

**Пенцак Евгений Олегович**

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

Шифр специальности 02.00.03

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002.222.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский просп., 47

тел. (499) 137-13-79

e-mail: [sci-secr@ioc.ac.ru](mailto:sci-secr@ioc.ac.ru)

Предполагаемая дата защиты диссертации 6 октября 2015 года

Дата размещения полного текста диссертации на сайте института [zioc.ac.ru](http://ioc.ac.ru)

15 июля 2015 года

Дата приема к защите 21 июля 2015 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК [vak2.ed.gov.ru](http://vak2.ed.gov.ru) 28 июля 2015 года

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

На правах рукописи

*Пенцак*

Пенцак  
Евгений Олегович

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

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Научный руководитель: **Анаников Валентин Павлович**  
член-корреспондент РАН, заведующий Лабораторией  
металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ИОХ  
им. Н. Д. Зелинского РАН

Официальные оппоненты: **Федоров Алексей Юрьевич**  
доктор химических наук, профессор кафедры органической  
химии, (Нижегородский государственный университет  
им. Н. И. Лобачевского)

**Цодиков Марк Вениаминович**  
доктор химических наук, профессор, заведующий  
Лабораторией каталитических нанотехнологий,  
(Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

Защита состоится «6» октября 2015 г. в 12:30 на заседании диссертационного совета  
Д 002.222.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт  
органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН) по адресу: 119991, Москва,  
Ленинский проспект, д.47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте [zioc.ac.ru](http://zioc.ac.ru)

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

Автореферат разослан «30» июля 2015 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета  
Д 002.222.01 при ИОХ РАН  
Доктор химических наук

Л. А. Родиновская

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

Реакции Хека и Сузуки являются эффективными инструментами получения продуктов тонкого органического синтеза, таких как лекарственные препараты, косметические средства, пестициды, гербициды, фунгициды, материалы для органических светодиодов, жидкие кристаллы и лиганды. Важными факторами в данной отрасли являются соответствие принципам «зеленой химии» и возможность получения чистого продукта с минимальными затратами времени и ресурсов. Этими факторами продиктована необходимость проведения реакций в гетерогенных условиях с применением нанесенных катализаторов, которые могут быть легко отделены от продукта реакции и использованы повторно. С другой стороны, явление вымывания (личинга) катализатора с подложки в раствор приводит к загрязнению продукта и снижению активности 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, удаление растворителя из процесса может снизить экологический вред производства.

Проведение органических реакций без участия растворителя является активно развивающимся направлением, 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. Детального исследования твердофазной реакции Сузуки, катализируемой палладиевыми наночастицами, нанесенными на углеродные материалы, ранее не проводилось.

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 понимание механизма взаимодействия металлических частиц с углеродными материалами являются важными практическими задачами.

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

## **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 носителя, 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 углеродных наноматериалов (углеродные нанотрубки, наностенки, нанолуковицы), происходящее под воздействием микроволнового 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 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 модификации графита с помощью обработки исходного материала микроволновым излучением, 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. Было исследовано влияние воды, образующейся при тримеризации арилбороновых кислот, на протекание реакции Сузуки в данных условиях. 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. Полученные данные способствуют созданию процессов, отвечающих принципам «зеленой химии» и позволяющих избегать загрязнения продуктов из-за вымывания металла в раствор.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи (все статьи в изданиях, рецензируемых и индексируемых в признанных международных системах цитирования, из них 1 статья, опубликованная в издании из перечня ВАК) и 5 тезисов докладов. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: кластер конференций по органической химии «ОргХим-2013» (Россия, Санкт-Петербург, пос. Репино, 2013); VI Молодежная конференция ИОХ РАН, (Россия, Москва, 2014); Третья всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» (Россия, Москва, 2014); Molecular Complexity in Modern Chemistry MCMC-2014 (Россия, Москва, 2014); Девятая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Россия, Москва, Троицк, 2014).

### **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 и РНФ № 14-13-01030.

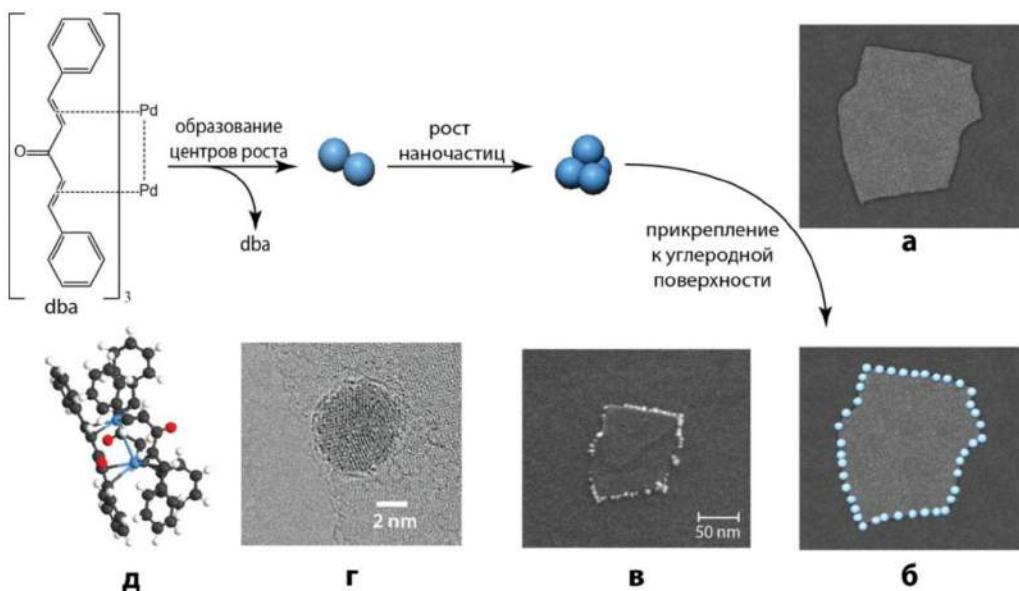
## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Формирование нанесенных на углеродные материалы катализаторов**

Определяющее значение для эффективной работы катализатора имеют распределение каталитических частиц на поверхности и способ их крепления к подложке. Крепление к подложке каталитических частиц определяет как механизм работы катализатора, так и стабильность самих частиц. Стабилизированные частицы меньше склонны к вымыванию в раствор. По этой причине перед нанесением на подложку углеродный материал активируют, прививая к поверхности функциональные группы. По этой же причине прикрепления наночастиц к одностенным углеродным нанотрубкам может не наблюдаться, 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 мониторинг процесса 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 к другим углеродным материалам, так как аналогичные дефектные структуры присутствуют и на других углеродных материалах  $sp^2$ -форм.

