворителя от основания.^a

Основание	Конверсия, % ^b
K ₂ CO ₃	99
Cs ₂ CO ₃	96
Na ₂ CO ₃	5
NaOAc	2

^a Условия реакции: 1 мол.% катализатора, 0,25 ммоль 1-бром-4-нитробензола, 0,3 ммоль фенилбороновой кислоты, 0,3 ммоль основания, 100 °C, 4 часа. ^b Определено методами спектроскопии ЯМР ¹H раствора полученного экстракцией реакционной смеси в CDCl₃.

Стоит отметить, что в процессе реакции может происходить тримеризация фенилбороновой кислоты с образованием трифенилбороксина и выделением воды. Образующаяся вода может играть важную роль в протекании реакции, способствуя массопереносу реагентов. Для подтверждения важности воды для протекания реакции Сузуки в отсутствии растворителя были поставлены реакции с тетрафенилборатом калия и фенилтрифторморбатом калия без растворителя с твердыми реагентами (Таблица 2.7). Данные борные реагенты не подвержены реакции тримеризации с выделением воды, что позволило бы провести реакцию в условиях, исключающих наличие воды. Однако было показано, что в таких условиях реакция не идет. В то же время, добавление небольшого количества воды к сухой реакционной смеси способствовало протеканию реакции. Также реакция тетрафенилбората с 1-бром-4-нитробензолом без растворителя была проведена в условиях микроволнового облучения

в атмосфере воздуха и в вакууме. В обоих случаях единственным продуктом был бифенил, в то время как продукт реакции Сузуки обнаружен не был.

Также реакция Сузуки без растворителя была проведена с фенилбороновой и толилбороновой кислотами, предварительно прокаленными при 150 °C для удаления воды (Таблица 2.7). В результате наблюдалось значительное снижение конверсии по сравнению с исходной фенилбороновой кислотой. Таким образом, было показано, что в данных процессах вода играет ключевую роль.

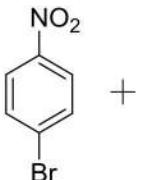
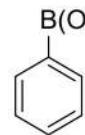
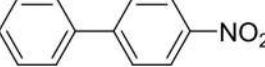
Таблица 2.7. Влияние воды на протекание реакции Сузуки без растворителей.^a

		R = F или Ph
Субстрат	Добавление воды	Конверсия, % ^d
	ЯМР	ГХ-МС
тетрафенилборат ^b	+	31 34
тетрафенилборат ^b	-	0 0
фенилтрифторморборат ^b	+	95 97
фенилтрифторморборат ^b	-	0 0
фенилбороновая кислота ^c	-	91 -
фенилбороновая кислота после прокаливания ^c	-	19 -
толилбороновая кислота ^c	-	95 -
толилбороновая кислота после прокаливания ^c	-	2 -

^a Условия реакции: 0,5 мол.% катализатора, 0,25 ммоль 1-бром-4-нитробензола, 0,3 ммоль соответствующего борного реагента; ^b 95 °C, 6 часов; ^c 80 °C, 6 часов. ^d Определено методами спектроскопии ЯМР ¹H и ГХ-МС раствора, полученного экстракцией реакционной смеси в CDCl₃.

Реакцию фенилбороновой кислоты с 1-бром-4-нитробензолом без растворителя провели при различных температурах, чтобы установить влияние нагрева на протекание реакции (Таблица 2.8). Было показано, что снижение температуры ведет к снижению конверсии, тем не менее, образование продукта происходит и при комнатной температуре. Так, за 40 часов при комнатной температуре конверсия достигала 13%.

Таблица 2.8. Зависимость конверсии в реакции фенилбороновой кислоты с 1-бром-4-нитробензолом без растворителя от температуры.^a

		PdNPs/графит K_2CO_3	
Температура	Время реакции, ч	Конверсия, % ^d	
25 °C ^b	40	13	
70 °C ^c	6	73	
80 °C ^c	6	90	
100 °C ^c	6	95	

^a Условия реакции: 0,25 ммоля 1-бром-4-нитробензола, 0,3 ммоль фенилбороновой кислоты, 0,3 ммоль K_2CO_3 ; ^b 2 мол.% катализатора; ^c 1 мол.% катализатора. ^d Определено методом спектроскопии ЯМР 1H раствора полученного экстракцией реакционной смеси в $CDCl_3$.

Сочетание фенилбороновой кислоты с 1-бром-4-нитробензолом в твердой фазе было изучено в условиях микроволнового нагрева на воздухе и в вакууме (Схема 2.1). В процессе облучения происходила интенсивная возгонка исходного арилгалогенида, при этом потери реакционной массы составляли 6-9% после одной минуты облучения. Конверсия для процесса на воздухе оказалась больше чем в вакууме и составила 63% против 44% в вакууме после одной минуты обработки. При этом в обоих случаях в качестве побочного продукта образовывался бифенил в количестве 5% и 10% для процесса на воздухе и в вакууме соответственно. Главным недостатком метода микроволнового нагрева являлся перегрев реакционной смеси и, как следствие, возгонка арилгалогенида, что в итоге приводит к снижению конверсии и образованию побочного продукта.

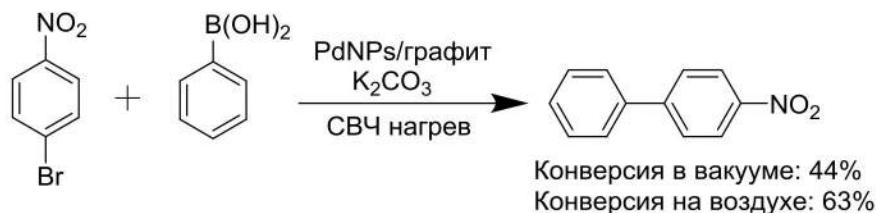
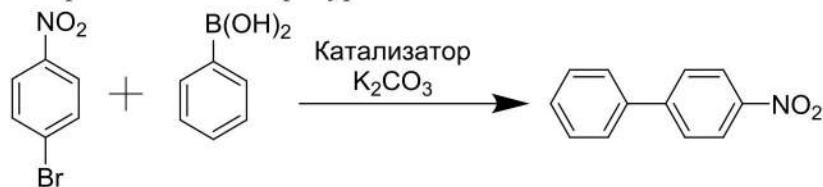


Схема 2.1. Реакция Сузуки без растворителя в условиях микроволнового нагрева.

Для реакции фенилбороновой кислоты с 1-бром-4-нитробензолом было подобрано оптимальное количество катализатора (Таблица 2.9). Даже при низких загрузках катализатора в 0,01 мол.% удавалось получить достаточно высокие конверсии в 77%. В то же время, слишком высокие загрузки катализатора приводили к некоторому снижению конверсии. Это может быть связано с «эффектом разбавления» реагентов, критичным в отсутствие растворителя и в

условиях затрудненного массопереноса. В отсутствие катализатора образование продукта не наблюдалось. Эффективность катализатора PdNPs/графит сравнили с эффективностью наночастиц палладия, нанесенных на многослойные углеродные трубы PdNPs/MWCNT. По совокупности экспериментальных данных можно утверждать, что катализическая активность палладия, нанесенного на углеродные нанотрубки, превосходит катализическую активность PdNPs/графит.

Таблица 2.9. Зависимость конверсии в реакции фенилбороновой кислоты с 1-бром-4-нитробензолом без растворителя от температуры.^a



Катализатор	Количество катализатора, мол. %	Условия	Конверсия, % ^b
PdNPs/графит	2	100 °C, 6 часов	90
PdNPs/графит	1	100 °C, 6 часов	95
PdNPs/графит	0,5	100 °C, 8 часов	87
PdNPs/графит	0,1	100 °C, 6 часов	84
PdNPs/графит	0,01	100 °C, 6 часов	77
PdNPs/MWCNT	0,5	95 °C, 5 часов	98
PdNPs/MWCNT	0,5	80 °C, 4 часа	87

^a Условия реакции: 0,25 ммоля 1-бром-4-нитробензола, 0,3 ммоль соответствующей фенилборной кислоты, 0,3 ммоль K_2CO_3 ; ^b Определено методами спектроскопии ЯМР ^1H раствора, полученного экстракцией реакционной смеси в CDCl_3 .

При масштабировании и увеличении загрузки реагентов также наблюдалось уменьшение конверсии, что опять же может быть связано с трудностями массопереноса реагентов при отсутствии растворителя (Таблица 2.10). Падение конверсии наблюдалось при различных загрузках катализатора. Исходя из полученных данных было подобрано оптимальное соотношение реагентов и катализатора, которые составили 0,25 ммоль арилгалогенида, 0,3 ммоль бороновой кислоты и основания и 1 мол.% катализатора.

Таблица 2.10. Влияние увеличения навески на конверсию продукта.

Навеска галогенида	Количество катализатора	Конверсия, % ^a
0,25 ммоль	0,1 мол. %	89
1 ммоль	0,1 мол. %	58
0,25 ммоль	1 мол. %	95
1 ммоль	1 мол. %	87

^a Определено методами спектроскопии ЯМР ¹H раствора, полученного экстракцией реакционной смеси CDCl₃.

Методика проведения реакции Сузуки без использования растворителей была апробирована на ряде фенилбороновых кислот с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями с йод- и бромнитробензолом в оптимизированных условиях (Таблица 2.11).

Таблица 2.11. Варьирование реагентов в реакции Сузуки, проводимой без растворителей.^a

Ar-B(OH) ₂	Конверсия, % ^b	
	1-бром-4-нитробензол	1-йод-4-нитробензол
фенилбороновая кислота	97	95
4-толилбороновая кислота	100	99
2,5-диметоксифенилбороновая кислота	100	100
5-бром-2-метоксифенилбороновая кислота	94	53
3-хлорфенилбороновая кислота	68	48
2,6-дифторфенилбороновая кислота	4	0

^a Условия реакции: 0,25 ммоль арилгалогенида, 0,3 ммоль соответствующей арилбороновой кислоты, 0,3 ммоль K₂CO₃, 0,5 мол.% катализатора Pd NPs/MWCNT, 6 часов, 95 °C; ^b Определено методом ГХ-МС раствора полученного экстракцией реакционной смеси в хлороформ.

1-Бром-4-нитробензол, вопреки ожиданиям, был более активен, чем соответствующий йодид. Распределение по активности среди арилбороновых кислот соответствовало ожиданиям,

донарные заместители увеличивали активность, а акцепторные её понижали. Так, в реакции 1-бром-4нитробензола с 2,6-дифторфенилбороновой кислотой удалось обнаружить лишь следы продукта; в то же время, реакция 2,6-дифторбороновой кислоты с соответствующим йодопроизводным не шла совсем. Наибольшие конверсии достигались с арилбороновыми кислотами, содержащими донарные заместители, например, 4-толилбороновой и 2,5-диметоксифенилбороновой кислотами. В качестве побочного процесса наблюдалось образование небольшого количества (1-4% от количества целевого продукта) продукта гомосочетания соответствующих фенилбороновых кислот.

Реакция Сузуки в отсутствие растворителей при тех же условиях была проведена и с арилгалогенидами, имеющими температуру плавления ниже температуры реакции (Таблица 2.12).

Таблица 2.12. Варьирование реагентов в реакции Сузуки, проводимой без растворителей.^a

Ar-B(OH) ₂	Конверсия, % ^b			
	4'-бромацетофенон		2-йоданизол	
	4 часа	8 часов	4 часа	8 часов
фенилбороновая кислота	68	80	32	46
4-толилбороновая кислота	65	85	37	59
2,6-дифторфенилбороновая кислота	0	0	0	0
5-бром-2-метоксифенилбороновая кислота	67	85	27	35
2,5-диметоксифенилбороновая кислота	54	75	38	45
3-хлорфенилбороновая кислота	39	58	30	37

^a Условия реакции: 0,25 ммоль арилгалогенида, 0,3 ммоль соответствующей арилбороновой кислоты, 0,3 ммоль K₂CO₃, 0,5 мол.% катализатора PdNPs/MWCNT, 95 °C; ^b Определено методом ГХ-МС раствора, полученного экстракцией реакционной смеси хлороформом.

Получение меньших конверсий при проведении реакции в расплаве арилгалогенида было неожиданным результатом. Даже при увеличении времени реакции до 8 часов, вместо 6 часов, не позволило достичь полной конверсии, которая наблюдалась в случае высокоплавких арилгалогенидов (1-бром-4-нитробензола и 1-йод-4-нитробензола). В качестве побочных продуктов в реакционной смеси наблюдались примеси продуктов деборирования и продуктов сочетания двух арильных фрагментов арилбороновой кислоты, а также примеси продукта тримеризации арилбороновых кислот в количестве от 1 до 13 % в зависимости от природы заместителей арилбороновой кислоты.

Таблица 2.13. Повторное использование катализатора PdNPs/MWCNT в реакции Сузуки без растворителя.^a

Цикл	Конверсия, % ^b	
	0,1 мол.% катализатора	0,5 мол.% катализатора
1	95%	79%
2	75%	80%
3	94%	88%
4	84%	86%
5	100%	96%
6	98%	97%
7	100%	93%

^a Условия реакции: 1 ммоль арилгалогенида, 1,2 ммоль фенилбороновой кислоты, 1,2 ммоль K₂CO₃, 95 °C, 6 часов; ^b Определено методом ГХ-МС раствора, полученного экстракцией реакционной смеси хлороформом.

Катализатор Pd-NPs/MWCNT был повторно использован в семи последовательных циклах реакции сочетания фенилбороновой кислоты с 1-бром-4-нитробензолом. Было поставлено две параллельные серии экспериментов с разными загрузками катализатора – 0,1 мол.% и 0,5 мол.% (Таблица 2.13). Реакции проводились в одинаковых условиях. Каждый раз катализатор легко отделялся от реакционной смеси центрифугированием. Разброс получаемых конверсий лежал в диапазоне от 75% до 100% для эксперимента с загрузкой катализатора 0,1 мол.% и в диапазоне от 79% до 97% для эксперимента с загрузкой катализатора 0,5 мол.%.

этом не происходило уменьшения конверсии и конверсию можно считать постоянной со стандартным отклонением 9% и 8% соответственно для серий с загрузкой катализатора 0,1 мол.% и 0,5 мол.%. Большой разброс значений конверсий может объясняться затрудненным массопереносом при проведении реакций в отсутствие растворителей, а также низкой воспроизводимостью механического перемешивания твердых порошков. Таким образом, было установлено, что катализатор PdNPs/MWCNT стабилен в реакции Сузуки в твердофазных условиях и может повторно использоваться более 7 раз.

В результате проведенных исследований была показана возможность проведения реакции Сузуки в отсутствие растворителей с твердыми реагентами на палладиевых катализаторах, нанесенных на графит и MWCNT. Данный процесс был оптимизирован – подобраны оптимальные условия, соотношения реагентов и наиболее эффективные основания. Методика была апробирована на примере взаимодействия арилбороновых кислот с различными заместителями с рядом арилгалогенидов, в большинстве реакций удалось достичь хороших выходов продукта. В ряде экспериментов показана важность присутствия небольших количеств воды в реакционной смеси источником, которой может быть процесс тримеризации бороновых кислот. Было показано, что эффективность PdNPs, нанесенных на MWCNT, выше, чем эффективность PdNPs, нанесенных на графит. Также продемонстрирована возможность повторного использования катализатора PdNPs/MWCNT.

2.3.3. Эффективный катализатор на графите, модифицированном микроволновым излучением, для реакции Сузуки

Интересные результаты по модификации углеродных материалов с помощью процесса выжигания, изложенные в разделе 2.2., открывают новые возможности по дизайну нанесенных катализаторов. Несмотря на то, что при использовании катализатора после травления каталитическая активность падала, эффект микроволнового травления можно использовать и для увеличения активности катализатора. Травление графита металлическими частицами приводит к увеличению удельной площади поверхности углеродного материала. Если наночастицы палладия нанести на графит с измененной морфологией, то полученный нанесенный катализатор покажет лучшую эффективность, чем катализатор, нанесенный на исходный графит.

Для приготовления такого катализатора на графит из раствора наносили Ni(acac)₂, после чего смесь обрабатывали микроволновым излучением на воздухе. Исследование методом микроскопии показало образование многочисленных траншей и углублений с расположенными внутри них частицами никеля (Рисунок 2.29а), также были обнаружены участки, покрытые образовавшимися углеродными нанотрубками. Рост нанотрубок на воздухе является необычным явлением и может объясняться возникновением локальных областей с пониженным

содержанием кислорода в процессе микроволновой обработки образца. Полученный порошок обладал магнитными свойствами, что свидетельствовало об образовании металлического никеля. Затем никель удаляли обработкой порошка концентрированной соляной кислотой с последующим промыванием. Микроскопия и энергодисперсионный анализ подтвердили полное удаление никеля из углеродного материала (Рисунок 2.29б). На полученный таким образом углеродный материал наносили наночастицы палладия из раствора $Pd_2db_{\text{a}3}$ в хлороформе по стандартной методике. Палладиевые наночастицы, как правило, садились вдоль стенок траншей и имели средний диаметр 5 нм (Рисунок 2.29в).