Ранее было показано, что комплекс  $Pd_2dba_3$  в хлороформе склонен к образованию кластеров и металлических наночастиц. В настоящей работе данное явление было использовано для контролируемого нанесения наночастиц палладия на углеродные материалы (Рисунок 1). Осаждение наночастиц палладия на углеродные материалы из раствора  $Pd_2dba_3$  в хлороформе оказалось наиболее эффективным методом нанесения и позволило получить катализатор с наилучшими характеристиками. Образование металлических наночастиц со средним диаметром 5-7 нм происходило при температуре 40-50 °C и сопровождалось обесцвечиванием раствора  $Pd_2dba_3$ . Данный подход позволял избежать стадии проокаливания и использования восстановителей, т.к. в исходном комплексе палладий находится в нулевой степени окисления. Было обнаружено, что палладиевые наночастицы распределяются по поверхности графита не хаотично, а выстраиваясь в цепочки и формируя определенный узор. Наночастицы палладия селективно прикреплялись к дефектам и другим активным центрам углеродного материала, таким как края листов графита.

Данное явление позволяет визуализировать химическую активность различных участков углеродного материала и «картировать» дефекты на поверхности углеродных материалов с помощью SEM (scanning electron microscopy, сканирующая электронная микроскопия) (Рисунок 1).

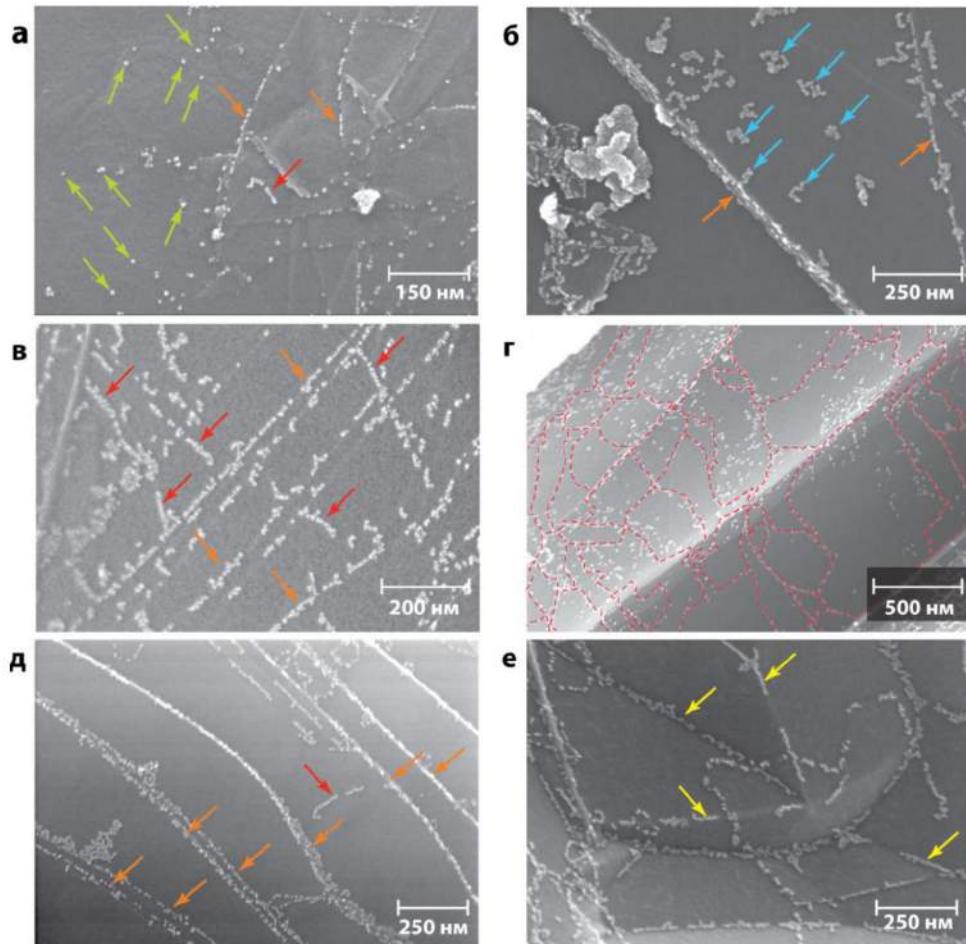


**Рисунок 1.** Образование центров роста частиц Pd и их взаимодействие с углеродной поверхностью (а); прикрепление к ступенчатым краям графенового листа (б); SEM-изображение расположения наночастиц палладия (в); STEM-изображение наночастицы, прикрепленной к углеродной поверхности (г); шаростержневая модель комплекса трис(дibenзилиденацетон)дипалладия (0) (д).

Таким образом, была обнаружена принципиальная особенность описанной методики нанесения, которая заключается в возможности дифференцировать участки на углеродных материалах по количеству и типу дефектов.

Описанный подход позволил выявить несколько различных схем распределения участков с повышенной химической активностью, связанных с разными типами дефектов (Рисунок 2). На рисунке 2а 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-Уэйлса, примесные замещения и адатомы. На изображении 2б видны локальные скопления наночастиц Pd, которые, вероятно, образуются благодаря наличию в этой области более обширных дефектов, таких как множественные вакансии. Как показано на рисунке 2в, палладиевые наночастицы выстроились в короткие цепочки на поверхности графена, что соответствует декорированию линейных дефектов.

На рисунке 2г цепочки наночастиц Pd располагаются вдоль границ зерен графита, образуя сетчатую структуру, что позволяет визуализировать отдельные домены графита. Рисунок 2е демонстрирует палладиевые наночастицы, выстроившиеся в длинные линии вдоль топологических дефектов поверхности графита. Большинство упомянутых изображений (Рисунки 2а-в, д) содержат цепочки наночастиц Pd, расположенных вдоль краев листов графита. Описанные схемы расположения наночастиц хорошо воспроизводятся, было проведено статистическое исследование на основе 150 образцов и анализа более 1000 микроскопических изображений.



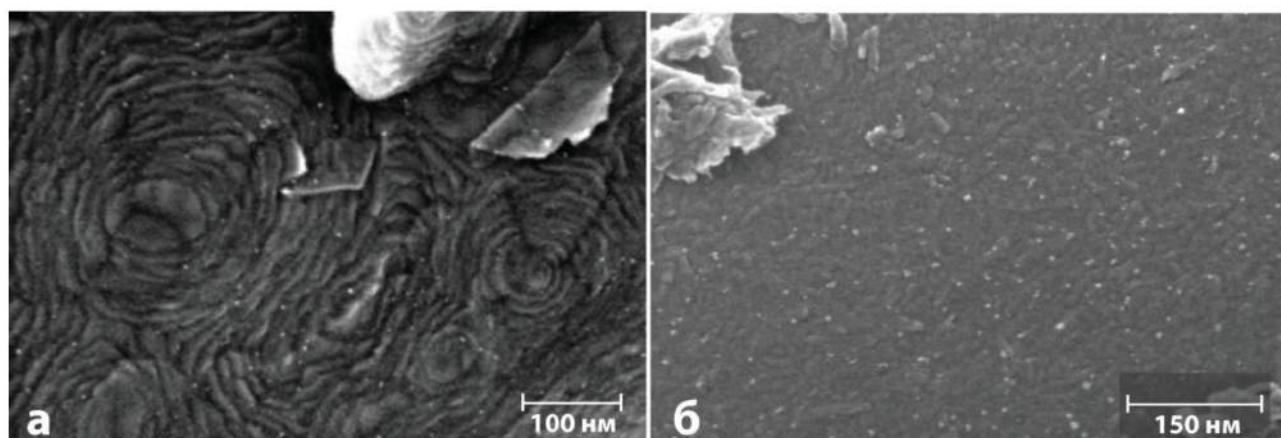
**Рисунок 2.** Различные схемы расположения дефектов на поверхности графита, выявленные с помощью наночастиц Pd: зеленые стрелки указывают на точечные дефекты, например дефекты Стоуна-Уэйлса или единичные вакансии (а); голубые стрелки указывают на более крупные дефекты, такие как множественные вакансии (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).

Нужно отметить, что аналогичные структуры получались при нанесении наночастиц Pt из раствора  $\text{Pt}_2\text{dba}_3$  в хлороформе. При этом наночастицы сформировались меньшего размера со средним диаметром 3 нм.

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 подложки. Для углеродных нанотрубок и обработанного в шаровой мельнице графита также не удалось наблюдать образования наночастицами упорядоченных структур. Это связано с высокой дефектностью поверхности таких углеродных материалов.

Обработка графита в шаровой мельнице приводила к значительным изменениям морфологии поверхности частиц графита. При осаждении наночастиц палладия из раствора  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  на обработанный в шаровой мельнице графит наночастицы располагались на поверхности равномерно, не образуя каких-либо

упорядоченных структур. Аналогичный результат наблюдался и для обработанных в шаровой мельнице углеродных нанотрубок (Рисунок 3).



**Рисунок 3.** SEM-изображения PdNPs на обработанных в шаровой мельнице в течение 1 часа графите (а) и углеродных нанотрубках (б).

Таким образом, разработанная методика позволяет визуализировать реакционно-способные участки углеродной поверхности и создавать карты ее химической активности. Помимо этого, осаждение наночастиц палладия из раствора  $Pd_2dba_3$  позволяет получить нанесенный катализатор с оптимальным размером и распределением каталитических частиц в одну стадию. Также описанный метод позволяет контролировать размер получаемых наночастиц в диапазоне от 2-3 нм до 11-14 нм путем изменения концентрации и температуры нанесения.

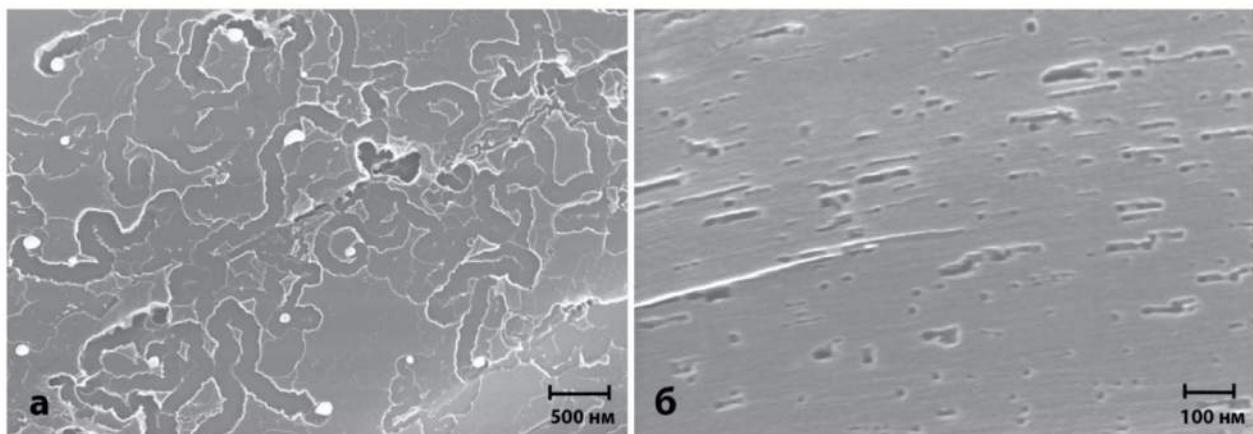
## **2. Эволюция нанесенных на углеродные материалы катализаторов в условиях микроволнового облучения**

### **2.1. Изменение морфологии углеродной поверхности в присутствии частиц палладия и платины в условиях микроволнового облучения**

Микроволновое излучение уже долгое время активно применяется в сфере приготовления углеродных наноструктур 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.

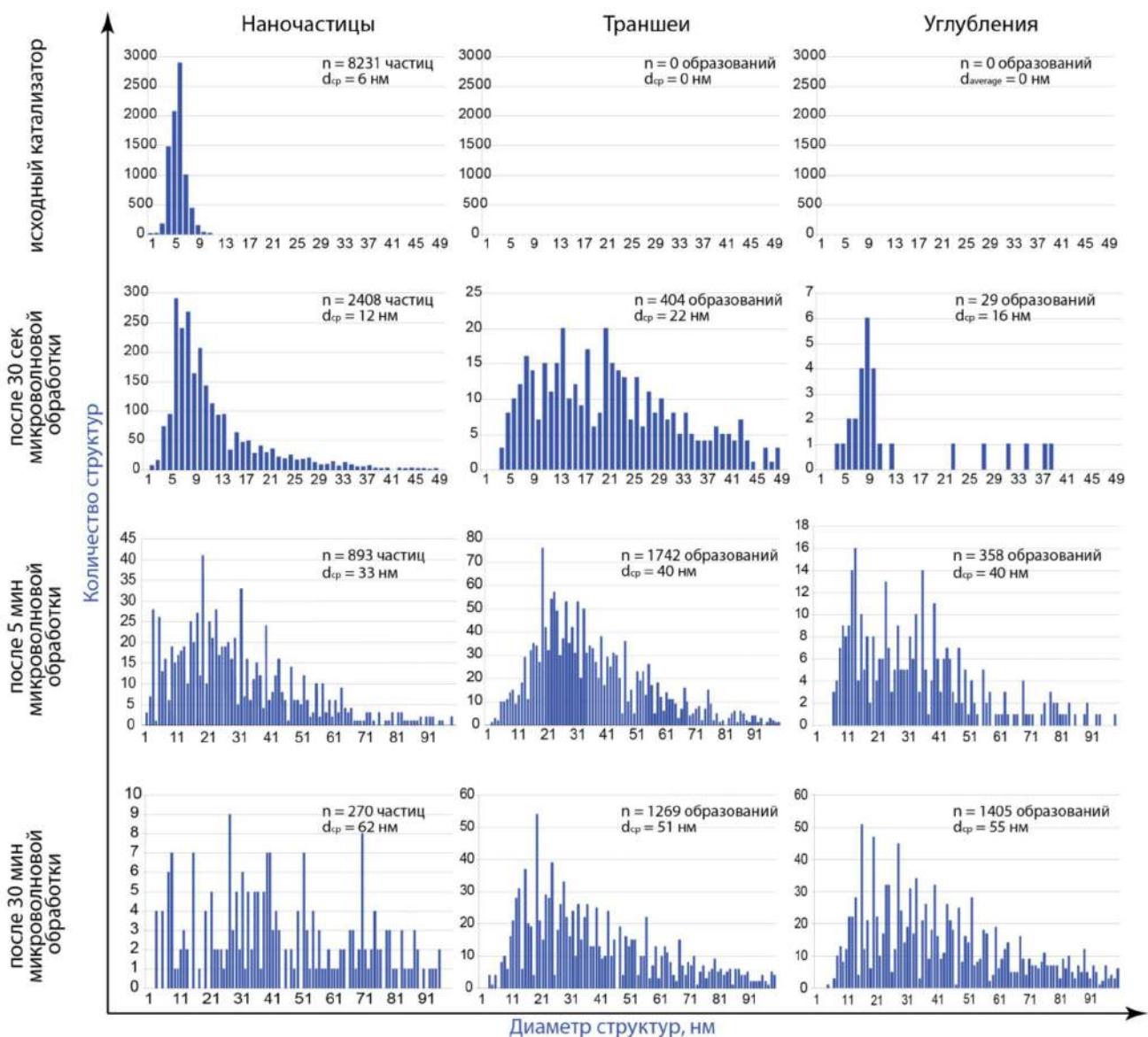
Взаимодействие углеродных материалов с металлическими частицами в условиях микроволнового облучения было исследовано на примере наночастиц палладия. Было показано, что во время микроволнового облучения нанесенных на углеродную подложку наночастиц палладия могут происходить значительные изменения морфологии углеродной поверхности. Изменения морфологии исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Сильное влияние на характер изменений морфологии носителя оказывала атмосфера, в которой проводилось облучение образца. Так, в атмосфере воздуха наблюдалось