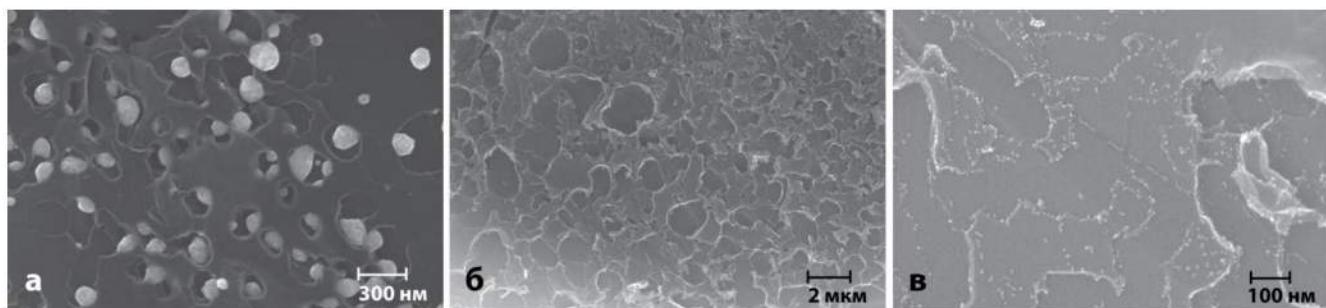
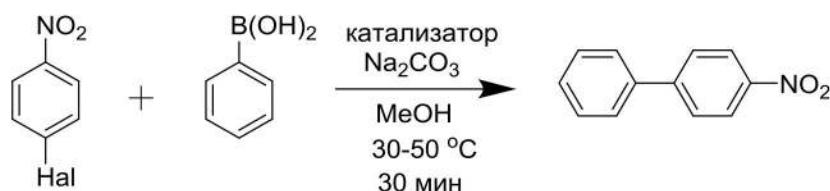


Рисунок 2.29. Стадии приготовления катализатора на модифицированном графите: нанесенные на графит частицы никеля после микроволновой обработки (а); модифицированный графит после обработки кислотой и удаления никеля (б); модифицированный графит с нанесенными наночастицами палладия (в).

Полученный таким образом катализатор был апробирован в реакции *n*-нитрогалогенбензола и фенилбороновой кислоты (Таблица 2.14). Для сравнения параллельно проводили реакцию в присутствии катализатора, нанесенного на необработанный графит. Оба катализатора показали высокую эффективность. При температуре 50 °С для *n*-йоднитробензола 100% конверсия достигалась за 30 минут для обоих катализаторов. В этих же условиях в реакции с *n*-бромнитробензолом конверсия для катализатора на модифицированном графите составила 85%, а на исходном графите – 81%. Разница в каталитической активности проявляется при проведении реакции при 30 °С, в этом случае после 30 минут конверсии для *n*-бромнитробензола составляли 28% и 52% для исходного и модифицированного графита, соответственно, а для *n*-йоднитробензола – 50% и 62% для исходного и модифицированного графита, соответственно. Таким образом, нанесение наночастиц палладия на графит с предварительно сформированными траншеями и порами положительно влияет на эффективность такого катализатора.

Таблица 2.14. Сравнение катализитической активности исходного и модифицированного графита^a.



Катализатор	Hal	Конверсия, % ^b	
		30 °C, 30 мин	50 °C, 30 мин
PdNPs на исходном графите	I	28	100
PdNPs на модифицированном графите	I	50	100
PdNPs на исходном графите	Br	52	81
PdNPs на модифицированном графите	Br	62	85

^a Условия реакции: 0,25 ммоль арилгалогенида, 0,3 ммоль фенилбороновая кислота, 0,1 мол.% катализатора. ^b Определено методами спектроскопии ЯМР ¹H и ГХ-МС реакционной смеси.

Таким образом, удалось показать, что в случае использования микроволнового излучения в процессе нанесения могут происходить нежелательные процессы, приводящие к уменьшению активности катализатора. В то же время, эти самые процессы (травление, образование пор, рост нанотрубок) можно использовать и для модификации углеродной подложки с целью увеличения активности катализатора.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Общие сведения по методам анализа

Реагенты (углеродные материалы, соли металлов, галогениды, алкены, бороновые кислоты) были получены из коммерческих источников и использованы после спектрального контроля чистоты (ЯМР ^1H , ^{13}C ; ГХ-МС). Растворители очищали по известным методикам [311, 312].

Постановка ЯМР экспериментов

Спектры ^1H ЯМР были зарегистрированы с спектрометрах Bruker DRX500 и Bruker Avance II 600. Для определения конверсий регистрировали спектры реакционных смесей в исходном растворителе, либо экстрагированные в дейтерохлороформ в случае твердофазных реакций. Дейтерохлороформ для ЯМР-экспериментов хранился над серебряной фольгой. Обработку спектров выполняли при помощи программы Bruker Topspin 2.1 и MestReNova. Ошибка определения конверсий по ЯМР спектрам не превышает 5%.

Газовая хроматография/масс-спектрометрия

Данные ГХ-МС были получены с использованием газового хроматографа Agilent 7890B с квадрупольным масс-анализатором Agilent 5977A на колонке Agilent HP-5MS (19091s-433) 5%-Phenyl Methyl Siloxane, 0-325 °C, 30 м×250 мкм×0.25 мкм. Газ носитель – гелий марки 7.0. Калибровку проводили в автоматическом режиме по PFTBA в день анализа. Режим съемки: ионизация электронами энергией 70 эВ, диапазон сканирования 50-600 Да с шагом 0.1, 6.7 сканов/с, температура трансферного капилляра 280 °C, температура источника 230 °C, температура анализатора 150 °C.

Режим хроматографирования: температура испарителя 280 °C, ввод 1 мкл сплит 1:100, изократический режим, поток 1 мл/мин; изотерма 70 °C 2 мин, линейный рост 10 град/мин до 240 °C, линейный рост 35 град/мин до 310 °C, изотерма 310 °C 5 мин.

Для съемки образца 30 мкл исследуемого образца разбавляли до 1.5 мл CH_2Cl_2 (Sigma-Aldrich, HPLC, 50-150 ppm amylenе).

Микроскопические исследования

Микрофотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе с полевой эмиссией Hitachi SU8000. Для получения микроскопических изображений образцы помещали на 25 мм алюминиевый столик и закрепляли с помощью проводящего серебряного клея. Изображения регистрировали при ускоряющих напряжениях 30кВ и 10кВ, рабочем расстоянии 8-10 мм в режимах регистрации вторичных электронов, отраженных электронов или с помощью детектора прошедших электронов в режиме светлого поля. Для регистрации STEM-изображений образцы готовились путем нанесения на медную сетку, которая закреплялась на

алюминиевом держателе медным фиксатором. Изображения обрабатывали в программах UTHSCSA ImageTool и Digimizer.

Термогравиметрические исследования¹

Термогравиметрический анализ выполнен на приборе TG 209F1 с регистрацией газообразных продуктов с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 D Aëolos в диапазоне массовых чисел от 1 а.е.м. до 300 а.е.м. с ионизацией методом электронного удара. Образец массой 14-17 мг нагревали в корундовом тигле до температуры 1000 °С со скоростью 10 град/ мин в воздушной, либо аргоновой атмосфере.

Микроволновая обработка

Микроволновую обработку проводили в бытовой СВЧ-печи, оборудованной магнетроном Panasonic 2M210-M1 с рабочей частотой 2455 МГц и выходной мощностью 1400 Вт. Все эксперименты проводили в режиме попеременного включения-выключения магнетрона для обеспечения отвода излишнего тепла и предотвращения перегрева реакционной смеси. Все эксперименты с микроволновым облучением проводили в кварцевой посуде или иной термоустойчивой посуде. При проведении экспериментов в вакууме реакционный сосуд вакуумировали через силиконовую септу или через тефлоновый кран. Эксперименты по СВЧ-облучению реакционных смесей в аргоне проводили только в кварцевых колбах закрытых силиконовой септой с соблюдением предосторожностей связанных с резким повышением давления в закрытом сосуде.

Обработка в шаровой мельнице

Гомогенизацию и механохимическую обработку проводили с помощью шаровой мельницы DDR GM-9458 оборудованной двумя шариками из нержавеющей стали диаметром 10 мм и массой по 4 г внутри сферического реактора диаметром 28 мм.

3.2. Экспериментальная часть к разделу 2.1. Формирование нанесенных на углеродные материалы катализаторов

Получение гибридных материалов Pd/C с помощью шаровой мельницы

Соединение палладия (10 мг) и порошок углеродного материала (50 мг) перемешивали и помещали в шаровую мельницу, где обрабатывали в течение 60 минут. В экспериментах с восстановителем в шаровую мельницу помещали соединение палладия (10 мг), порошок углеродного материала (50 мг) и аскорбиновую кислоту (10 мг), затем обрабатывали в шаровой мельнице в течение 60 минут. Полученные материалы промывали в 3 мл толуола и хлороформа и высушивали на воздухе. Полученные образцы исследовали методом SEM. Данная процедура

¹ Выражаю благодарность Хасбиуллину Р.Р. за помощь в проведении термогравиметрического анализа.

осуществлялась с применением $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 , Pd_2dba_3 в качестве соединений палладия, графита и многослойных углеродных нанотрубок в качестве углеродных материалов.

Нанесение палладия на углеродные материалы из раствора $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в метаноле

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10 мг), углеродный материал (50 мг) и 5 мл метанола помещали в пробирку с закручивающейся крышкой и перемешивали на магнитной мешалке в течение 36 часов. В качестве углеродного материала использовали порошок графита и многослойные углеродные нанотрубки. Полученный материал промывали ацетоном и высушивали на воздухе, затем исследовали методом SEM.

Приготовление исходных комплексов Pd_2dba_3 и Pt_2dba_3

Приготовление исходных комплексов осуществляли по литературным методикам [313, 299]. Отнесение сигналов ^1H в спектрах ЯМР, а также контроль чистоты полученных комплексов выполняли в соответствии с данными литературы.

Приготовление деламинированных тонких слоев углеродного материала

Способ 1. Додецилсульфат натрия (17,5 мг), графит (50 мг), воду 3 мл помещали в пробирку с закручивающейся крышкой и обрабатывали ультразвуком (35 кГц, 100 Вт) в течение 60 минут. Способ 2. Графит (50 мг), ДМФА 3 мл помещали в пробирку с закручивающейся крышкой и обрабатывали ультразвуком (35 кГц, 100 Вт) в течение 60 минут. Эффективность деламинации контролировали по стабильности суспензий в течение нескольких дней. Затем полученный углеродный материал выделяли фильтрованием.

Нанесение наночастиц палладия на поверхность углеродных материалов из раствора Pd_2dba_3

$\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (12,5 мг), графит (500 мг) и CHCl_3 (25 мл) помещали в реакционный сосуд и перемешивали при 50 °C в течение 2 часов. Реакцию завершали при полном обесцвечивании раствора. Полученный материал отделяли от раствора фильтрацией или центрифугированием и промывали не менее 3-х раз ацетоном для удаления свободного dba, затем материал высушивали при 120-150 °C. Аналогичную процедуру использовали для нанесения наночастиц палладия на многослойные углеродные нанотрубки, а также на тонкие графитовые слои и обработанные в шаровой мельнице графит и углеродные нанотрубки. Все полученные образцы были охарактеризованы методом SEM. Количество палладия в данном образце оценивалось как (0,5 мас.%) из расчета, что осаждался весь палладий из раствора. Образцы нанесенных на графит наночастиц палладия по данной методике использовали в дальнейших экспериментах с микроволновой и термической обработкой, а также в качестве катализатора реакций Хека и Сузуки в растворе и твердой фазе.

Нанесение наночастиц палладия на тонкие деламинированные слои углеродного материала

Графит (50 мг), хлороформ (2 мл) помещали в пробирку с закручивающейся крышкой и обрабатывали ультразвуком в течение 60 минут. Затем к образовавшейся суспензии добавляли $\text{Pd}_2\text{dba}_3\cdot\text{CHCl}_3$ (2,5 мг), и нанесение проводили в условиях обработки ультразвуком при 50 °C в течение 2,5 часов. Далее полученный материал отделяли центрифугированием, промывали ацетоном и высушивали.

Также нанесение проводили на предварительно деламинированные слои углеродного материала по стандартной методике нанесения (см. выше).

Варьирование соотношения реагентов при нанесении PdNPs на графит

$\text{Pd}_2\text{dba}_3\cdot\text{CHCl}_3$ (0,4 мг для пункта 1; 0,5 мг для пункта 2; 1,25 мг для пункта 3; 2,5 мг для пункта 4; 5 мг для пункта 5; 10 мг для пункта 6 и 1 мг для пунктов 7 и 8 в Таблице 2.2), графит (100 мг для пунктов 1-6; 200 мг для пункта 7 и 400 мг для пункта 8 в Таблице 2.2) и 5 мл CHCl_3 помещали в реакционный сосуд и перемешивали 4 часа при 40 °C.

ЯМР-мониторинг процесса нанесения PdNPs на графит

$\text{Pd}_2\text{dba}_3\cdot\text{CHCl}_3$ (10 мг), графит (200 мг) и 20 мл CHCl_3 помещали в 50 мл круглодонную колбу. Реакционную смесь перемешивали 5,5 часов на магнитной мешалке до обесцвечивания раствора. Через определенные промежутки времени отбирали по 0,5 мл раствора, который переносили в ЯМР-ампулу. Растворитель удаляли током азота, после чего в ампулу добавляли 0,6 мл CDCl_3 . ЯМР-анализ проводили непосредственно после приготовления образца. Концентрация Pd_2dba_3 и свободного dba рассчитывали по методу, описанному в литературе [299].

Исследование влияния температуры на процесс нанесения PdNPs на графит

$\text{Pd}_2\text{dba}_3\cdot\text{CHCl}_3$ (1 мг), графит (10 мг) и 1 мл CHCl_3 помещали в реакционный сосуд и перемешивали при комнатной температуре в течении 96 часов, при 40 °C в течение 4 часов или при 70 °C в течение 1 минуты до полного обесцвечивания раствора. Полученный материал выделяли по описанной выше методике.

Процедура масштабирования процесса нанесения PdNPs на графит

$\text{Pd}_2\text{dba}_3\cdot\text{CHCl}_3$ (1 мг для пунктов 10, 11 и 12; 0,5 мг для пунктов 13 и 14 и 0,025 мг для пункта 15 в Таблице 2.2), графит (100 мг для пункта 10; 50 мг для пункта 11; 20 мг для пункта 12, 15 мг для пункта 13; 10 мг для пункта 14 и 1 мг для пункта 15 в Таблице 2.2) и CHCl_3 (5 мл для пунктов 10 и 12; 2 мл для пункта 11; 1,5 мл для пункта 13; 1 мл для пункта 14 и 0,5 мл для пункта 15 в Таблице 2.2) помещали в реакционный сосуд и перемешивали при 40 °C (4 часа для пунктов 10-14 и 80 минут для пункта 15 в Таблице 2.2). Полученный материал выделяли по описанной выше методике.

Исследование временной динамики процесса нанесения PdNPs на графит

Pd₂dba₃·CHCl₃ (5 мг), графит (500 мг) и 25 мл CHCl₃ помещали в 50 мл круглодонную колбу. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 5,5 часов до полного обесцвечивания раствора. Через определенные промежутки времени отбирали пробы для микроскопического исследования. Образцы промывали ацетоном и высушивали.

Влияние типа углеродного материала на продолжительность нанесения

Pd₂dba₃·CHCl₃ (12,5 мг), углеродный материал (500 мг), хлороформ (25 мл) помещали в круглодонную колбу и перемешивали при температуре 50 °C до полного обесцвечивания раствора. Эксперимент проводили для графита и MWCNT в качестве углеродного материала. В качестве контрольного эксперимента при той же температуре перемешивался раствор такой же концентрации Pd₂dba₃ в хлороформе без углеродного материала.

Варьирование растворителей при нанесении PdNPs на графит из раствора Pd₂dba₃

Pd₂dba₃·CHCl₃ (1 мг), графит (5 или 50 мг), 5 мл этанола или ацетона помещали в круглодонную колбу и перемешивались около 6 часов при 50 °C до полного обесцвечивания. Образцы промывали ацетоном и высушивались.