образование траншей (Рисунок 4а) и углублений (Рисунок 4б) в углеродной поверхности, которые формировали разогретые металлические наночастицы.

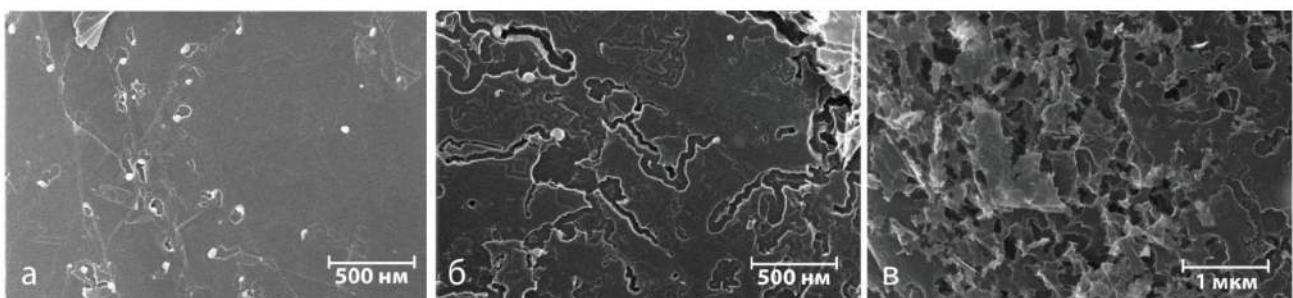


**Рисунок 4.** SEM-изображения траншей (а) и пор (б) на графите, появившихся после микроволнового облучения на воздухе нанесенных на графит PdNPs; на рисунке (б) показаны поры, сформированные на боковой (образованной краями листов) поверхности частицы графита.

Была изучена зависимость степени изменений, которые происходят с металлическими наночастицами и углеродным материалом, от времени микроволновой обработки образцов. На основе микроскопического исследования 80 участков поверхности катализаторов, подвергшихся микроволновой обработке различной длительности, были получены оценочные значения количества и среднего диаметра образующихся структур (Рисунок 5). 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 превращались в пористые структуры, при этом; также наблюдалось перекрывание соседних траншей и углублений (Рисунок 6).

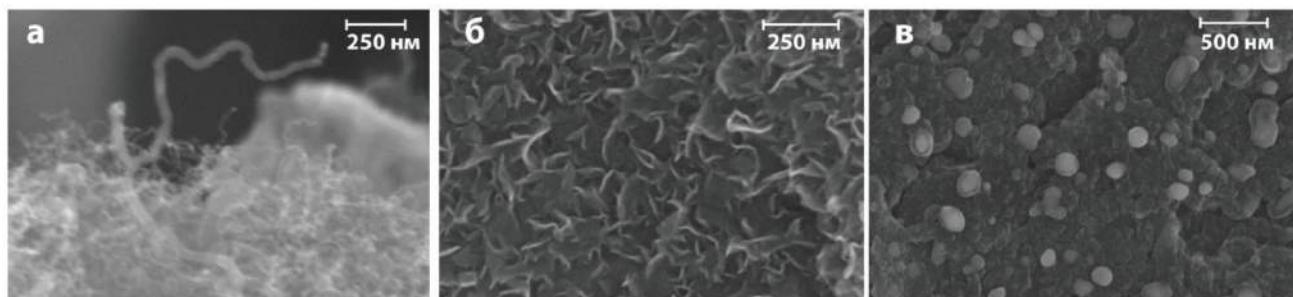


**Рисунок 5.** Зависимость изменения количества и среднего диаметра структур (наночастиц, траншей и углублений) от времени обработки микроволновым излучением; статистика для каждого образца сделана на основе анализа 20 различных участков поверхности частиц графита с общей площадью около  $200 \text{ мкм}^2$ .



**Рисунок 6.** 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 PdNPs, нанесенных на графит. В результате воздействия микроволнового излучения происходило образование целого ряда углеродных наноструктур, таких как углеродные нанотрубки, наностенки и нанолуковицы (Рисунок 7). Наностенки были образованы небольшими графеновыми чешуйками, которые покрывали поверхность графита. Нанолуковицы, которые представляли собой вложенные друг в друга сферические графеновые слои, формировались вокруг металлических наночастиц.



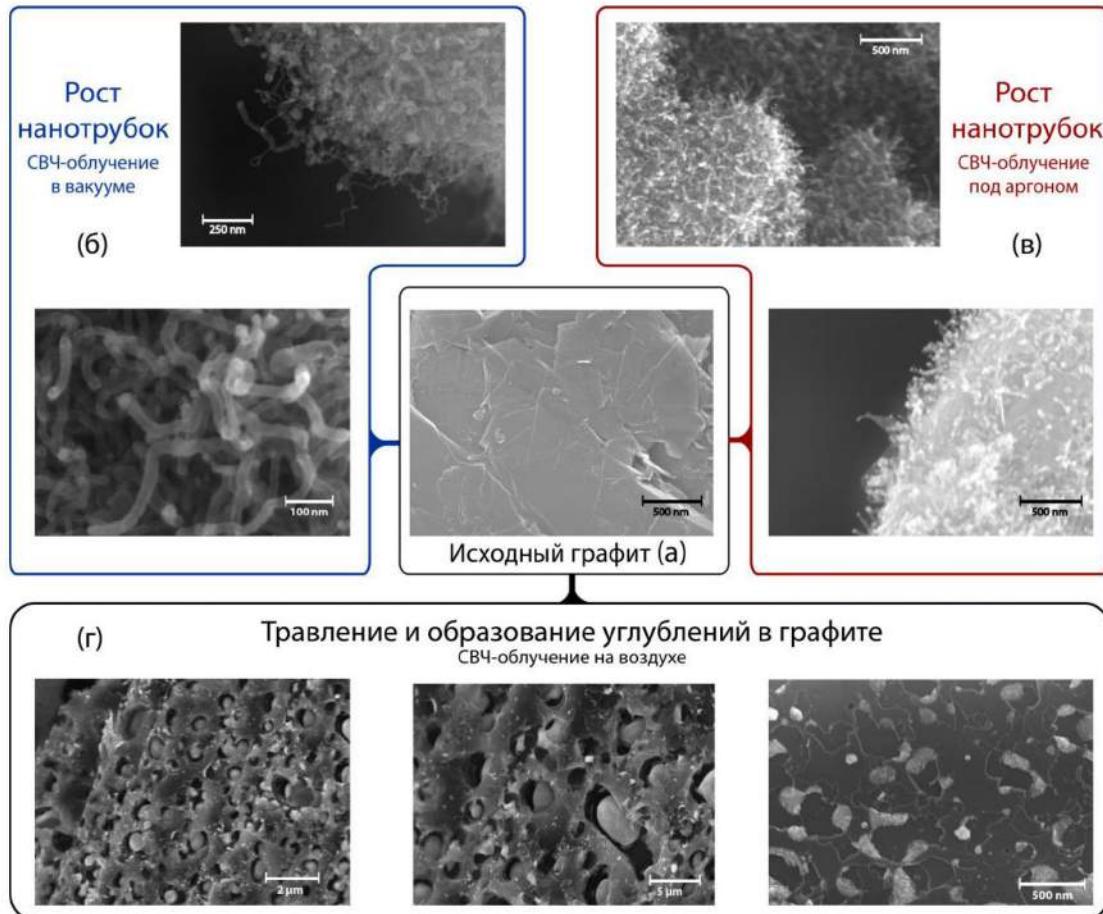
**Рисунок 7.** SEM-изображения наноструктур, образующихся при обработке СВЧ-излучением в вакууме нанесенных на графит PdNPs: углеродные нанотрубки (а), углеродные наностенки (б), нанолуковицы (в).

К сожалению, в случае обработки PdNPs, нанесенных на графит, получение определенного типа углеродных наноструктур в одном образце оказалось трудной задачей. На различных участках одной частицы графита обычно наблюдались разные типы углеродных наноструктур. 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 наноструктур не происходило. На воздухе в присутствии платины, также как и в присутствии палладия, наблюдалось как образование траншей, так и образование углублений.

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

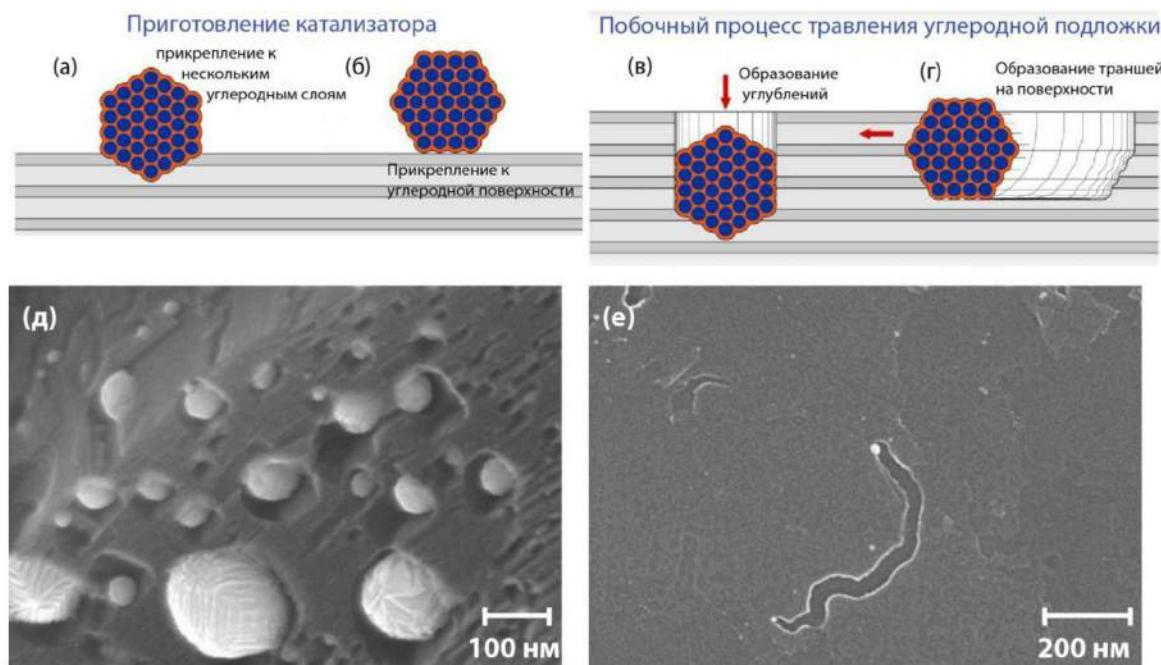
Существенный интерес представляло выяснить, насколько характерны процессы эволюции для систем М/С. Для этого были исследованы соединения различных металлов ( $M = Ni, Co, Cu, Ag, Pt$ ), нанесенные на углеродные материалы. Процесс изменения морфологии углеродного материала был подробно изучен на примере системы Ni/C, для формирования которой на графит наносили  $Ni(acac)_2$ . 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 СВЧ-обработки расплавленные наночастицы никеля перемещались по углеродной поверхности, образуя крупные агломераты. Если исходная поверхность графита была относительно плоской и ровной (Рисунок 8а), то в процессе перемещения по углеродной поверхности, также как и в случае с палладием, происходило образование пор и траншей (Рисунок 8г).



**Рисунок 8.** SEM-изображения исследуемой системы Ni/C: исходная графитовая система (а); после СВЧ-облучения в условиях вакуума (б); после СВЧ-облучения в атмосфере аргона (в); и после СВЧ-облучения на воздухе (г).

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 8б и в). Длина образовавшихся нанотрубок лежала в диапазоне от 100 до 600 нм, а диаметр нанотрубок варьировался в пределах от 7 до 40 нм. Предполагается, что в процессе абсорбции образцом СВЧ-излучения наночастицы металла нагреваются до температуры 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<sub>2</sub>. По всей вероятности, расплавленная частица в процессе микроволнового облучения перемещается по поверхности, что приводит к растворению верхних слоев графита вдоль траектории частицы, в результате чего формируются 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, сформированных краями листов графита (Рисунок 9а, в, д). Образование пор также наблюдалось при

использовании углеродных материалов с рельефной поверхностью, например, активированных углей. В свою очередь, образование траншей происходило только на гладкой поверхности, по которой металлические наночастицы могли свободно скользить (Рисунок 9б, 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 9.** Нанесение металлических частиц на поверхность углеродного материала для приготовления катализатора на подложке **(а, б)**; выжигание каналов и травление поверхности углеродных материалов **(в, г)**; SEM-изображения образованных частицами палладия углублений на боковой (сформированной краями листов) поверхности графита **(д)** и траншей на базальной поверхности графита **(е)** в условиях микроволнового излучения на воздухе.