Нанесение наночастиц Pt на графит из раствора Pt₂dba₃

Комплекс Pt₂dba₃ (1 мг), 50 мг графита и 2 мл хлороформа помещали в пробирку с закручивающейся крышкой и перемешивали на магнитной мешалке при температуре 70 °C в течение 4 часов. После обесцвечивания раствор удаляли, а твердый осадок три раза промывали ацетоном, а затем высушивали на воздухе в течение 8 часов. Количество платины в данном образце оценивалось как 0,7 мас.% из расчета, что осаждался весь палладий из раствора. Образцы нанесенных на графит наночастиц платины по данной методике использовали в дальнейших экспериментах с микроволновой обработкой.

Получение наночастиц палладия на MWCNT с большим размером для SEM-исследования

Pd₂dba₃·CHCl₃ (10 мг), MWCNT (50 мг), хлороформ (2 мл) помещали в круглодонную колбу и перемешивали на магнитной мешалке при температуре 50 °C в течение 60 минут до полного обесцвечивания. Материал промывали ацетоном и высушивали.

Рентгеновские спектроскопические исследования образца PdNPs на графите²

Данные спектроскопии поглощения рентгеновского излучения были получены на канале ID 26 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Grenoble, France). Спектры XANES были зарегистрированы в режиме полного выхода флуоресценции с использованием двухкристального Si (111) монохроматора. Величина энергетического разрешения составила

² Выражают благодарность к.х.н. Кашину А. С. за исследование образцов методом XANES и помочь в обсуждении результатов.

0,45 эВ, интенсивность падающего пучка - 10^{13} фотонов/с, размер пучка - 200×600 мкм² (вертикаль×горизонталь). Перед исследованием порошкообразные образцы прессовали в таблетки с микрокристаллической целлюлозой (массовая доля образца в таблетке – 5%). Образцы палладиевой фольги исследовали без специальной пробоподготовки.

Расчеты энергии взаимодействия частиц палладия с различными дефектами графеновой поверхности³

Неограниченные по спину расчеты проводили в программе CP2k (версия 2.6) с использованием метода GPW. Использовали DFT-функционал PBE с поправками Гримме третьего поколения на дисперсионные взаимодействия. Использовали псевдопотенциалы Хаттера и базисный набор DZVP-MOLOPT-SR-GTH. Все структуры оптимизировали с использованием алгоритма Брайдена-Флетчера-Голдфарба-Шанно. Расчеты выполнены с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

3.3. Экспериментальная часть к разделу 2.2. Эволюция нанесенных на углеродные материалы катализаторов в условиях микроволнового облучения

Гомогенизация смеси соли металла и углеродного материала и нанесение соединений металла на углеродные материалы

Нанесение соединений металла на углеродные материалы проводили либо обработкой в шаровой мельнице, либо пропиткой. Для экспериментов с частицами никеля использовали коммерческий Ni(acac)₂ (Sigma-Aldrich; CAS-number 3264-82-2), который перед использованием сушили под вакуумом (0.95 мбар, 80 °C, 2 часа).

Пропитка: Ni(acac)₂ (10 мг) растворяли в хлороформе или ацетонитриле (8 мл), после чего добавляли 50 мг углеродного материала. После образования однородной суспензии, растворитель удаляли при пониженном давлении.

Обработка в шаровой мельнице: графит (50 мг) и соединение металла (10 мг) помещали в шаровую мельницу и обрабатывали в течение 90 минут.

Метод обработки в шаровой мельнице применяли для нанесения таких предшественников металлических частиц как Ni(acac)₂, Ni(OAc)₂, Cu(acac)₂, Co(acac)₂, Cu(OAc)₂, AuCl₃, PtCl₄, AgNO₃, CoCl₂. Метод пропитки использовали для нанесения Ni(acac)₂ на активированный уголь и антрацит.

Использовали активированный уголь с площадью поверхности 375 м²/г. Антрацит (Листянское месторождение) предварительно измельчался в шаровой мельнице до частиц со средним диаметром 10-100 мкм.

³ Выражаю благодарность Полынскому М. В. за осуществление расчетов и помочь в обсуждении результатов.

Нанесение наночастиц платины и палладия на углеродные материалы осуществлялось из раствора Pd₂dba₃ и Pt₂dba₃ по описанной в предыдущем разделе методике.

Процедура обработки образцов микроволновым излучением

Смесь Ni(acac)₂ (10 мг) и графита (50 мг) после гомогенизации помещали в кварцевую круглодонную колбу. В экспериментах, проводимых в атмосфере воздуха, колба оставалась открытой. Для экспериментов, проводимых в вакууме, колбу закрывали силиконовой септой после чего воздух откачивали до достижения давления 0,5 мбар. Для экспериментов, проводимых в атмосфере аргона, колбу продували аргоном 5 минут, а затем закрывали силиконовой септой. Реакционную смесь обрабатывали микроволновым излучением от 5 минут до 30 минут. В процессе обработки наблюдали разогрев материала до красного каления, а также искрение материала. В вакууме наблюдали голубое свечение плазмы. Аналогичную процедуру осуществляли для всех упомянутых соединений металлов и всех углеродных материалов.

Теоретические расчеты возможности превращения графенового листа в углеродную нанотрубку⁴

B3LYP, M06, M06L, и ωB97X-D расчеты были выполнены с базисным набором 6-31G(d). Все DFT расчеты осуществлены с использованием программного пакета Gaussian 09. Точечные оценки энергии проводились для структур, полностью оптимизированных с помощью полуэмпирического метода PM6 в программе MOPAC 2012.

Для оценки эффективности используемого метода, были произведены расчеты известного преобразования плоского графенового листа C₁₁₇ в фуллерен C₆₀. Методами B3LYP/6-31G(d)//PM6 (полная оптимизация с помощью метода PM6 с последующим расчетом точечной общей энергии методами B3LYP/6-31G(d)), превращение было охарактеризовано изменением энергии в 0,268 эВ/атом, в то время как литературное значение составляло 0,261 эВ/атом. Таким образом, геометрические параметры, полученные методом PM6 принимались как подходящие для оценки полной энергии углеродных наноструктур методами функционала плотности. Всеобъемлющая оценка точности DFT/PM6 расчетов для углеродных материалов также ранее проводилась для других систем.

Изучения влияния длительности микроволновой обработки

Навеску PdNPs, нанесенных на графит (100 мг, содержание палладия 0,5 мас.%) из раствора Pd₂dba₃ по описанной выше методике, обрабатывали, соответственно, 30 секунд, 5 минут и 30 минут микроволновым излучением для получения трех образцов с различной степенью изменения морфологии. В процессе обработки наблюдали разогрев материала до красного каления, а также искрение материала. Путем сравнения массы до и после обработки проводили оценку потерь углеродного материала. Затем полученный материал был исследован

⁴ Выражаю благодарность Гордееву Е. Г. за осуществление расчетов и помощь в обсуждении результатов.

методом SEM. Выбирали случайные частицы материала и проводили измерение всех видимых структур на 20 различных участках общей площадью 200 мкм² для каждого образца.

Исследование влияния обычного нагрева на изменение морфологии

Образец 40 мг графита с нанесенными наночастицами Pd (содержание палладия 0,5 мас.%) помещали на графитовый диск и закрывали сверху графитовым стаканом для уменьшения потерь при теплопередаче. Затем образец нагревали до температуры 350 °C, 450 °C или 550 °C в течение 30 минут, контроль температуры вели с помощью пиromетра.

Для нагрева образцов в муфельной печи, порошок графита с нанесенными PdNPs (содержание палладия 0,5 мас.%) помещался в корундовый тигель, после чего тигель с образцом помещался муфельную печь. Нагревание происходило со скоростью около 10 град/мин после чего оставалась постоянной в течение 20 минут при целевой температуре (300 °C, 600 °C или 1000 °C), затем извлекались после снижения температуры до 300 °C. Полученный порошок исследовали методом SEM. В случае образца, обработанного при 1000 °C, исследовали дно тигля.

3.4. Экспериментальная часть к разделу 2.3. Катализическая активность нанесенных на углеродные материалы катализаторов в реакциях Сузуки и Хека

Реакция Хека с катализаторами, обработанными микроволновым излучением

Йодбензол (0,25 ммоль), бутилактилат (0,25 ммоль), триэтиламин (0,25 ммоль), катализатор (0,5 мол.% Pd), ДМФА (1 мл) помещали в пробирку с закручивающейся крышкой и перемешивали на магнитной мешалке при температуре 100 °C в течение 1 часа. Конверсия продукта была установлена методом ЯМР-спектроскопии.

Реакция Сузуки с катализаторами, обработанными микроволновым излучением

п-Бромацетофенон (0,25 ммоль), фенилбороновая кислота (0,3 ммоль), карбонат калия (0,3 ммоль), катализатор (0,5 мол.% Pd), NMP (1 мл) помещали в пробирку с закручивающейся крышкой и перемешивали на магнитной мешалке при температуре 150 °C в течение 6 час. Конверсия продукта была установлена методом ЯМР-спектроскопии.

ЯМР-мониторинг реакции Хека с катализаторами, обработанными микроволновым излучением

Йодбензол (1 ммоль), бутилактилат (1 ммоль), триэтиламин (1,5 ммоль), катализатор (0,5 мол.% Pd). ДМФА (15 мл) помещали в круглодонную колбу на 25 мл и перемешивали на магнитной мешалке при 70 °C в течение 3 часов, затем поднимали температуру до 100 °C и перемешивали в течение 8 часов, затем увеличивали температуру до 140 °C и перемешивали в течение 6 часов. Каждый час из реакционной смеси отбирался раствор, после чего сразу определялась конверсия методом ЯМР-спектроскопии.

ЯМР-мониторинг реакции Сузуки с катализаторами, обработанными микроволновым излучением

n-Нитробромбензол (1 ммоль), фенилбороновая кислота (1,2 ммоль), гидрокарбонат натрия (1,2 ммоль), катализатор (0,5 мол.% Pd). метанол (20 мл) помещали в круглодонную колбу объемом 25 мл и перемешивали на магнитной мешалке при 30 °C в течение 27 часов. Каждый час в течение первых 8 часов из реакционной смеси отбирали раствор, после чего сразу определяли конверсию методом ЯМР-спектроскопии. Контрольное измерение было сделано через 27 часов.

Приготовление катализатора на основе модифицированного графита

Ni(acac)₂ (100 мг) растворяли в ацетонитриле (20 мл), после чего добавляли 500 мг графита. Растворение и перемешивание сопровождали обработкой ультразвуком (10 мин). После образования однородной суспензии, растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученную смесь растирали в ступке, затем помещали в кварцевый стакан. После чего обрабатывали 5 минут микроволновым излучением. К полученному порошку добавляли 5 мл соляной кислоты, суспензию перемешивали в течение 4 часов, после чего порошок еще раз промывали соляной кислотой при нагревании 65 °C, а затем промывали водой. Полученный порошок сушили при 120 °C вакууме в течение 30 минут. Затем приготовленный материал использовали для нанесения наночастиц палладия. На каждой стадии отбирали несколько миллиграммов образца для исследования методом SEM.

Pd₂dba₃ (8,1 мг), модифицированный графит (325 мг), хлороформ (16,5 мл) помещали в реакционный сосуд и перемешивали при 50 °C в течение 2 часов. Реакцию завершали при полном обесцвечивании раствора. Полученный материал отделяли от раствора центрифугированием и промывали не менее 3-х раз ацетоном для удаления свободного dba, затем материал высушивали при 120 °C.

Реакция Сузуки с катализатором на основе модифицированного графита

1-Бром-4-нитробензол (0,25 ммоль), фенилбороновая кислота (0,3 ммоль), карбонат калия (0,3 ммоль), катализатор (0,235 мол.% Pd). метанол (4 мл) помещали в пробирку с закручивающейся крышкой и перемешивали на магнитной мешалке при 30 °C или 50 °C в течение 30 минут. Конверсия определялась методами ГХ-МС и спектроскопии ¹H ЯМР реакционной смеси.

3.5. Экспериментальная часть к разделу 2.3.2 Твердофазные реакции Сузуки, катализируемые наночастицами палладия на углеродных материалах

Во всех реакциях использовали катализатор и основание, предварительно высушенные при 150 °C в течение 8 часов или при 120 °C в вакууме в течение 30 минут. Очистку продукта реакции проводили методами экстракции и колоночной хроматографией. В качестве элюента использовались смеси петролейный эфир/бензол и петролейный эфир/этилацетат. После экстракции и хроматографии растворитель упаривали, и продукт сушили на роторном испарителе при 60 °C.

Попытка проведения реакции при перетирании в ступке

1-Бром-4-нитробензол (0,25 ммоль), фенилбороновая кислота (0,3 ммоль), основание (0,3 ммоль), катализатор PdNPs/графит (1 мол.%) тщательно перемешивали в ступке. Затем навеску смеси диспергировали в 2 мл CDCl₃. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут, затем центрифугировали или фильтровали. Полученный раствор анализировали методами ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС.

Варьирование оснований в реакции Сузуки, проводимой без растворителя

1-Бром-4-нитробензол (0,25 ммоль), фенилбороновая кислота (0,3 ммоль), основание (0,3 ммоль), катализатор PdNPs/графит (1 мол.%) тщательно перемешивали в ступке, после чего помещали в пробирку с закручивающейся крышкой. Смесь нагревали при 100 °C в течение 4 часов, после завершения реакции отбирали небольшую навеску смеси и диспергировали в 2 мл CDCl₃. Полученную суспензию центрифугировали или фильтровали. Полученный раствор анализировали методами ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС.

Проверка влияния воды на протекание реакции Сузуки, проводимой без растворителя

1-Бром-4-нитробензол (0,25 ммоль), соответствующий фенилборат (0,3 ммоль), карбонат калия (0,3 ммоль), катализатор PdNPs/графит (1 мол.%) тщательно перемешивали в ступке, после чего помещали в пробирку с закручивающейся крышкой. К контрольной группе образцов добавляли 1 мл дистиллированной воды. Смесь нагревали при 95 °C в течение 6 часов. После завершения реакции отбирали небольшую навеску смеси и диспергировали в 2 мл CDCl₃. Полученную суспензию центрифугировали, а раствор анализировали методами ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС.

Эксперимент с термически обработанными бороновыми кислотами

Навески фенилбороновой кислоты (37 мг) и 4-толилбороновой кислоты нагревали на воздухе в течение 2 часов при 150 °C. Затем полученные вещества перетирали в ступке с 1-бром-4-нитробензолом (0,25 ммоль), катализатором PdNPs на графите (1 мол.%) и карбонатом

калия (0,3 ммоль). Смесь нагревали при 80 °C в течение 6 часов. После завершения реакции отбирали небольшую навеску смеси и диспергировали в 2 мл CDCl₃. Полученную суспензию центрифугировали, а раствор анализировали методом ЯМР-спектроскопии.

Варьирование температур в реакции Сузуки проводимой без растворителя

1-Бром-4-нитробензол (0,25 ммоль), фенилбороновая кислота (0,3 ммоль), карбонат калия (0,3 ммоль), катализатор PdNPs/графит (1 мол.% для температур 70 °C, 80 °C и 100 °C и 2 мол.% для температуры 25 °C) тщательно перемешивались в ступке, после чего помещались в пробирку с закручивающейся крышкой. Смесь нагревали в течение 6 часов при температурах 70 °C, 80 °C и 100 °C и в течение 40 часов при температуре 25 °C. После завершения реакции отбирали небольшую навеску смеси и диспергировали в 2 мл CDCl₃. Полученную суспензию центрифугировали, а раствор анализировали методом ЯМР-спектроскопии.

Реакция Сузуки без растворителя, проводимая в условиях СВЧ-облучения

1-Бром-4-нитробензол (0,25 ммоль), фенилбороновая кислота (0,3 ммоль), карбонат калия (0,3 ммоль), катализатор PdNPs/графит (1 мол.%) тщательно перемешивали в ступке, после чего помещали в кварцевую колбу. В случае проведения реакции при пониженном давлении колбу вакуумировали через септум до давления 0,7 мбар. Затем смеси облучались микроволновым облучением в течение 1 минуты. После завершения реакции отбирали небольшую навеску смеси и диспергировали в 2 мл ацетона. Полученную суспензию центрифугировали, а раствор анализировали методом ГХ-МС.

Варьирование количества катализатора в реакциях Сузуки, проводимых без растворителя

1-Бром-4-нитробензол (0,25 ммоль), фенилбороновая кислота (0,3 ммоль), карбонат калия (0,3 ммоль), катализатор PdNPs/графит (2 мол.% или 1 мол.% или 0,5 мол.% или 0,1 мол.% или 0,01 мол.%) или PdNPs/MWCNT (0,5 мол.%) тщательно перемешивали в ступке, после чего помещали в пробирку с закручивающейся крышкой. Смесь нагревали в течение 6 часов для навесок катализатора PdNPs/графит равных 2 мол.%, 1 мол.%, 0,1 мол.% и 0,01 мол.% при 100 °C, в течение 8 часов для навески катализатора PdNPs/графит равной 0,5 мол.% при 100 °C, в течение 5 часов для навески катализатора PdNPs/MWCNT (0,5 мол.%) при 95 °C и в течение 4 часов для навески катализатора PdNPs/MWCNT (0,5 мол.%) при 80 °C. После завершения реакции отбирали небольшая навеска смеси и диспергировали в 2 мл CDCl₃. Полученную суспензию центрифугировали, раствор анализировали методом ЯМР-спектроскопии.

Эксперименты по масштабированию реакции Сузуки, проводимой без растворителя

1-Бром-4-нитробензол (0,25 ммоль для малой загрузки и 1 ммоль для большой загрузки), фенилбороновая кислота (0,3 ммоль для малой загрузки или 1,2 ммоль для большой загрузки), карбонат калия (0,3 ммоль для малой загрузки или 1,2 ммоль для большой загрузки), катализатор PdNPs/графит (0,1 мол.% и 1 мол.% для обеих загрузок субстратов) тщательно перемешивали в ступке, после чего помещали в пробирку с закручивающейся крышкой. Смеси нагревали при 100 °C в течение 6 часов. После завершения реакции отбирали небольшую навеску смеси и диспергировали в 2 мл CDCl₃. Полученную суспензию центрифугировали, раствор анализировали методом ЯМР-спектроскопии.

Варьирование арилгалогенидов и бороновых кислот в реакции Сузуки, проводимой без растворителя

Арилгалогенид (0,25 ммоль), арилбороновая кислота (0,3 ммоль), карбонат калия (0,3 ммоль), катализатор PdNPs/MWCNT (0,5 мол.%) тщательно перемешивались в ступке, после чего помещались в пробирку с закручивающейся крышкой. Смеси нагревали при 95 °C в течение 6 часов. После завершения реакции отбиралась небольшая навеска смеси и диспергировалась в 2 мл CDCl₃. Полученная суспензия фильтровалась, раствор анализировался методом ГХ-МС.

Эксперимент по повторному использованию катализатора PdNPs/MWCNT в реакции Сузуки, проводимой без растворителя

1-Бром-4-нитробензол (1 ммоль), фенилбороновая кислота (1,2 ммоль), карбонат калия (1,2 ммоль), катализатор PdNPs/MWCNT (0,1 мол.% или 0,5 мол.%) тщательно перемешивали в ступке, после чего помещали в пробирку с закручивающейся крышкой. Смеси нагревали при 100 °C в течение 6 часов. После завершения реакции отбирали небольшую навеску смеси и диспергировали в 2 мл CDCl₃. Полученную суспензию фильтровали, раствор анализировали методом ГХ-МС. Катализатор и твердый остаток после фильтрации 5 раз промывали ацетоном и 2 раза водой, затем катализатор высушивали 30 минут при 120 °C в вакууме. После сушки катализатор повторно использовали в тех же условиях.

ВЫВОДЫ

1. Разработана эффективная методика визуализации дефектов на поверхности углеродных материалов путем нанесения наночастиц палладия из раствора Pd_2dba_3 в хлороформе. Показана возможность дифференцировать участки на углеродных материалах в зависимости от количества и типа дефектов.
2. Впервые детально изучены процессы модификации углеродных материалов с нанесенными металлсодержащими частицами ($M = Pd, Pt, Ni, Co, Cu, Ag$), происходящие под воздействием микроволнового излучения. Показана возможность создания на поверхности углеродных материалов различных углеродныхnanoструктур, таких как углеродные нанотрубки, наностенки, нанолуковицы при обработке в вакууме, а также траншеи и поры при обработке на воздухе.
3. Разработана методика модификации углеродной подложки путем формирования микро- и наноразмерных каналов путем травления частицами Ni . Показано увеличение активности палладиевых катализаторов, нанесенных на модифицированный графит, на примере реакции Сузуки.
4. Детально исследована реакция Сузуки с участием твердых реагентов без использования растворителя. Показана возможность количественного протекания такой реакции в условиях обычного нагрева без перемешивания. Установлена возможность многократного использования нанесенных на углеродные материалы катализаторов в реакции Сузуки, проводимой без использования растворителей и жидких реагентов. Впервые исследовано влияние воды, образующейся при тримеризации арилбороновых кислот, на протекание твердофазных реакций Сузуки.
5. Исследованы процессы, приводящие к уменьшению активности катализаторов в реакциях Сузуки и Хека. Показано, что продолжительное микроволновое облучение приводит к увеличению мобильности металлических частиц на поверхности подложки и, как следствие, значительным изменениям морфологии катализатора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю Ананикову Валентину Павловичу за всестороннюю поддержку в учебном процессе, научной деятельности и аспирантской жизни.

Особая благодарность:

к.х.н. Кашину А.С. за обучение работе на сканирующем электронном микроскопе, за регистрацию спектров XANES, а также за полезные дискуссии.

к.х.н. Залесскому С. С. за помощь в освоении экспериментальных методик и за полезные дискуссии.

к.х.н. Гордееву Е. Г. и Польинскому М. В. за проведение квантово-химических расчетов и полезные дискуссии.

к.х.н. Орлову Н. В. и Фахрутдинову А. Н. за съемку ЯМР спектров.

Цедилину А. М. за съемку ГХ-МС.

к.х.н. Рединой Е. А. за помощь в проведении термических экспериментов в муфельной печи

к.б.н. Егоровой К. С., к.х.н. Галкину К. И., Ромашову Л. В. за полезные дискуссии.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГХ-МС	газовая хроматография/масс-спектрометрия
ДМФА (DMF)	диметилформамид
ДТГ	дифференциальная термогравиметрия
ПАВ	поверхностно-активное вещество
СВЧ-излучение	сверхвысокочастотное излучение
ТГА (TGA)	термогравиметрический анализ (thermogravimetric analysis)
ТГФ (THF)	тетрагидрофуран
ЭДС (EDX)	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (energy-dispersive X-ray spectroscopy)
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ADF	режим темного поля (annular dark field)
AFM	атомно-силовая микроскопия (atomic force microscopy)
BF	режим светлого поля (bright field)
dba	дибензилиденацитон
dppf	дифенилfosфиноферrocен (diphenylphosphinoferrocene)
CNT	углеродные нанотрубки (carbon nanotubes)
CNF	углеродные нановолокна (carbon nanofiber)
CNF-H	елочковидные углеродные нановолокна (carbon nanofiber herringbone)
CNF-P	углеродные нановолокна из графеновых слоев, уложенных стопкой (carbon nanofiber plates)
CNF-R	лентовидные углеродные нановолокна (carbon nanofiber ribbon)
СТАВ	цетилtrimетиламмоний бромид (cetyl trimethylammonium bromide)

CVD	химическое газофазное осаждение (chemical vapor deposition)
DFT	теория функционала плотности (density functional theory)
DMA	N,N-диметилацетамид
DMAP	4-диметиламинопиридин
DME	диметоксиэтан
HOPG	высокоориентированный пиролитический графит (highly ordered pyrolytic graphite)
ICP-MS	масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой (inductively coupled plasma mass spectrometry)
M/C	металлический катализатор, нанесенный на углеродный материал
MWCNT	многостенные углеродные нанотрубки (multiwall carbon nanotubes)
MW-PECVD	химическое газофазное осаждение, усиленное микроволновой плазмой (microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition)
NMP	N-метил-2-пирролидон
NPs	наночастицы
PAMAM	полиамидоамин
r-GO	восстановленный оксид графита (reduced graphite oxide)
r.t.	комнатная температура (room temperature)
SEM	сканирующая электронная микроскопия (scanning electron microscopy)
STEM	сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (scanning transmission electron microscopy)
SWCNT	одностенные углеродные нанотрубки (singlewall carbon nanotubes)
TBAB	тетрабутиламмоний бромид (tetra-n-butylammonium bromide)
TEM	просвечивающая электронная микроскопия (transmission electron microscopy)

TOF	частота оборотов катализатора (turnover frequency)
TON	число оборотов катализатора (turnover number)
XANES	спектроскопия ближней тонкой прикраевой структуры рентгеновского поглощения (X-ray absorption near edge structure spectroscopy)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manley P. W., Acemoglu M., Marterer W., Pachinger W. Large-Scale Negishi Coupling as Applied to the Synthesis of PDE472, an Inhibitor of Phosphodiesterase Type 4D // *Org. Process Res. Dev.* – 2003. – Vol. **7**, Is. 3. – pp. 436-445.
2. Aoyagi S., Hirashima S., Saito K., Kibayashi C. Convergent Approach to Pumiliotoxin Alkaloids. Asymmetric Total Synthesis of (+)-Pumiliotoxins A, B, and 225F // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. **67**, Is. 16. – pp. 5517-5526.
3. Vyvyan J. R., Peterson E. A., Stephan M. L. An expedient total synthesis of (\pm)-caparratriene // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. **40**, Is. 27. – pp. 4947-4949.
4. Liu J., Lotesta S. D., Sorensen E. J. A concise synthesis of the molecular framework of pleuromutilin // *Chem. Commun. (Camb)*. – 2011. – Vol. **47**, Is. 5. – pp. 1500-2.
5. Danishefsky S. J., Masters J. J., Young W. B., Link J. T., Snyder L. B., Magee T. V., Jung D. K., Isaacs R. C. A., Bornmann W. G., Alaimo C. A., Coburn C. A., Di Grandi M. J. Total Synthesis of Baccatin III and Taxol // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. **118**, Is. 12. – pp. 2843-2859.
6. Jana R., Pathak T. P., Sigman M. S. Advances in transition metal (Pd, Ni, Fe)-catalyzed cross-coupling reactions using alkyl-organometallics as reaction partners // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol. **111**, Is. 3. – pp. 1417-92.
7. Catalysis of organic reactions. Chemical Industries. / Eisenstadt A.; Ed. Herkes F. E. – New York: Marcel Dekker Inc, 1998. – p. 415.
8. Zhang S., Dong H., Gui J., Tian W. Stereoselective synthesis of the insect growth regulator (S)-(+)-hydroprene through Suzuki–Miyaura cross-coupling // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – Vol. **53**, Is. 15. – pp. 1882-1884.
9. de Vries J. G. The Heck reaction in the production of fine chemicals // *Can. J. Chem.* – 2001. – Vol. **79**, Is. 5-6. – pp. 1086-1092.
10. Патент EP0584043 A1. Process for the preparation of substituted benzenes and benzene sulfonic acid and derivatives thereof and a process for the preparation of N,N-substituted ureas / P. Baumeister, G. Seifert, H. Steiner; заявитель и патентообладатель Ciba-Geigy AG – заявл. 09.08.1993; опубл. 23.02.1994.
11. Torborg C., Beller M. Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – Vol. **351**, Is. 18. – pp. 3027-3043.
12. Zhan X., Barlow S., Marder S. R. Substituent effects on the electronic structure of siloles // *Chem. Commun. (Camb)*. – 2009. – Is. 15. – pp. 1948-55.
13. Jung H., Hwang H., Park K.-M., Kim J., Kim D.-H., Kang Y. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Dithienosilole with Indium Reagents: Synthesis and Characterization of Dithienosilole Derivatives and Their Application to Organic Light-Emitting Diodes // *Organometallics* – 2010. – Vol. **29**, Is. 12. – pp. 2715-2723.
14. Colacot T. J. The 2010 Nobel Prize in Chemistry: Palladium-Catalysed Cross-Coupling // *Platinum Met. Rev.* – 2011. – Vol. **55**, Is. 2. – pp. 84-90.
15. Kaye S., Fox J. M., Hicks F. A., Buchwald S. L. The Use of Catalytic Amounts of CuCl and Other Improvements in the Benzyne Route to Biphenyl-Based Phosphine Ligands // *Adv. Synth. Catal.* – 2001. – Vol. **343**, Is. 8. – pp. 789-794.
16. Varma R. S. Solvent-free organic syntheses // *Green Chem.* – 1999. – Vol. **1**, Is. 1. – pp. 43-55.

17. Bernhardt F., Trotzki R., Szuppa T., Stolle A., Ondruschka B. Solvent-free and time-efficient Suzuki-Miyaura reaction in a ball mill: the solid reagent system KF-Al₂O₃ under inspection // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. **6**. – pp. 7.
18. Saha P., Naskar S., Paira P., Hazra A., Sahu K. B., Paira R., Banerjee S., Mondal N. B. Basic alumina-supported highly effective Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction under microwave irradiation: application to fused tricyclic oxa-aza-quinolones // *Green Chem.* – 2009. – Vol. **11**, Is. 7. – pp. 931.
19. Schneider F., Szuppa T., Stolle A., Ondruschka B., Hopf H. Energetic assessment of the Suzuki–Miyaura reaction: a curtate life cycle assessment as an easily understandable and applicable tool for reaction optimization // *Green Chem.* – 2009. – Vol. **11**, Is. 11. – pp. 1894.
20. Schneider F., Stolle A., Ondruschka B., Hopf H. The Suzuki–Miyaura Reaction under Mechanochemical Conditions // *Org. Process Res. Dev.* – 2009. – Vol. **13**, Is. 1. – pp. 44-48.
21. Chang W., Shin J., Oh Y., Ahn B. J. A simple and efficient Suzuki reaction catalyzed by palladium-modified nanopore silica under solvent-free conditions // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2008. – Vol. **14**, Is. 4. – pp. 423-428.
22. Schneider F., Ondruschka B. Mechanochemical solid-state Suzuki reactions using an in situ generated base // *ChemSusChem* – 2008. – Vol. **1**, Is. 7. – pp. 622-5.
23. Kabalka G. W., Pagni R. M., Wang L., Namboodiri V., Hair C. M. Microwave-assisted, solventless Suzuki coupling reactions on palladium-doped alumina // *Green Chem.* – 2000. – Vol. **2**, Is. 3. – pp. 120-122.
24. Environmental Health Criteria for Palladium. International Programmeon Chemical Safety (ICPS), WHO, QV 290, Geneva, France 2002.
25. Magano J., Dunetz J. R. Large-scale applications of transition metal-catalyzed couplings for the synthesis of pharmaceuticals // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol. **111**, Is. 3. – pp. 2177-250.
26. Removal of Metals from Process Streams: Methodologies and Applications. In Organometallics in Process Chemistry. / Bien J. T., Lane G. C., Oberholzer M. R.; Ed. D. L. R. – Berlin, Germany: Springer, 2004, 263-283.
27. Flahive E. J., Ewanicki B. L., Sach N. W., O'Neill-Slawecki S. A., Stankovic N. S., Yu S., Guinness S. M., Dunn J. Development of an Effective Palladium Removal Process for VEGF Oncology Candidate AG13736 and a Simple, Efficient Screening Technique for Scavenger Reagent Identification // *Org. Process Res. Dev.* – 2008. – Vol. **12**, Is. 4. – pp. 637-645.
28. Rosso V. W., Lust D. A., Bernot P. J., Gross J. A., Modi S. P., Rusowicz A., Sedergran T. C., Simpson J. H., Srivastava S. K., Humora M. J., Anderson N. G. Removal of Palladium from Organic Reaction Mixtures by Trimercaptotriazine // *Org. Process Res. Dev.* – 1997. – Vol. **1**, Is. 4. – pp. 311-314.
29. Seki M. Recent Advances in Pd/C-Catalyzed Coupling Reactions // *Synthesis* – 2006. – Vol. **2006**, Is. 18. – pp. 2975-2992.
30. Marck G., Villiger A., Bucherer R. Aryl couplings with heterogeneous palladium catalysts // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – Vol. **35**, Is. 20. – pp. 3277–3280.
31. Miyaura N., Suzuki A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. **95**, Is. 7. – pp. 2457-2483.
32. Suzuki A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998 // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – Vol. **576**, Is. 1-2. – pp. 147-168.