Начальная стадия образования углеродных нанотрубок аналогична описанному механизму. В инертной атмосфере или в вакууме углерод, растворенный в частице металла, не может окисляться до углекислого газа, поэтому на поверхности металла выделяющийся углерод начинает формировать нанотрубку. Размер металлических частиц также являлся существенным фактором, определяющим возможность формирования нанотрубки. В случае, когда диаметр металлических частиц превышал 50 нм, на таких частицах роста нанотрубок, как правило, не наблюдалось.

Эффекты травления поверхности графита и образование наноструктур при микроволновом облучении также были проверены на примере ряда соединений ( $\text{Ni(OAc)}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Co(acac)}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Cu(acac)}_2$ ,  $\text{Cu(OAc)}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{PtCl}_4$ ). 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  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  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 1).

**Таблица 1.** Превращения углеродной подложки при микроволновом облучении в присутствии нанесенных соединений металлов.<sup>a</sup>

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

<sup>a</sup> Для исследованных систем травления/образования пор в вакууме не наблюдалось.

<sup>b</sup> Наблюдалось покрытие углеродной поверхности наностенками.

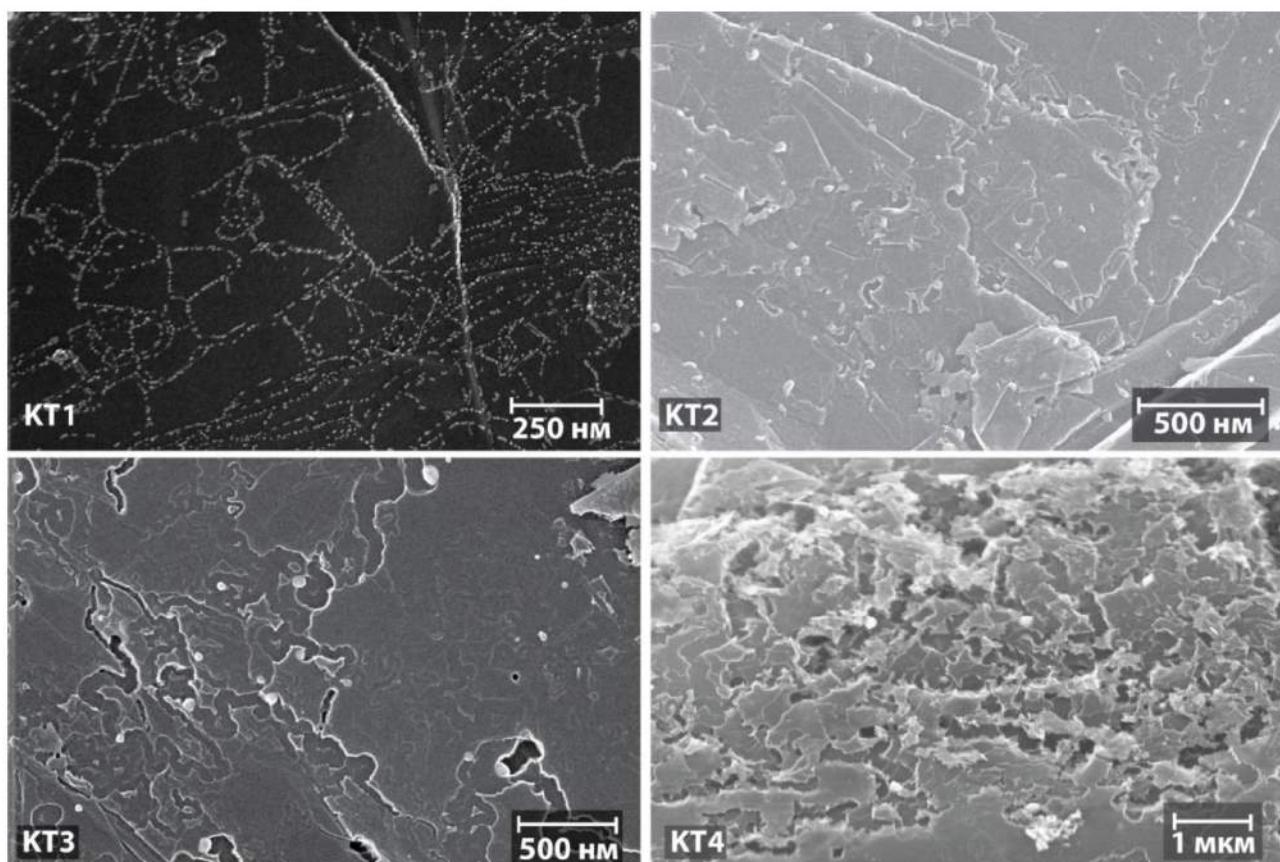
### 3. Каталитическая активность нанесенных на углеродные материалы катализаторов в реакциях Сузуки и Хека

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

Важным является вопрос о влиянии изменения поверхности подложки металлическими частицами в условиях микроволнового облучения на активность нанесенных катализаторов в органических реакциях. Нанесенные на углеродные материалы катализаторы имеют большое практическое значение в тонком органическом синтезе, в том числе в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания. Поэтому в качестве модельных реакций были выбраны реакции Сузуки и Хека, которые имеют широкое практическое применение и в тоже время различаются по механизму, условиям проведения реакций и природе субстратов, что позволяет охватить сразу большой диапазон факторов при изучении катализаторов.

Для определения влияния травления углеродной подложки при микроволновой обработке было приготовлено 4 образца палладиевых катализаторов, нанесенных на графит, отличающихся временем микроволновой

обработки. Первый образец катализатора не подвергался обработке микроволновым излучением (КТ1), второй образец нанесенного катализатора обрабатывался СВЧ-излучением в течение 30 секунд (КТ2), третий – в течение 5 минут (КТ3), четвертый – в течение 30 минут (КТ4). Содержание палладия во всех четырех катализаторах было одинаковым. После обработки изменения морфологии катализатора исследовали методом SEM, что позволяло оценить степень структурных изменений углеродной подложки и частиц катализатора (Рисунок 10).



**Рисунок 10.** SEM-изображения: КТ1 – исходный катализатор (палладиевые наночастицы, нанесенные на графит из раствора  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ ); КТ2 – катализатор после 30 с микроволновой обработки; КТ3 – катализатор после 5 мин микроволновой обработки; КТ4 – катализатор после 30 мин СВЧ-обработки.

Было проведено сравнение активности полученных катализаторов в реакции Хека между йодбензолом и бутилакрилатом и в реакции Сузуки между *n*-бромацетофеноном и фенилбороновой кислотой. Реакции проводились при низких загрузках субстратов (0,25 ммоль) и малых загрузках катализатора (0,5 мол.%). В результате наблюдалось снижение конверсии с увеличением времени предварительной микроволновой обработки катализатора.