33. Topics in Current Chemistry / Miyaura N., Suzuki A.; Ed. Miyaura N. – Berlin: Springer-Verlag, 2002., p. 11.
34. Bringmann G., Götz R., Keller P. A., Walter R., Boyd M. R., Lang F., Garcia A., Walsh J. J., Tellitu I., Bhaskar K. V., Kelly T. R. A Convergent Total Synthesis of the Michellamines // *J. Org. Chem.* – 1998. – Vol. **63**, Is. 4. – pp. 1090-1097.
35. Boger D. L., Miyazaki S., Kim S. H., Wu J. H., Castle S. L., Loiseleur O., Jin Q. Total Synthesis of the Vancomycin Aglycon // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. **121**, Is. 43. – pp. 10004-10011.
36. Larsen R. D., King A. O., Chen C. Y., Corley E. G., Foster B. S., Roberts F. E., Yang C., Lieberman D. R., Reamer R. A. Efficient Synthesis of Losartan, A Nonpeptide Angiotensin II Receptor Antagonist // *J. Org. Chem.* – 1994. – Vol. **59**, Is. 21. – pp. 6391-6394.
37. Smith G. B., Dezeny G. C., Hughes D. L., King A. O., Verhoeven T. R. Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction // *J. Org. Chem.* – 1994. – Vol. **59**, Is. 26. – pp. 8151-8156.
38. Urawa Y., Naka H., Miyazawa M., Souda S., Ogura K. Investigations into the Suzuki–Miyaura coupling aiming at multikilogram synthesis of E2040 using (o-cyanophenyl)boronic esters // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – Vol. **653**, Is. 1-2. – pp. 269-278.
39. Chen C. Y., Dagneau P., Grabowski E. J., Oballa R., O'Shea P., Prasit P., Robichaud J., Tillyer R., Wang X. Practical asymmetric synthesis of a potent Cathepsin K inhibitor. Efficient palladium removal following Suzuki coupling // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. **68**, Is. 7. – pp. 2633-8.
40. Suzuki, A. Organoboron compounds in new synthetic reactions // *Pure & Appl. Chem.* – 1985. – Vol. **57**. – pp. 1749–1758.
41. Gupta P., Mahajan A. Green chemistry approaches as sustainable alternatives to conventional strategies in the pharmaceutical industry // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. **5**, Is. 34. – pp. 26686-26705.
42. Felpin F. X., Ayad T., Mitra S. Pd/C: An old catalyst for new applications - Its use for the Suzuki-Miyaura reaction // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – Is. 12. – pp. 2679-2690.
43. Leadbeater N. E. Fast, easy, clean chemistry by using water as a solvent and microwave heating: the Suzuki coupling as an illustration // *Chem. Commun.* – 2005. – pp. 2881-2902.
44. Polshettiwar V., Decottignies A., Len C., Fihri A. Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions in Aqueous Media: Green and Sustainable Syntheses of Biaryls // *ChemSusChem* – 2010. – Vol. **3**, Is. 5. – pp. 502-522.
45. McClure M. S., Roschangar F., Hodson S. J., Millar A., Osterhout M. H. A practical one-pot synthesis of 5-aryl-2-furaldehydes // *Synthesis-Stuttgart* – 2001. Is. 11. – pp. 1681-1685.
46. Conlon D. A., Pipik B., Ferdinand S., LeBlond C. R., Sowa J. R., Izzo B., Collins P., Ho G.-J., Williams J. M., Shi Y.-J., Sun Y. Suzuki–Miyaura Cross-Coupling With Quasi-Heterogeneous Palladium // *Adv. Synth. Catal.* – 2003. – Vol. **345**, Is. 8. – pp. 931-935.
47. Sakurai H., Tsukuda T., Hirao T. Pd/C as a Reusable Catalyst for the Coupling Reaction of Halophenols and Arylboronic Acids in Aqueous Media // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. **67**, Is. 8. – pp. 2721-2722.
48. Organ M. G., Mayer S. Synthesis of 4-(5-iodo-3-methylpyrazolyl) phenylsulfonamide and its elaboration to a COX II inhibitor library by solution-phase suzuki coupling using Pd/C as a solid-supported catalyst // *J. Comb. Chem.* – 2003. – Vol. **5**, Is. 2. – pp. 118-24.
49. Zhang G. L. Ligand-free Suzuki-Miyaura reaction catalysed by Pd/C at room temperature // *J. Chem. Res.-S.* – 2004. – Vol. **2004**, Is. 9. – pp. 593-595.

50. Sajiki H., Kurita T., Kozaki A., Zhang G., Kitamura Y., Maegawa T., Hirota K. Efficient protocol for the phosphine-free Suzuki-Miyaura reaction catalyzed by palladium on carbon at room temperature // *Synthesis-Stuttgart* – 2005. Is. 5. – pp. 852-852.
51. Dyer U. C., Shapland P. D., Tiffin P. D. Preparation of enantiopure 4-arylmandelic acids via a Pd/C catalysed Suzuki coupling of enantiopure 4-bromomandelic acid // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – Vol. **42**, Is. 9. – pp. 1765-1767.
52. Bykov V. V., Bumagin N. A. Effective heterogeneous palladium catalysis of the reactions of organoboron compounds with aryl halides // *Russ. Chem. Bull.* – 1997. – Vol. **46**, Is. 7. – pp. 1344-1346.
53. Lu G., Franzeén R., Zhang Q., Xu Y. Palladium charcoal-catalyzed, ligandless Suzuki reaction by using tetraarylborates in water // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – Vol. **46**, Is. 24. – pp. 4255-4259.
54. Heidenreich R. G., Kohler K., Krauter J. G. E., Pietsch J. Pd/C as a highly active catalyst for Heck, Suzuki and Sonogashira reactions // *Synlett* – 2002. – Is. 7. – pp. 1118-1122.
55. Arcadi A., Cerichelli G., Chiarini M., Correa M., Zorzan D. A Mild and Versatile Method for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Halides in Water and Surfactants // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. **2003**, Is. 20. – pp. 4080-4086.
56. LeBlond C. R., Andrews A. T., Sun Y., Sowa J. R. Activation of Aryl Chlorides for Suzuki Cross-Coupling by Ligandless, Heterogeneous Palladium // *Org. Lett.* – 2001. – Vol. **3**, Is. 10. – pp. 1555-1557.
57. Lysén M., Köhler K. Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of Aryl Chlorides in Water Using Ligandless Palladium on Activated Carbon // *Synlett* – 2005. – Is. 11. – pp. 1671-1674.
58. Reetz M. T., Breinbauer R., Wanninger K. Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and bimetallic clusters // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – Vol. **37**, Is. 26. – pp. 4499-4502.
59. Redon R., Pena N. G., Crescencio F. R. Leaching in metal nanoparticle catalysis // *Recent Pat. Nanotechnol.* – 2014. – Vol. **8**, Is. 1. – pp. 31-51.
60. Pachón L. D., Rothenberg G. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue // *Appl. Organomet. Chem.* – 2008. – Vol. **22**, Is. 6. – pp. 288-299.
61. Ananikov V. P., Beletskaya I. P. Toward the Ideal Catalyst: From Atomic Centers to a “Cocktail” of Catalysts // *Organometallics* – 2012. – Vol. **31**, Is. 5. – pp. 1595-1604.
62. Kashin A. S., Ananikov V. P. Catalytic C-C and C-heteroatom bond formation reactions: in situ generated or preformed catalysts? Complicated mechanistic picture behind well-known experimental procedures // *J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. **78**, Is. 22. – pp. 11117-25.
63. Green Chemistry. Theory and Practice. / Anastas P., Warner J. – Oxford: Oxford University, 1998.
64. Kabalka G. W., Pagni R. M., Hair C. M. Solventless Suzuki Coupling Reactions on Palladium-Doped KF/Al₂O₃ // *Org. Lett.* – 1999. – Vol. **1**, Is. 9. – pp. 1423-1425.
65. Klingensmith L. M., Leadbeater N. E. Ligand-free palladium catalysis of aryl coupling reactions facilitated by grinding // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – Vol. **44**, Is. 4. – pp. 765-768.
66. Heck R. F. Acylation, methylation, and carboxyalkylation of olefins by Group VIII metal derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. **90**, Is. 20. – pp. 5518-5526.
67. Heck R. F. The arylation of allylic alcohols with organopalladium compounds. A new synthesis of 3-aryl aldehydes and ketones // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. **90**, Is. 20. – pp. 5526-5531.

68. Heck R. F. Allylation of aromatic compounds with organopalladium salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. **90**, Is. 20. – pp. 5531-5534.
69. Heck R. F. The palladium-catalyzed arylation of enol esters, ethers, and halides. A new synthesis of 2-aryl aldehydes and ketones // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. **90**, Is. 20. – pp. 5535-5538.
70. Heck R. F. Aromatic haloethylation with palladium and copper halides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. **90**, Is. 20. – pp. 5538-5542.
71. Heck R. F. The addition of alkyl- and arylpalladium chlorides to conjugated dienes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. **90**, Is. 20. – pp. 5542-5546.
72. Heck R. F. Mechanism of arylation and carbomethoxylation of olefins with organopalladium compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. **91**, Is. 24. – pp. 6707-6714.
73. Heck R. F., Nolley J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides // *J. Org. Chem.* – 1972. – Vol. **37**, Is. 14. – pp. 2320–2322.
74. Mizoroki T., Mori K., Ozaki A. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1971. – Vol. **44**, Is. 2. – pp. 581-581.
75. Prashad M. Palladium-Catalyzed Heck Arylations in the Synthesis of Active Pharmaceutical Ingredients // *Topics Organomet. Chem.* – 2004. – Vol. **6**. – pp. 181–203.
76. Intramolecular Heck Reactions in Natural Product Chemistry. In Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. / Link J. T., Overman L. E.; Eds. Diederich F., Stang P. J. – New York: Wiley–VCH Verlag GmbH, 1998.
77. Palladium Catalyzed Coupling of Organyl Halides to Alkenes—The Heck Reaction. In Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. / Brase S., de Meijere A.; Eds. Diederich F., Stang P. J. – New York: Wiley–VCH Verlag GmbH, 1998, pp 99–166.
78. Classics in Total Synthesis / Nicolaou K. C., Sorensen E. J. – New York: VCH, 1996, Chapter 31.
79. Beller M., Zapf A., Mägerlein W. Efficient Synthesis of Fine Chemicals and Organic Building Blocks Applying Palladium-Catalyzed Coupling Reactions // *Chem. Eng. Technol.* – 2001. – Vol. **24**, Is. 6. – pp. 575-582.
80. Alonso F., Beletskaya I. P., Yus M. Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon–carbon coupling: a critical overview. Part 1: The Heck reaction // *Tetrahedron* – 2005. – Vol. **61**, Is. 50. – pp. 11771-11835.
81. Beletskaya I. P., Cheprakov A. V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. **100**, Is. 8. – pp. 3009-3066.
82. Vinyl Substitutions with Organopalladium Intermediates. In Comprehensive Organic Synthesis. / Heck R. F.; Под ред. Trost B. M., Fleming I. – Oxford, U.K.: Pergamon Press, 1991. – pp 833–863.
83. Knowles J. P., Whiting A. The Heck-Mizoroki cross-coupling reaction: a mechanistic perspective // *Org. Biomol. Chem.* – 2007. – Vol. **5**, Is. 1. – pp. 31-44.
84. Shibasaki M., Vogl E. M., Ohshima T. Asymmetric Heck Reaction // *Adv. Synth. Catal.* – 2004. – Vol. **346**, Is. 13-15. – pp. 1533-1552.
85. Shibasaki M., Boden C. D. J., Kojima A. The asymmetric Heck reaction // *Tetrahedron* – 1997. – Vol. **53**, Is. 22. – pp. 7371-7395.
86. Guiry P., Kiely D. The Development of the Intramolecular Asymmetric Heck Reaction // *Curr. Org. Chem.* – 2004. – Vol. **8**, Is. 9. – pp. 781-794.

87. The Intramolecular Heck Reaction. *Organic Reactions.* / Link J. T., 2004. *Organic Reactions*, 60, pp. 157.
88. Whitcombe N. J., Hii K. K., Gibson S. E. Advances in the Heck chemistry of aryl bromides and chlorides // *Tetrahedron* – 2001. – Vol. **57**, Is. 35. – pp. 7449-7476.
89. Farina V. High-Turnover Palladium Catalysts in Cross-Coupling and Heck Chemistry: A Critical Overview // *Adv. Synth. Catal.* – 2004. – Vol. **346**, Is. 13-15. – pp. 1553-1582.
90. Andersson C. M., Hallberg A., Daves G. D. Regiochemistry of palladium-catalyzed arylation reactions of enol ethers. Electronic control of selection for .alpha.- or .beta.-arylation // *J. Org. Chem.* – 1987. – Vol. **52**, Is. 16. – pp. 3529-3536.
91. Bhanage B. M., Shirai M., Arai M. Heterogeneous catalyst system for Heck reaction using supported ethylene glycol phase Pd/TPPTS catalyst with inorganic base // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 1999. – Vol. **145**, Is. 1-2. – pp. 69-74.
92. Zhao F., Shirai M., Arai M. Palladium-catalyzed homogeneous and heterogeneous Heck reactions in NMP and water-mixed solvents using organic, inorganic and mixed bases // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2000. – Vol. **154**, Is. 1-2. – pp. 39-44.
93. Zhao F., Bhanage B. M., Shirai M., Arai M. Heck Reactions of Iodobenzene and Methyl Acrylate with Conventional Supported Palladium Catalysts in the Presence of Organic and/or Inorganic Bases without Ligands // *Chem. - Eur. J.* – 2000. – Vol. **6**, Is. 5. – pp. 843-848.
94. Zhao F., Murakami K., Shirai M., Arai M. Recyclable Homogeneous/Heterogeneous Catalytic Systems for Heck Reaction through Reversible Transfer of Palladium Species between Solvent and Support // *J. Catal.* – 2000. – Vol. **194**, Is. 2. – pp. 479-483.
95. Nishina Y., Miyata J., Kawai R., Gotoh K. Recyclable Pd-graphene catalyst: mechanistic insights into heterogeneous and homogeneous catalysis // *RSC Adv.* – 2012. – Vol. **2**, Is. 25. – pp. 9380.
96. Toebe M. Influence of oxygen-containing surface groups on the activity and selectivity of carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde // *J. Catal.* – 2003. – Vol. **214**, Is. 1. – pp. 78-87.
97. Scheuermann G. M., Rumi L., Steurer P., Bannwarth W., Mulhaupt R. Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. **131**, Is. 23. – pp. 8262-70.
98. Corma A., Garcia H., Leyva A. Catalytic activity of palladium supported on single wall carbon nanotubes compared to palladium supported on activated carbon // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2005. – Vol. **230**, Is. 1-2. – pp. 97-105.
99. Pan H. B., Yen C. H., Yoon B., Sato M., Wai C. M. Recyclable and ligandless Suzuki coupling catalyzed by carbon nanotube-supported palladium nanoparticles synthesized in supercritical fluid // *Synth. Commun.* – 2006. – Vol. **36**, Is. 23. – pp. 3473-3478.
100. Chen X. C., Hou Y. Q., Wang H., Cao Y., He J. H. Facile deposition of Pd nanoparticles on carbon nanotube microparticles and their catalytic activity for Suzuki coupling reactions // *J. Phys. Chem. C* – 2008. – Vol. **112**, Is. 22. – pp. 8172-8176.
101. Sullivan J. A., Flanagan K. A., Hain H. Suzuki coupling activity of an aqueous phase Pd nanoparticle dispersion and a carbon nanotube/Pd nanoparticle composite // *Catal. Today* – 2009. – Vol. **145**, Is. 1-2. – pp. 108-113.
102. Chergui S. M., Ledebt A., Mammeri F., Herbst F., Carbonnier B., Ben Romdhane H., Delamar M., Chehimi M. M. Hairy carbon nanotube@nano-Pd heterostructures: design, characterization,

- and application in Suzuki C-C coupling reaction // *Langmuir* – 2010. – Vol. **26**, Is. 20. – pp. 16115-21.
103. Zhang P. P., Zhang X. X., Sun H. X., Liu R. H., Wang B., Lin Y. H. Pd-CNT-catalyzed ligandless and additive-free heterogeneous Suzuki-Miyaura cross-coupling of arylbromides // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – Vol. **50**, Is. 31. – pp. 4455-4458.
 104. Cao Y. M. Catalytic activity of SWNTs/Pd catalyst in Suzuki reaction // *Adv. Mater. Res.* – 2011. – Vol. **284-286**. – pp. 2404-2408.
 105. Yoon B., Wai C. M. Microemulsion-templated synthesis of carbon nanotube-supported pd and rh nanoparticles for catalytic applications // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. **127**, Is. 49. – pp. 17174-5.
 106. Karousis N., Tsotsou G. E., Ragoussis N., Tagmatarchis N. Catalytic activity of surfactant-solubilized multi-walled carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles // *Diamond Relat. Mater.* – 2008. – Vol. **17**, Is. 7-10. – pp. 1582-1585.
 107. Jo Y., Kim J. Y., Oh I. K., Choi H. C., Lee S. Ligand-Free Palladium Catalytic System Supported by CNT and its Application to the Mizoroki Heck Reactions // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2010. – Vol. **31**, Is. 6. – pp. 1735-1738.
 108. Kim J. Y., Park K., Bae S. Y., Kim G. C., Lee S., Choi H. C. Preparation, characterization and catalytic properties of Pd-decorated carbon nanotubes possessing different linkers // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. **21**, Is. 16. – pp. 5999-6005.
 109. Cano M., Benito A., Maser W. K., Urriolabeitia E. P. One-step microwave synthesis of palladium-carbon nanotube hybrids with improved catalytic performance // *Carbon* – 2011. – Vol. **49**, Is. 2. – pp. 652-658.
 110. Nabid M. R., Bide Y., Tabatabaei Rezaei S. J. Pd nanoparticles immobilized on PAMAM-grafted MWCNTs hybrid materials as new recyclable catalyst for Mizoraki–Heck cross-coupling reactions // *Appl. Catal., A* – 2011. – Vol. **406**, Is. 1-2. – pp. 124-132.
 111. Microwave and RF Engineering / Sorrentino R., Bianchi G., John Wiley & Sons, 2010, p. 4.
 112. Microwaves in Organic Synthesis, Second edition. Edited by A. Loupy, 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
 113. Rao K. J., Vaidhyanathan B., Ganguli M., Ramakrishnan P. A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. **11**, Is. 4. – pp. 882-895.
 114. Walkiewicz J. W., Kazonich G., McGill S. L. Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds // *Miner. Metall. Process.* – 1988. – Vol. **5**, Is. 1. – pp. 39–42.
 115. Gabriel C., Gabriel S., H. Grant E., H. Grant E., S. J. Halstead B., Michael P. Mingos D. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating // *Chem. Soc. Rev.* – 1998. – Vol. **27**, Is. 3. – pp. 213.
 116. Collins C. B., McCoy R. S., Ackerson B. J., Collins G. J., Ackerson C. J. Radiofrequency heating pathways for gold nanoparticles // *Nanoscale* – 2014. – Vol. **6**, Is. 15. – pp. 8459-72.
 117. McCoy R. S., Choi S., Collins G., Ackerson B. J., Ackerson C. J. Superatom paramagnetism enables gold nanocluster heating in applied radiofrequency fields // *ACS Nano* – 2013. – Vol. **7**, Is. 3. – pp. 2610-6.
 118. Rosensweig R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – Vol. **252**. – pp. 370-374.
 119. Brown W. F. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. **130**, Is. 5. – pp. 1677-1686.

120. Pike C. R., Roberts A. P., Verosub K. L. First-order reversal curve diagrams and thermal relaxation effects in magnetic particles // *Geophys. J. Int.* – 2001. – Vol. **145**, Is. 3. – pp. 721-730.
121. Moran C. H., Wainerdi S. M., Cherukuri T. K., Kittrell C., Wiley B. J., Nicholas N. W., Curley S. A., Kanzius J. S., Cherukuri P. Size-Dependent Joule Heating of Gold Nanoparticles Using Capacitively Coupled Radiofrequency Fields // *Nano Research* – 2009. – Vol. **2**, Is. 5. – pp. 400-405.
122. Yoshikawa N., Ishizuka E., Taniguchi S. Heating of Metal Particles in a Single-Mode Microwave Applicator // *Mater. Trans.* – 2006. – Vol. **47**, Is. 3. – pp. 898-902.
123. Hanson G. W., Monreal R. C., Apell S. P. Electromagnetic absorption mechanisms in metal nanospheres: Bulk and surface effects in radiofrequency-terahertz heating of nanoparticles // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. **109**, Is. 12. – pp. 124306.
124. Sassaroli E., Li K. C. P., O'Neill B. E. Radio frequency absorption in gold nanoparticle suspensions: a phenomenological study // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – Vol. **45**, Is. 7. – pp. 075303.
125. Corr S. J., Raoof M., Mackeyev Y., Phounsavath S., Cheney M. A., Cisneros B. T., Shur M., Gozin M., McNally P. J., Wilson L. J., Curley S. A. Citrate-Capped Gold Nanoparticle Electrophoretic Heat Production in Response to a Time-Varying Radio-Frequency Electric Field // *J. Phys. Chem. C* – 2012. – Vol. **116**, Is. 45. – pp. 24380-24389.
126. Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Laberge L., Rousell J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis // *Tetrahedron Lett.* – 1986. – Vol. **27**, Is. 3. – pp. 279-282.
127. Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M., Majetich G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis // *Tetrahedron Lett.* – 1986. – Vol. **27**, Is. 41. – pp. 4945-4948.
128. Bram G., Loupy A., Majdoub M. Microwave Irradiation Plus Solid-Liquid Phase Transfer Catalysis Without Solvent: Further Improvement in Anionic Activation // *Synth. Commun.* – 1990. – Vol. **20**, Is. 1. – pp. 125-129.
129. Alloum A. B., Labiad B., Villemin D. Application of microwave heating techniques for dry organic reactions // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1989. – Is. 7. – pp. 386.
130. Jolivet-Fouchet S., Hamelin J., Texier-Boullet F., Toupet L., Jacquault P. Novel pathway to 1-aminopyrroles and other nitrogen heterocycles from glyoxal monohydrzones and acylated active methylene compounds in solvent-free reactions under microwave irradiation // *Tetrahedron* – 1998. – Vol. **54**, Is. 18. – pp. 4561-4578.
131. Dudley G. B., Richert R., Stiegman A. E. On the existence of and mechanism for microwave-specific reaction rate enhancement // *Chem. Sci.* – 2015. – Vol. **6**, Is. 4. – pp. 2144-2152.
132. Kappe C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2004. – Vol. **43**, Is. 46. – pp. 6250-84.
133. Perreux L., Loupy A., Delmotte M. Microwave effects in solvent-free esters aminolysis // *Tetrahedron* – 2003. – Vol. **59**, Is. 12. – pp. 2185-2189.
134. Perreux L., Loupy A., Volatron F. Solvent-free preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation // *Tetrahedron* – 2002. – Vol. **58**, Is. 11. – pp. 2155-2162.
135. Perreux L., Loupy A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations // *Tetrahedron* – 2001. – Vol. **57**, Is. 45. – pp. 9199-9223.

136. Lidström P., Tierney J., Wathey B., Westman J. Microwave assisted organic synthesis—a review // *Tetrahedron* – 2001. – Vol. **57**, Is. 45. – pp. 9225-9283.
137. Loupy A., Petit A., Hamelin J., Texier-Boullet F., Jacquault P., Mathé D. New Solvent-Free Organic Synthesis Using Focused Microwaves // *Synthesis* – 1998. – Vol. **1998**, Is. 09. – pp. 1213-1234.
138. Mingos D. M. P., Baghurst D. R. Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry // *Chem. Soc. Rev.* – 1991. – Vol. **20**, Is. 1. – pp. 1.
139. Mingos D. M. Microwaves in chemical syntheses // *Chem. Ind.* – 1994. – Is. 15. – pp. 596-599.
140. Wan J. K. S., Koch T. A. Application of microwave radiation for the synthesis of hydrogen cyanide // *Res. Chem. Intermed.* – 1994. – Vol. **20**, Is. 1. – pp. 29-37.
141. Wan J. K. S. Microwaves and chemistry: The catalysis of an exciting marriage // *Res. Chem. Intermed.* – 1993. – Vol. **19**, Is. 2. – pp. 147-158.
142. Microwaves in organic synthesis / de la Hoz A., Diaz-Ortiz A., Langa F.; Ed. Loupy A. – Weinheim: Wiley–VCH, 2002. – Ch. 9, p 295.
143. Microwaves in organic synthesis / Bougrin K., Soufiaoui M., Bashiardes G.; Ed. Loupy A. – Weinheim: Wiley–VCH, 2002. – Ch. 11.
144. Alexandre F.-R., Domon L., Frère S., Testard A., Thiéry V., Besson T. Microwaves in drug discovery and multi-step synthesis // *Mol. Diversity* – 2003. – Vol. **7**, Is. 2-4. – pp. 273-280.
145. Soukri M., Guillaumet G., Besson T., Aziane D., Aadil M., Essassi E. M., Akssira M. Synthesis of novel 5a,10,14b,15-tetraaza-benzo[a]indeno[1,2-c]anthracen-5-one and benzimidazo[1,2-c]quinazoline derivatives under microwave irradiation // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – Vol. **41**, Is. 31. – pp. 5857-5860.
146. Domon L., Le Coeur C., Grelard A., Thiéry V., Besson T. Efficient modified von Niementowski synthesis of novel derivatives of 5a,14b,15-triazabenz[a]indeno[1,2-c]anthracen-5-one from indolo[1,2-c]quinazoline // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – Vol. **42**, Is. 38. – pp. 6671-6674.
147. Pereira M. d. F., Picot L., Guillon J., Léger J.-M., Jarry C., Thiéry V., Besson T. Efficient synthesis of novel pentacyclic 6,7-dihydro-5a,7a,13,14-tetraaza-pentaphene-5,8-diones // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – Vol. **46**, Is. 20. – pp. 3445-3447.
148. Alexandre F.-R., Berecibar A., Wrigglesworth R., Besson T. Novel series of 8H-quinazolino[4,3-b]quinazolin-8-ones via two Niementowski condensations // *Tetrahedron* – 2003. – Vol. **59**, Is. 9. – pp. 1413-1419.
149. de Fatima Pereira M., Thiery V., Besson T. Synthesis of novel 2,3-condensed thieno[2,3-d]pyrimidin-4-ones via Appel's salt chemistry // *J. Sulfur Chem.* – 2006. – Vol. **27**, Is. 1. – pp. 49-55.
150. Frère S., Thiéry V., Bailly C., Besson T. Novel 6-substituted benzothiazol-2-yl indolo[1,2-c]quinazolines and benzimidazo[1,2-c]quinazolines // *Tetrahedron* – 2003. – Vol. **59**, Is. 6. – pp. 773-779.
151. Singh V., Singh J., Kaur K. P., Goverdhan L. K. Acceleration of the Pechmann Reaction by Microwave Irradiation: Application to the Preparation of Coumarins // *J. Chem. Res.* – 1997. – Is. 2. – pp. 58-59.
152. Singh J., Kaur J., Nayyar S., Kad G. L. Highly Efficient and Single Step Synthesis of 4-Phenylcoumarins and 3,4-Dihydro-4-phenylcoumarins Over Montmorillonite K-10 Clay, Under Microwave Irradiation // *J. Chem. Res.* – 1998. – Is. 5. – pp. 280-281.

153. Moreno-Sánchez R., Bravo C., Vásquez C., Ayala G., Silveira L. H., Martínez-Lavín M. Inhibition and uncoupling of oxidative phosphorylation by nonsteroidal anti-inflammatory drugs // *Biochem. Pharmacol.* – 1999. – Vol. **57**, Is. 7. – pp. 743-752.
154. Frère S., Thiéry V., Besson T. Microwave acceleration of the Pechmann reaction on graphite/montmorillonite K10: application to the preparation of 4-substituted 7-aminocoumarins // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – Vol. **42**, Is. 15. – pp. 2791-2794.
155. Dragalov V. V., Karachinsky S. V., Peshkova O. Y., Kirpichev V. P. Preparation of cyanuric and isocyanic acids in a fluidized bed reactor // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 1993. – Vol. **25**. – pp. 311-316.
156. Chemat F., Poux M. Microwave assisted pyrolysis of urea supported on graphite under solvent-free conditions // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – Vol. **42**, Is. 22. – pp. 3693-3695.
157. Organ M. G., Mayer S., Lepifre F., N'Zemba B., Khatri J. Combining the use of solid-supported transition metal catalysis with microwave irradiation in solution-phase parallel library synthesis // *Mol. Diversity* – 2003. – Vol. **7**, Is. 2-4. – pp. 211-227.
158. Palmisano G., Bonrath W., Boffa L., Garella D., Barge A., Cravotto G. Heck reactions with very low ligandless catalyst loads accelerated by microwaves or simultaneous Microwaves/Ultrasonic irradiation // *Adv. Synth. Catal.* – 2007. – Vol. **349**, Is. 14-15. – pp. 2338-2344.
159. Xie X., Lu J., Chen B., Han J., She X., Pan X. Pd/C-catalyzed Heck reaction in ionic liquid accelerated by microwave heating // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. **45**, Is. 4. – pp. 809-811.
160. Arvela R. K., Leadbeater N. E. Suzuki coupling of aryl chlorides with phenylboronic acid in water, using microwave heating with simultaneous cooling // *Org. Lett.* – 2005. – Vol. **7**, Is. 11. – pp. 2101-2104.
161. Stadler A., Yousefi B. H., Dallinger D., Walla P., Van der Eycken E., Kaval N., Kappe C. O. Scalability of microwave-assisted organic synthesis. From single-mode to multimode parallel batch reactors // *Org. Process Res. Dev.* – 2003. – Vol. **7**, Is. 5. – pp. 707-716.
162. Lipshutz B. H., Frieman B. A., Lee C. T., Lower A., Nihan D. M., Taft B. R. Microwave-assisted heterogeneous cross-coupling reactions catalyzed by nickel-in-charcoal (Ni/C) // *Chem. Asian. J.* – 2006. – Vol. **1**, Is. 3. – pp. 417-29.
163. Butler T. A., Swift E. C., Lipshutz B. H. Heterogeneous catalysis with nickel-on-graphite (Ni/Cg) // *Org. Biomol. Chem.* – 2008. – Vol. **6**, Is. 1. – pp. 19-25.
164. Lipshutz B. H., Butler T., Swift E. C-C bond formation catalyzed heterogeneously by nickel-on-graphite (Ni/Cg) // *Org. Lett.* – 2008. – Vol. **10**, Is. 5. – pp. 697-700.
165. Lipshutz B. H., Unger J. B., Taft B. R. Copper-in-charcoal (Cu/C) promoted diaryl ether formation // *Org. Lett.* – 2007. – Vol. **9**, Is. 6. – pp. 1089-92.
166. He P., Haswell S. J., Fletcher P. D. Microwave heating of heterogeneously catalysed Suzuki reactions in a micro reactor // *Lab. Chip.* – 2004. – Vol. **4**, Is. 1. – pp. 38-41.
167. Baxendale I. R., Griffiths-Jones C. M., Ley S. V., Tranmer G. K. Microwave-assisted Suzuki coupling reactions with an encapsulated palladium catalyst for batch and continuous-flow transformations // *Chemistry* – 2006. – Vol. **12**, Is. 16. – pp. 4407-16.
168. Sharma A. K., Gowdahalli K., Krzeminski J., Amin S. Microwave-assisted Suzuki cross-coupling reaction, a key step in the synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their metabolites // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. **72**, Is. 23. – pp. 8987-9.