Для ЯМР-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.

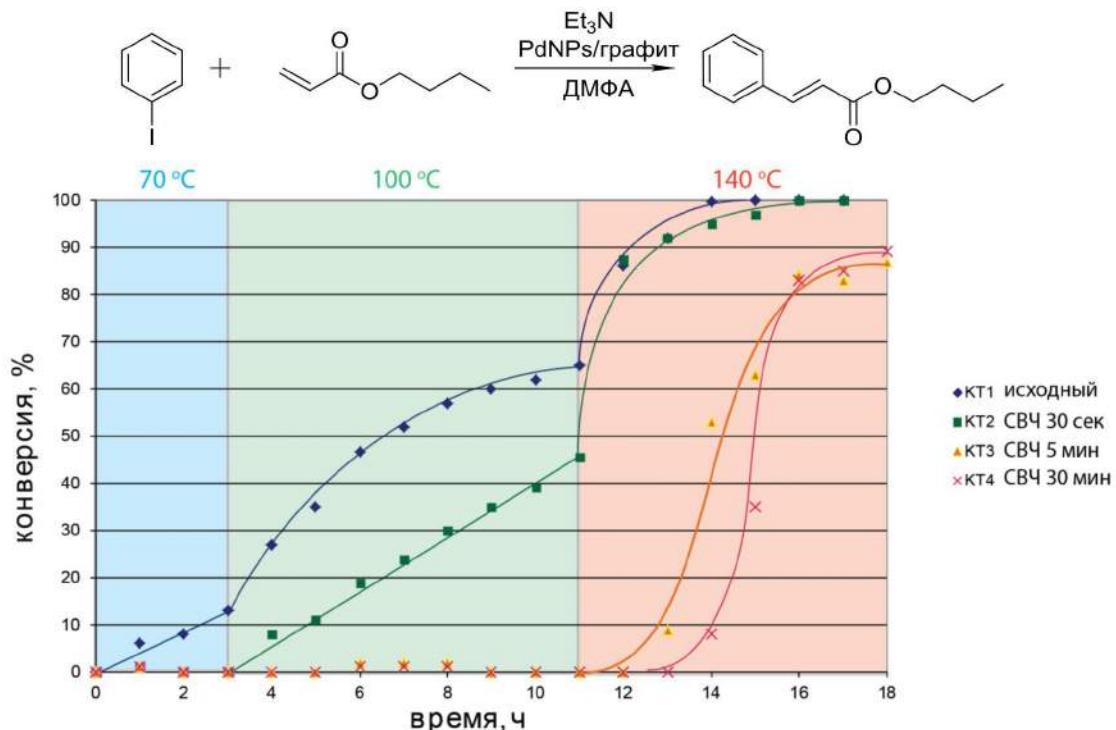
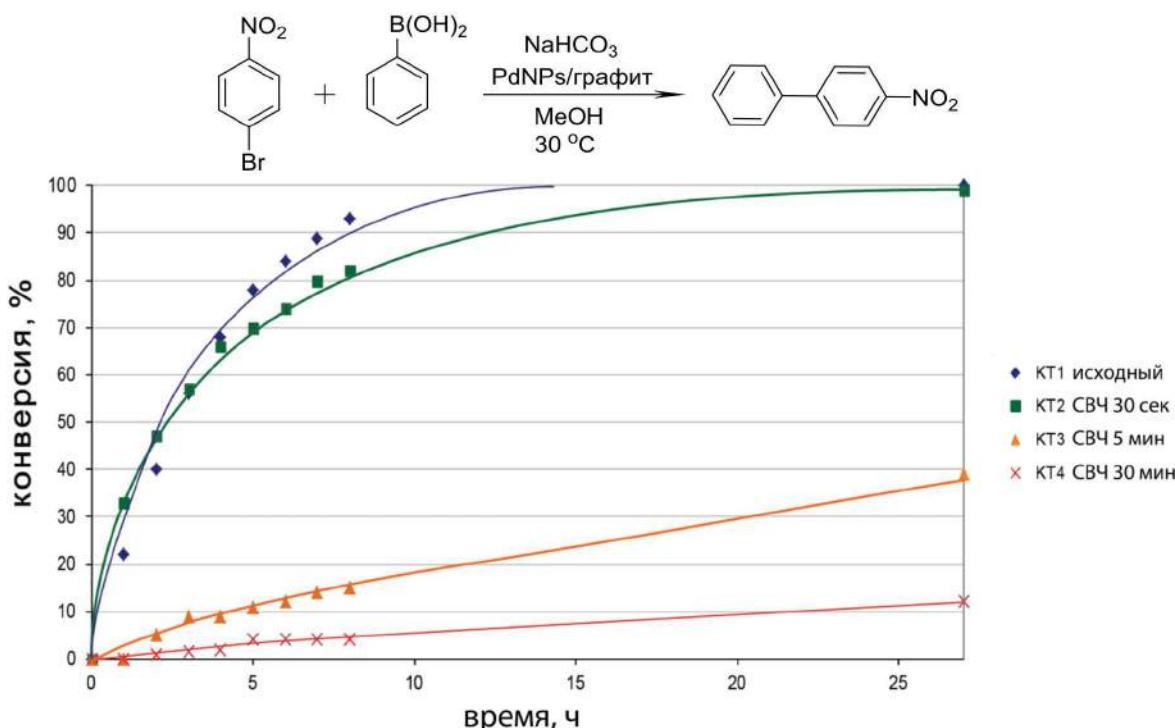


Рисунок 11. ЯМР-мониторинг реакций йодбензола с бутилакрилатом в присутствии катализаторов с различной степенью микроволновой обработки.

Мониторинг реакции йодбензола с бутилакрилатом проводили в трех температурных режимах (Рисунок 11). Первые три часа реакционную смесь нагревали при 70 °C. В данных условиях образование продукта наблюдалось только в присутствии катализатора, не обработанного микроволновым излучением. В реакционных смесях с катализаторами, обработанными СВЧ-излучением, реакция не шла. Затем температура была увеличена до 100 °C. В данных условиях образование продукта наблюдалось 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 °C. При данной температуре активность проявляли все катализаторы. Конверсия для двух катализаторов, подвергшихся наиболее длительной обработке, стабилизировалась на 82-85%.

Аналогичный ЯМР-мониторинг провели для реакции кросс-сочетания *n*-бромнитробензола с фенилбороновой кислотой (Рисунок 12). В данном эксперименте использовали катализаторы, приготовленные тем же способом, что и для реакции Хека. Реакция Сузуки проходила при 30 °C. 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 °C была достигнута в течение 27 часов. За это же время конверсия в реакционной смеси с катализатором КТ4 достигла 39%, а с катализатором КТ3 – только 12%.



**Рисунок 12.** ЯМР-мониторинг реакций 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 существенной потере 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 без участия растворителя, где нет отвода тепла и может наблюдаться значительный разогрев реакционной смеси.