169. Gil-Moltó J., Karlström S., Nájera C. Di(2-pyridyl)methylamine–palladium dichloride complex covalently anchored to a styrene-maleic anhydride co-polymer as recoverable catalyst for C–C cross-coupling reactions in water // *Tetrahedron* – 2005. – Vol. **61**, Is. 51. – pp. 12168-12176.
170. Pitts M. R. Safer, Faster and Cleaner Reactions Using Encapsulated Metal Catalysts and Microwave Heating // *Platinum Met. Rev.* – 2008. – Vol. **52**, Is. 2. – pp. 64-70.
171. Schmoger C., Szuppa T., Tied A., Schneider F., Stolle A., Ondruschka B. Pd on porous glass: a versatile and easily recyclable catalyst for Suzuki and Heck reactions // *ChemSusChem* – 2008. – Vol. **1**, Is. 4. – pp. 339-47.
172. Shore G., Morin S., Organ M. G. Catalysis in capillaries by Pd thin films using microwave-assisted continuous-flow organic synthesis (MACOS) // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2006. – Vol. **45**, Is. 17. – pp. 2761-6.
173. Comer E., Organ M. G. A microreactor for microwave-assisted capillary (continuous flow) organic synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. **127**, Is. 22. – pp. 8160-7.
174. Shore G., Morin S., Mallik D., Organ M. G. Pd PEPPSI-IPr-mediated reactions in metal-coated capillaries under MACOS: the synthesis of indoles by sequential aryl amination/Heck coupling // *Chemistry* – 2008. – Vol. **14**, Is. 4. – pp. 1351-6.
175. Choudary B. M., Madhi S., Chowdari N. S., Kantam M. L., Sreedhar B. Layered Double Hydroxide Supported Nanopalladium Catalyst for Heck-, Suzuki-, Sonogashira-, and Stille-Type Coupling Reactions of Chloroarenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. **124**, Is. 47. – pp. 14127-14136.
176. Mennecke K., Cecilia R., Glasnov T. N., Gruhl S., Vogt C., Feldhoff A., Vargas M. A. L., Kappe C. O., Kunz U., Kirschning A. Palladium(0) Nanoparticles on Glass-Polymer Composite Materials as Recyclable Catalysts: A Comparison Study on their Use in Batch and Continuous Flow Processes // *Adv. Synth. Catal.* – 2008. – Vol. **350**, Is. 5. – pp. 717-730.
177. Barau A., Budarin V., Caragheorgheopol A., Luque R., Macquarrie D. J., Pelle A., Teodorescu V. S., Zaharescu M. A Simple and Efficient Route to Active and Dispersed Silica Supported Palladium Nanoparticles // *Catal. Lett.* – 2008. – Vol. **124**, Is. 3-4. – pp. 204-214.
178. Demel J., Park S.-E., Čejka J., Štěpnička P. The use of palladium nanoparticles supported with MCM-41 and basic (Al)MCM-41 mesoporous sieves in microwave-assisted Heck reaction // *Catal. Today* – 2008. – Vol. **132**, Is. 1-4. – pp. 63-67.
179. Irfan M., Fuchs M., Glasnov T. N., Kappe C. O. Microwave-assisted cross-coupling and hydrogenation chemistry by using heterogeneous transition-metal catalysts: an evaluation of the role of selective catalyst heating // *Chemistry* – 2009. – Vol. **15**, Is. 43. – pp. 11608-18.
180. Janowska I., Chizari K., Olivier J. H., Ziessel R., Ledoux M. J., Pham-Huu C. A new recyclable Pd catalyst supported on vertically aligned carbon nanotubes for microwaves-assisted Heck reactions // *C. R. Chim.* – 2011. – Vol. **14**, Is. 7-8. – pp. 663-670.
181. Catalysis by supported complexes / Yermakov Y. I., Kuznetsov B. N., V.A. Z. – Amsterdam: Elsevier, 1981.
182. Yermakov Y. I., Kuznetsov B. N. Supported metallic catalysts prepared by decomposition of surface organometallic complexes // *J. Mol. Catal.* – 1980. – Vol. **9**, Is. 1. – pp. 13-40.
183. Kuznetsov B. N., Chesnokov N. V., Mikova N. M., Zaikovskii V. I., Drozdov V. A., Savos'kin M. V., Yaroshenko A. M., Lyubchik S. B. Texture and catalytic properties of palladium supported on thermally expanded natural graphite // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2003. – Vol. **80**, Is. 2. – pp. 345-350.

184. Kuznetsov B. N., Chesnokov N. V., Mikova N. M., Drozdov V. A., Shendrik T. G., Lyubchik S. B., Fonseca I. M. Properties of palladium catalysts on carbon supports prepared from chemically modified and activated anthracites // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2004. – Vol. **83**, Is. 2. – pp. 361-367.
185. Wildgoose G. G., Banks C. E., Compton R. G. Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: methods and applications // *Small* – 2006. – Vol. **2**, Is. 2. – pp. 182-93.
186. White R. J., Luque R., Budarin V. L., Clark J. H., Macquarrie D. J. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. **38**, Is. 2. – pp. 481-94.
187. Simonov P. A., Troitskii S. Y., Likhobov V. A. Preparation of the Pd/C catalysts: A molecular-level study of active site formation // *Kinet. Catal.* – 2000. – Vol. **41**, Is. 2. – pp. 255-269.
188. Likhobov V. A., Fenelonov V. B., Okkel L. G., Goncharova O. V., Avdeeva L. B., Zaikovskii V. I., Kuvshinov G. G., Semikolenov V. A., Duplyakin V. K., Baklanova O. N., Plaksin G. V. New carbon-carbonaceous composites for catalysis and adsorption // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1995. – Vol. **54**, Is. 2. – pp. 381-411.
189. Okhlopkova L. B., Lisitsyn A. S., Likhobov V. A., Gurrath M., Boehm H. P. Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides // *Appl. Catal., A* – 2000. – Vol. **204**, Is. 2. – pp. 229-240.
190. Yermakov Y. I., Surovikin V. F., Plaksin G. V., Semikolenov V. A., Likhobov V. A., Chuvilin L. V., Bogdanov S. V. New carbon material as support for catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1987. – Vol. **33**, Is. 2. – pp. 435-440.
191. Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H. P., Okhlopkova L. B., Lisitsyn A. S., Likhobov V. A. Palladium catalysts on activated carbon supports // *Carbon* – 2000. – Vol. **38**, Is. 8. – pp. 1241-1255.
192. Serp P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis // *Appl. Catal., A* – 2003. – Vol. **253**, Is. 2. – pp. 337-358.
193. Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts // *Appl. Catal., A* – 1998. – Vol. **173**, Is. 2. – pp. 259-271.
194. Felpin F.-X. Ten Years of Adventures with Pd/C Catalysts: From Reductive Processes to Coupling Reactions // *Synlett* – 2014. – Vol. **25**, Is. 08. – pp. 1055-1067.
195. Ananikov V. P., Khemchyan L. L., Ivanova Y. V., Bukhtiyarov V. I., Sorokin A. M., Prosvirin I. P., Vatsadze S. Z., Medved'ko A. V., Nuriev V. N., Dilman A. D., Levin V. V., Koptyug I. V., Kovtunov K. V., Zhivonitko V. V., Likhobov V. A., Romanenko A. V., Simonov P. A., Nenajdenko V. G., Shmatova O. I., Muzalevskiy V. M., Nechaev M. S., Asachenko A. F., Morozov O. S., Dzhevakov P. B., Osipov S. N., Vorobyeva D. V., Topchiy M. A., Zotova M. A., Ponomarenko S. A. e., Borshchev O. V., Luponosov Y. N., Rempel A. A., Valeeva A. A., Stakheev A. Y., Turova O. V. e., Mashkovsky I. S., Sysolyatin S. V., Malykhin V. V., Bukhtiyarova G. A., Terent'ev A. O., Krylov I. B. Development of new methods in modern selective organic synthesis: preparation of functionalized molecules with atomic precision // *Russ. Chem. Rev.* – 2014. – Vol. **83**, Is. 10. – pp. 885-985.
196. Oosthuizen R. S., Nyamori V. O. Carbon Nanotubes as Supports for Palladium and Bimetallic Catalysts for Use in Hydrogenation Reactions // *Platinum Met. Rev.* – 2011. – Vol. **55**, Is. 3. – pp. 154-169.
197. Mironenko R. M., Belskaya O. B., Zaikovskii V. I., Likhobov V. A. Effects of the carbon support nature and ruthenium content on the performances of Ru/C catalysts in the liquid-phase

hydrogenation of benzaldehyde to benzyl alcohol // *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* – 2015. – Vol. **146**, Is. 6. – pp. 923-930.

198. Augustine, R. L. Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist / R. L. M. Augustine – Dekker, New York, 1996.
199. Monguchi Y., Sajiki H. Development of Heterogeneous Palladium Catalyst Supported on Synthetic Adsorbent // *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* – 2012. – Vol. **70**, Is. 7. – pp. 711-721.
200. Figueiredo J. L., Pereira M. F. R., Freitas M. M. A., Órfão J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons // *Carbon* – 1999. – Vol. **37**, Is. 9. – pp. 1379-1389.
201. Cameron D. S., Cooper S. J., Dodgson I. L., Harrison B., Jenkins J. W. Carbons as supports for precious metal catalysts // *Catal. Today* – 1990. – Vol. **7**, Is. 2. – pp. 113-137.
202. Патент US3804916 A. Selective hydrogenation of alkynes or 1,3-conjugated dienes / Lalancette J; заявитель и патентообладатель Ventron Corp. – заявл. 27.03.1973; опубл. 16.04.1974.
203. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A., Isnard P. Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts // *J. Catal.* – 1997. – Vol. **168**, Is. 1. – pp. 104-109.
204. Патент DE4311420 A1. Hydrierungskatalysator auf der Basis eines mit feinteiligem Schwefel partiell vergifteten Platinmetalls / Weiss F.-J., Fuchs H., Neubauer G., Schneider H.-W.; заявитель и патентообладатель BASF AG. – заявл. 07.03.1993; опубл. 13.10.1994.
205. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C60: Buckminsterfullerene // *Nature* – 1985. – Vol. **318**, Is. 6042. – pp. 162-163.
206. Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon // *Nature* – 1991. – Vol. **354**, Is. 6348. – pp. 56-58.
207. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene // *Nat. Mater.* – 2007. – Vol. **6**, Is. 3. – pp. 183-191.
208. Schützenberger P, Schützenberger L. Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone // *C. R. Acad. Sci. Paris* – 1890. – Is. 111. – pp. 774–778.
209. Pelabon C., Pelabon H. Sur une variété de carbone filamenteux // *C. R. Acad. Sci. Paris* – 1903. – Is. 137. – pp. 706–708.
210. Coq B., Planeix J. M., Brotons V. Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals // *Appl. Catal., A* – 1998. – Vol. **173**, Is. 2. – pp. 175-183.
211. De Jong K. P. Synthesis of supported catalysts // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 1999. – Vol. **4**. – pp. 55-62.
212. De Jong K. P., Geus J. W. Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications // *Catal. Rev.: Sci. Eng.* – 2000. – Vol. **42**, Is. 4. – pp. 481-510.
213. Melechko A. V., Merkulov V. I., McKnight T. E., Guillorn M. A., Klein K. L., Lowndes D. H., Simpson M. L. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. **97**, Is. 4.
214. Ivanov V., Fonseca A., Nagy J. B., Lucas A., Lambin P., Bernaerts D., Zhang X. B. Catalytic production and purification of nanotubes having fullerene-scale diameters // *Carbon* – 1995. – Vol. **33**, Is. 12. – pp. 1727-1738.
215. Ren Z. F. Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass // *Science* – 1998. – Vol. **282**, Is. 5391. – pp. 1105-1107.
216. Wu Y., Qiao P., Chong T., Shen Z. Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol. **14**, Is. 1. – pp. 64-67.

217. Malesevic A., Vitchev R., Schouteden K., Volodin A., Zhang L., Tendeloo G. V., Vanhulsel A., Haesendonck C. V. Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition // *Nanotechnology* – 2008. – Vol. **19**, Is. 30. – pp. 305604.
218. Vivas-Castro J., Rueda-Morales G., Ortega-Cervantez G., Moreno-Ruiz L., Ortega-Aviles M., Ortiz-Lopez J. Synthesis of Carbon Nanostructures by Microwave Irradiation / ред. Siva Yellampalli // In Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications. – InTech, 2011.
219. Yu J. L., Lucas J., Strezov V., Wall T. Coal and carbon nanotube production // *Fuel* – 2003. – Vol. **82**, Is. 15-17. – pp. 2025-2032.
220. Moothi K., Iyuke S. E., Meyyappan M., Falcon R. Coal as a carbon source for carbon nanotube synthesis // *Carbon* – 2012. – Vol. **50**, Is. 8. – pp. 2679-2690.
221. Zhang X., Liu Z. Recent advances in microwave initiated synthesis of nanocarbon materials // *Nanoscale* – 2012. – Vol. **4**, Is. 3. – pp. 707-14.
222. Kharissova O. V., Zavala E., Ortíz U., Hernández-Piñero J. L., Soloviev S. Synthesis and Study of Nanostructures Via Microwave Heating // *MRS Proc.* – 2011. – Vol. **821**. – p. 3.19
223. Dervishi E., Bourdo S., Driver J. A., Watanabe F., Biris A. R., Ghosh A., Berry B., Saini V., Biris A. S. Catalytic conversion of graphene into carbon nanotubes via gold nanoclusters at low temperatures // *ACS Nano* – 2012. – Vol. **6**, Is. 1. – pp. 501-11.
224. Du G., Song C., Zhao J., Feng S., Zhu Z. Solid-phase transformation of glass-like carbon nanoparticles into nanotubes and the related mechanism // *Carbon* – 2008. – Vol. **46**, Is. 1. – pp. 92-98.
225. Sridhar V., Kim H. J., Jung J. H., Lee C., Park S., Oh I. K. Defect-engineered three-dimensional graphene-nanotube-palladium nanostructures with ultrahigh capacitance // *ACS Nano* – 2012. – Vol. **6**, Is. 12. – pp. 10562-70.
226. Huang C., Li C., Shi G. Graphene based catalysts // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – Vol. **5**, Is. 10. – pp. 8848.
227. Siamaki A. R., Khder A. E. S., Abdelsayed V., El-Shall M. S., Gupton B. F. Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon-carbon cross-coupling reactions // *J. Catal.* – 2011. – Vol. **279**, Is. 1. – pp. 1-11.
228. Sun Z., Yan Z., Yao J., Beitler E., Zhu Y., Tour J. M. Growth of graphene from solid carbon sources // *Nature* – 2010. – Vol. **468**, Is. 7323. – pp. 549-52.
229. Paton K. R., Varrla E., Backes C., Smith R. J., Khan U., O'Neill A., Boland C., Lotya M., Istrate O. M., King P., Higgins T., Barwick S., May P., Puczkarski P., Ahmed I., Moebius M., Pettersson H., Long E., Coelho J., O'Brien S. E., McGuire E. K., Sanchez B. M., Duesberg G. S., McEvoy N., Pennycook T. J., Downing C., Crossley A., Nicolosi V., Coleman J. N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids // *Nat. Mater.* – 2014. – Vol. **13**, Is. 6. – pp. 624-30.
230. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z., De S., McGovern I. T., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y. K., Boland J. J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A. C., Coleman J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. **3**, Is. 9. – pp. 563-8.
231. Knieke C., Berger A., Voigt M., Taylor R. N. K., Röhrl J., Peukert W. Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination // *Carbon* – 2010. – Vol. **48**, Is. 11. – pp. 3196-3204.

232. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon* – 2007. – Vol. **45**, Is. 7. – pp. 1558-1565.
233. Xu M., Chai J., Hu N., Huang D., Wang Y., Huang X., Wei H., Yang Z., Zhang Y. Facile synthesis of soluble functional graphene by reduction of graphene oxide via acetylacetone and its adsorption of heavy metal ions // *Nanotechnology* – 2014. – Vol. **25**, Is. 39. – pp. 395602.
234. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – Vol. **80**, Is. 6. – pp. 1339-1339.
235. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M. Improved synthesis of graphene oxide // *ACS Nano* – 2010. – Vol. **4**, Is. 8. – pp. 4806-14.
236. Huang X., Yin Z., Wu S., Qi X., He Q., Zhang Q., Yan Q., Boey F., Zhang H. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications // *Small* – 2011. – Vol. **7**, Is. 14. – pp. 1876-902.
237. Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Bacsa R. R., Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes // *Carbon* – 2001. – Vol. **39**, Is. 4. – pp. 507-514.
238. Lam E., Luong J. H. T. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals // *ACS Catalysis* – 2014. – Vol. **4**, Is. 10. – pp. 3393-3410.
239. Choi H., Al-Abd S. R., Agarwal S., Dionysiou D. D. Synthesis of Reactive Nano-Fe/Pd Bimetallic System-Impregnated Activated Carbon for the Simultaneous Adsorption and Dechlorination of PCBs // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. **20**, Is. 11. – pp. 3649-3655.
240. Choi H. C., Shim M., Bangsaruntip S., Dai H. Spontaneous Reduction of Metal Ions on the Sidewalls of Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. **124**, Is. 31. – pp. 9058-9059.
241. Sokolov V. I., Bumagin N. A., Rakov E. G., Anoshkin I. V., Vinogradov M. G. New synthesis of palladium catalyst immobilized on carbon nanotubes and its activity in certain organic reactions // *Nanotechnol. Russ.* – 2008. – Vol. **3**, Is. 9-10. – pp. 570-574.
242. Lafuente E., Muñoz E., Benito A. M., Maser W. K., Martínez M. T., Alcaide F., Ganborena L., Cendoya I., Miguel O., Rodríguez J., Urriolabeitia E. P., Navarro R. Single-walled carbon nanotube-supported platinum nanoparticles as fuel cell electrocatalysts // *J. Mater. Res.* – 2011. – Vol. **21**, Is. 11. – pp. 2841-2846.
243. Tran T. D., Langer S. H. Graphite pre-treatment for deposition of platinum catalysts // *Electrochim. Acta* – 1993. – Vol. **38**, Is. 11. – pp. 1551-1554.
244. Haruta M. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄ // *J. Catal.* – 1993. – Vol. **144**, Is. 1. – pp. 175-192.
245. Nieto-Márquez A., Gil S., Romero A., Valverde J. L., Gómez-Quero S., Keane M. A. Gas phase hydrogenation of nitrobenzene over acid treated structured and amorphous carbon supported Ni catalysts // *Appl. Catal., A* – 2009. – Vol. **363**, Is. 1-2. – pp. 188-198.
246. van Steen E., Prinsloo F. F. Comparison of preparation methods for carbon nanotubes supported iron Fischer-Tropsch catalysts // *Catal. Today* – 2002. – Vol. **71**, Is. 3-4. – pp. 327-334.
247. Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., O'Connor C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. **104**, Is. 9. – pp. 3893-946.
248. Martínez A., Prieto G. The key role of support surface tuning during the preparation of catalysts from reverse micellar-synthesized metal nanoparticles // *Catal. Commun.* – 2007. – Vol. **8**, Is. 10. – pp. 1479-1486.

249. Wang J. S., Pan H.-B., Wai C. M. Deposition of Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes via Hexane Modified Water-in-CO₂ Microemulsion at Room Temperature // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2006. – Vol. **6**, Is. 7. – pp. 2025-2030.
250. Serp P., Kalck P., Feurer R. Chemical vapor deposition methods for the controlled preparation of supported catalytic materials // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol. **102**, Is. 9. – pp. 3085-128.
251. Panziera N., Pertici P., Barazzone L., Caporusso A., Vitulli G., Salvadori P., Borsacchi S., Geppi M., Veracini C., Martra G. MVS-derived palladium nanoparticles deposited on polydimethylphosphazene as recyclable catalysts for Heck-type reactions: Preparation, structural study, and catalytic activity // *J. Catal.* – 2007. – Vol. **246**, Is. 2. – pp. 351-361.
252. Domínguez-Domínguez S., Arias-Pardilla J., Berenguer-Murcia Á., Morallón E., Cazorla-Amorós D. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers // *J. Appl. Electrochem.* – 2007. – Vol. **38**, Is. 2. – pp. 259-268.
253. Gedanken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials // *Ultrason. Sonochem.* – 2004. – Vol. **11**, Is. 2. – pp. 47-55.
254. Perkas N., Zhong Z., Grinblat J., Gedanken A. Deposition of Gold Particles on Mesoporous Catalyst Supports by Sonochemical Method, and their Catalytic Performance for CO Oxidation // *Catal. Lett.* – 2007. – Vol. **120**, Is. 1-2. – pp. 19-24.
255. Nagao D., Shimazaki Y., Saeki S., Kobayashi Y., Konno M. Effect of ultrasonic irradiation on carbon-supported Pt–Ru nanoparticles prepared at high metal concentration // *Colloids Surf., A* – 2007. – Vol. **302**, Is. 1-3. – pp. 623-627.
256. Oliver Kappe C. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – Vol. **37**, Is. 6. – pp. 1127-39.
257. Gerbec J. A., Magana D., Washington A., Strouse G. F. Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. **127**, Is. 45. – pp. 15791-800.
258. Panda A. B., Glaspell G., El-Shall M. S. Microwave synthesis of highly aligned ultra narrow semiconductor rods and wires // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. **128**, Is. 9. – pp. 2790-1.
259. Panda A. B., Glaspell G., El-Shall M. S. Microwave Synthesis and Optical Properties of Uniform Nanorods and Nanoplates of Rare Earth Oxides // *J. Phys. Chem. C* – 2007. – Vol. **111**, Is. 5. – pp. 1861-1864.
260. Abdelsayed V., Panda A.B., Glaspell G.P., El-Shall M.S. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization / Eds. R. Nagarajan, T. Alan Hatton. – ACS Symposium Series, 2008, p. 996.
261. Abdelsayed V., Aljarash A., El-Shall M. S., Al Othman Z. A., Alghamdi A. H. Microwave Synthesis of Bimetallic Nanoalloys and CO Oxidation on Ceria-Supported Nanoalloys // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. **21**, Is. 13. – pp. 2825-2834.
262. Liu Z. L., Ling X. Y., Guo B., Hong L., Lee J. Y. Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation // *J. Power Sources* – 2007. – Vol. **167**, Is. 2. – pp. 272-280.
263. Glaspell G., Hassan H. M. A., Elzatahry A., Abdalsayed V., El-Shall M. S. Nanocatalysis on Supported Oxides for CO Oxidation // *Top. Catal.* – 2008. – Vol. **47**, Is. 1-2. – pp. 22-31.
264. Zhang Y., Erkey C. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review // *J. Supercrit. Fluids* – 2006. – Vol. **38**, Is. 2. – pp. 252-267.
265. Ye X. R., Lin Y., Wai C. M. Decorating catalytic palladium nanoparticles on carbon nanotubes in supercritical carbon dioxide // *Chem. Commun.* – 2003. – Is. 5. – pp. 642-643.

266. Ye X.-R., Lin Y., Wang C., Engelhard M. H., Wang Y., Wai C. M. Supercritical fluid synthesis and characterization of catalytic metal nanoparticles on carbon nanotubes // *J. Mater. Chem.* – 2004. – Vol. **14**, Is. 5. – pp. 908-913.
267. Fan Y., Burghard M., Kern K. Chemical Defect Decoration of Carbon Nanotubes // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol. **14**, Is. 2. – pp. 130-133.
268. Zhong Z., Liu B., Sun L., Ding J., Lin J., Tan K. L. Dispersing and coating of transition metals Co, Fe and Ni on carbon materials // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. **362**, Is. 1-2. – pp. 135-143.
269. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K. L. Synthesis of Cu Nanoparticles and Microsized Fibers by Using Carbon Nanotubes as a Template // *J. Phys. Chem. B* – 1999. – Vol. **103**, Is. 22. – pp. 4559-4561.
270. Giroir-Fendler A., Richard D., Gallezot P. Preparation of Pt-Ru bimetallic particles on functionalized carbon supports by co-exchange // *Faraday Discuss.* – 1991. – Vol. **92**. – pp. 69.
271. Carroll S. J., Seeger K., Palmer R. E. Trapping of size-selected Ag clusters at surface steps // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. **72**, Is. 3. – pp. 305.
272. Juarez M. F., Fuentes S., Soldano G. J., Avalle L., Santos E. Spontaneous formation of metallic nanostructures on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG): an ab initio and experimental study // *Faraday Discuss.* – 2014. – Vol. **172**. – pp. 327-47.
273. Diculescu V. C., Chiorcea-Paquim A.-M., Corduneanu O., Oliveira-Brett A. M. Palladium nanoparticles and nanowires deposited electrochemically: AFM and electrochemical characterization // *J. Solid State Electrochem.* – 2007. – Vol. **11**, Is. 7. – pp. 887-898.
274. Taing J., Cheng M. H., Hemminger J. C. Photodeposition of Ag or Pt onto TiO₂ nanoparticles decorated on step edges of HOPG // *ACS Nano* – 2011. – Vol. **5**, Is. 8. – pp. 6325-33.
275. Liang Z., Khosravian H., Uhl A., Meyer R. J., Trenary M. Graphene domain boundaries on Pt(111) as nucleation sites for Pt nanocluster formation // *Surf. Sci.* – 2012. – Vol. **606**, Is. 21-22. – pp. 1643-1648.
276. Park C., Baker R. T. K. Catalytic Behavior of Graphite Nanofiber Supported Nickel Particles. 3. The Effect of Chemical Blocking on the Performance of the System // *J. Phys. Chem. B* – 1999. – Vol. **103**, Is. 13. – pp. 2453-2459.
277. Chambers A., Nemes T., Rodriguez N. M., Baker R. T. K. Catalytic Behavior of Graphite Nanofiber Supported Nickel Particles. 1. Comparison with Other Support Media // *J. Phys. Chem. B* – 1998. – Vol. **102**, Is. 12. – pp. 2251-2258.
278. Park C., Baker R. T. K. Catalytic Behavior of Graphite Nanofiber Supported Nickel Particles. 2. The Influence of the Nanofiber Structure // *J. Phys. Chem. B* – 1998. – Vol. **102**, Is. 26. – pp. 5168-5177.
279. Cretu O., Krasheninnikov A. V., Rodríguez-Manzo J. A., Sun L., Nieminen R. M., Banhart F. Migration and Localization of Metal Atoms on Strained Graphene // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. **105**, Is. 19.
280. Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I. Chemical Functionalization of Graphene with Defects // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. **8**, Is. 12. – pp. 4373-4379.
281. Suarez-Martinez I., Bittencourt C., Ke X., Felten A., Pireaux J. J., Ghijssen J., Drube W., Van Tendeloo G., Ewels C. P. Probing the interaction between gold nanoparticles and oxygen functionalized carbon nanotubes // *Carbon* – 2009. – Vol. **47**, Is. 6. – pp. 1549-1554.
282. Zhu J., Holmen A., Chen D. Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences // *ChemCatChem* – 2013. – Vol. **5**, Is. 2. – pp. 378-401.

283. Efremenko I., Sheintuch M. Carbon-supported palladium catalysts. Molecular orbital study // *J. Catal.* – 2003. – Vol. **214**, Is. 1. – pp. 53-67.
284. Uchiumi S.-i., Ataka K., Matsuzaki T. Oxidative reactions by a palladium–alkyl nitrite system // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – Vol. **576**, Is. 1-2. – pp. 279-289.
285. Matsuzaki T., Nakamura A. Dimethyl carbonate synthesis and other oxidative reactions using alkyl nitrites // *Catal. Surv. Jpn.* – 1997. – Vol. **1**. – pp. 77–88.
286. Solhy A., Machado B. F., Beausoleil J., Kihn Y., Gonçalves F., Pereira M. F. R., Órfão J. J. M., Figueiredo J. L., Faria J. L., Serp P. MWCNT activation and its influence on the catalytic performance of Pt/MWCNT catalysts for selective hydrogenation // *Carbon* – 2008. – Vol. **46**, Is. 9. – pp. 1194-1207.
287. Plomp A. J., Vuori H., Krause A. O. I., de Jong K. P., Bitter J. H. Particle size effects for carbon nanofiber supported platinum and ruthenium catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde // *Appl. Catal., A* – 2008. – Vol. **351**, Is. 1. – pp. 9-15.
288. Wu B., Kuang Y., Zhang X., Chen J. Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications // *Nano Today* – 2011. – Vol. **6**, Is. 1. – pp. 75-90.
289. Kuznetsova A., Popova I., Yates J. T., Bronikowski M. J., Huffman C. B., Liu J., Smalley R. E., Hwu H. H., Chen J. G. Oxygen-Containing Functional Groups on Single-Wall Carbon Nanotubes: NEXAFS and Vibrational Spectroscopic Studies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. **123**, Is. 43. – pp. 10699-10704.
290. Kyotani T., Nakazaki S., Xu W.-H., Tomita A. Chemical modification of the inner walls of carbon nanotubes by HNO_3 oxidation // *Carbon* – 2001. – Vol. **39**, Is. 5. – pp. 782-785.
291. Ros T. G., van Dillen A. J., Geus J. W., Koningsberger D. C. Surface Oxidation of Carbon Nanofibres // *Chem. - Eur. J.* – 2002. – Vol. **8**, Is. 5. – pp. 1151.
292. Hugentobler M., Bonanni S., Sautier A., Harbich W. Morphology and stability of Au nanoclusters in HOPG nanopits of well-defined depth // *Eur. Phys. J. D.* – 2011. – Vol. **63**, Is. 2. – pp. 215-220.
293. Liu Z., Lin X., Lee J. Y., Zhang W., Han M., Gan L. M. Preparation and Characterization of Platinum-Based Electrocatalysts on Multiwalled Carbon Nanotubes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells // *Langmuir* – 2002. – Vol. **18**, Is. 10. – pp. 4054-4060.
294. Kulkarni A., Lobo-Lapidus R. J., Gates B. C. Metal clusters on supports: synthesis, structure, reactivity, and catalytic properties // *Chem. Commun. (Camb)*. – 2010. – Vol. **46**, Is. 33. – pp. 5997-6015.
295. Brauchle G., Richardschneider S., Illig D., Rockenberger J., Beck R. D., Kappes M. M. Etching Nanometer-Sized Holes of Variable Depth from Carbon Cluster-Impact Induced Defects on Graphite Surfaces // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. **67**, Is. 1. – pp. 52-54.
296. Lee I., Morales R., Albiter M. A., Zaera F. Synthesis of heterogeneous catalysts with well shaped platinum particles to control reaction selectivity // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* – 2008. – Vol. **105**, Is. 40. – pp. 15241-6.
297. Erikson H., Sarapuu A., Tammeveski K., Solla-Gullón J., Feliu J. M. Shape-Dependent Electrocatalysis: Oxygen Reduction on Carbon-Supported Gold Nanoparticles // *ChemElectroChem* – 2014. – Vol. **1**, Is. 8. – pp. 1338-1347.
298. Lee I., Zaera F. Catalytic conversion of olefins on supported cubic platinum nanoparticles: Selectivity of (100) versus (111) surfaces // *J. Catal.* – 2010. – Vol. **269**, Is. 2. – pp. 359-366.

299. Zalesskiy S. S., Ananikov V. P. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ as a Precursor of Soluble Metal Complexes and Nanoparticles: Determination of Palladium Active Species for Catalysis and Synthesis // *Organometallics* – 2012. – Vol. **31**, Is. 6. – pp. 2302-2309.
300. Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A. V. Structural defects in graphene // *ACS Nano* – 2011. – Vol. **5**, Is. 1. – pp. 26-41.
301. Tang Y., Yang Z., Dai X. Trapping of metal atoms in the defects on graphene // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. **135**, Is. 22. – pp. 224704.
302. Kim G., Jhi S.-H., Lim S., Park N. Effect of vacancy defects in graphene on metal anchoring and hydrogen adsorption // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. **94**, Is. 17. – pp. 173102.
303. Fampiou I., Ramasubramaniam A. Binding of Pt Nanoclusters to Point Defects in Graphene: Adsorption, Morphology, and Electronic Structure // *J. Phys. Chem. C* – 2012. – Vol. **116**, Is. 11. – pp. 6543-6555.
304. Lee S., Lee M., Chung Y.-C. Geometric and magnetic properties of Co adatom decorated nitrogen-doped graphene // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. **113**, Is. 17. – pp. 17B503.
305. Muhich C. L., Westcott J. Y., Morris T. C., Weimer A. W., Musgrave C. B. The Effect of N and B Doping on Graphene and the Adsorption and Migration Behavior of Pt Atoms // *J. Phys. Chem. C* – 2013. – Vol. **117**, Is. 20. – pp. 10523-10535.
306. Polynski M. V., Ananikov V. P. Computational Modeling of Graphene Systems Containing Transition Metal Atoms and Clusters // in Understanding Organometallic Reaction Mechanisms and Catalysis, ed. V. P. Ananikov, Germany, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, ch. 11, pp. 321–374.
307. Lin Y., Watson K. A., Ghose S., Smith J. G., Williams T. V., Crooks R. E., Cao W., Connell J. W. Direct Mechanochemical Formation of Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. C* – 2009. – Vol. **113**, Is. 33. – pp. 14858-14862.
308. Stolle A., Szuppa T., Leonhardt S. E. S., Ondruschka B. Ball milling in organic synthesis: solutions and challenges // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. **40**, Is. 5. – pp. 2317-2329.
309. Cravotto G., Garella D., Tagliapietra S., Stolle A., Schüßler S., Leonhardt S. E. S., Ondruschka B. Suzuki cross-couplings of (hetero)aryl chlorides in the solid-state // *New J. Chem.* – 2012. – Vol. **36**, Is. 6. – pp. 1304.
310. Solvent-free Organic Synthesis / Tanaka K.; Ed. Tanaka K. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
311. Purification of Laboratory Chemicals / D.D. Perrin [et.al]. – Oxford: Pergamon Press, 1966. – p. 362.
312. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсберг [и др.] – М.: Иностранная литература, 1958. – с. 519.
313. Lewis L. N., Krafft T. A., Huffman J. C. Crystal and molecular structure of a (dibenzylideneacetone)platinum dimer with partial Pt occupancy // *Inorg. Chem.* – 1992. – Vol. **31**, Is. 17. – pp. 3555-3557.
314. Bond G., Moyes, R. B., Theaker I. Whan D. A. The effect of microwave heating on the reaction of propan-2-ol over alkali-treated carbon catalysts // *Top. Catal.* – 1994. – Vol. **1**, Is. 1-2. – pp. 177-182.