### 3.2. Реакция Сузуки без растворителя с твердыми реагентами

В последнее время большое количество работ посвящено органическим реакциям, проводимым в отсутствии растворителя. Данная тенденция объясняется стремлением следовать принципам «зеленой химии». Так как большинство растворителей негативно влияют на окружающую среду, то уменьшение их использования снижает экологические риски химических производств.

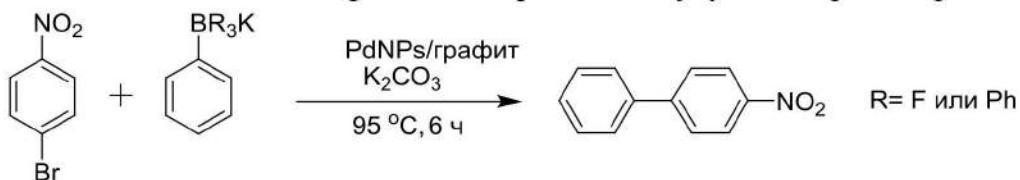
Множество публикаций посвящено реакциям кросс-сочетания, проводимым без использования растворителей. Но большинство из описанных реакций происходит или в присутствии жидких реагентов, или в расплаве реагентов. Реакции, которые проводятся в действительно твердофазных условиях, обычно осуществляются при микроволновом облучении или обработке в шаровой мельнице. В разделах 1, 2 и 3.1 нами было показано, что механохимическая

обработка и микроволновое облучение приводят к деструкции катализатора и снижению его активности. Поэтому большой интерес представляет проведение твердофазной реакции Сузуки в условиях обычного нагрева. Реализация реакций кросс-сочетания в твердой фазе может способствовать снижению экологически негативных эффектов, а также решить проблемы загрязнения продуктов тонкого органического синтеза и повторного использования катализатора. Вопрос о возможности осуществления реакций кросс-сочетания в твердой фазе без применения растворителей и жидких реагентов имеет фундаментальное значение для понимания механизмов протекания реакции Сузуки.

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 галогенидов с фенилбороновой кислотой приводит к образованию п-нитробифенила, чья температура плавления составляет 111-115 °С. Данную реакцию можно проводить при температуре до 100 °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. 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 жидких реагентов из реакционной смеси и применение нанесенных на углеродные материалы палладиевых катализаторов.

Стоит отметить, что в процессе реакции может происходить тримеризация фенилбороновой кислоты с образованием трифенилбороксина с выделением воды. Образующаяся таким путем вода может играть важную роль в протекании реакции. Для подтверждения важности воды в протекании реакции Сузуки в отсутствие растворителя были поставлены реакции с тетрафенилборатом калия и фенилтрифторметилборатом калия без растворителя с твердыми реагентами (Таблица 2, пункты 1-4). Данные борные реагенты не подвержены реакции тримеризации с выделением воды, что позволило провести реакцию в условиях, исключающих наличие какой-либо воды. В итоге было показано, что в таких условиях реакция не идет. В то же время, добавление небольшого количества воды к сухой реакционной смеси способствовало протеканию реакции.

**Таблица 2.** Влияние воды на протекание реакции Сузуки без растворителей.<sup>a</sup>



№	Субстрат	Добавление воды	Конверсия, % <sup>d</sup>	
			ЯМР	ГХ-МС
1	тетрафенилборат <sup>b</sup>	+	31	34
2	тетрафенилборат <sup>b</sup>	-	0	0
3	фенилтрифторморборат <sup>b</sup>	+	95	97
4	фенилтрифторморборат <sup>b</sup>	-	0	0
5	фенилбороновая кислота <sup>c</sup>	-	91	-
6	фенилбороновая кислота после прокаливания <sup>c</sup>	-	19	-
7	толилбороновая кислота <sup>c</sup>	-	95	-
8	толилбороновая кислота после прокаливания <sup>c</sup>	-	2	-

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

Также реакция Сузуки без растворителя была проведена с фенилбороновой и толилбороновой кислотами, предварительно прокаленными при 150 °C для удаления воды (Таблица 2, пункты 5-8). В результате наблюдалось значительное снижение конверсии бромида по сравнению с реакцией с участием не прокаленной фенилбороновой кислотой. Таким образом, было показано, что в данных процессах вода играет ключевую роль.

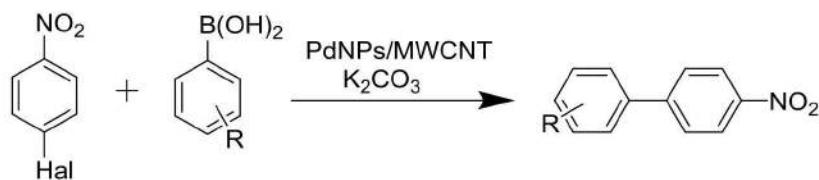
Реакцию фенилбороновой кислоты с 1-бром-4-нитробензолом без растворителя проводили при различных температурах, чтобы установить влияние нагрева на протекание реакции. Было показано, что снижение температуры ведет к снижению конверсии, тем не менее, образование продукта происходит и при комнатной температуре. Так, за 40 часов при комнатной температуре конверсия достигала 13%. Было также проведено варьирование оснований и показано, что наибольшие конверсии достигаются в присутствии карбонатов калия и цезия, в то время как в присутствии карбоната натрия и ацетата натрия реакция идет плохо.

Для реакции фенилбороновой кислоты с 1-бром-4-нитробензолом было подобрано оптимальное количество катализатора. Даже при низких загрузках катализатора в 0,01 мол.% удалось 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. Эффективность катализатора PdNPs/графит сравнили с эффективностью наночастиц палладия, нанесенных на многослойные углеродные трубы PdNPs/MWCNT. По совокупности экспериментальных данных можно утверждать, что каталитическая активность палладия, нанесенного на углеродные нанотрубки, превосходит каталитическую активность катализатора PdNPs/графит.

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 3). 1-Бром-4-нитробензол, вопреки ожиданиям, был более активен, чем соответствующий йодид. Распределение по активности среди арилбороновых кислот соответствовало ожиданиям, донорные заместители увеличивали активность, а акцепторные её снижали. Так, в реакции 1-бром-4-нитробензола 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 донорные заместители, например, с 4-толилбороновой и 2,5-диметоксифенилбороновой кислотами.

**Таблица 3.** Варьирование реагентов в реакции Сузуки, проводимой без растворителей.<sup>a</sup>



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

<sup>a</sup> Условия реакции: 0,25 ммоль галогенида, 0,3 ммоль арилбороновой кислоты, 0,3 ммоль K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,5 мол.% катализатора Pd NPs/MWCNT, 6 часов, 95 °C; <sup>b</sup> Определено методом ГХ-МС раствора, полученного экстракцией реакционной смеси хлороформом.

Катализатор PdNPs/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 4). 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.%. При этом не происходило уменьшения конверсии, и конверсию можно считать постоянной со стандартным отклонением 9% и 8% для серий с загрузкой катализатора 0,1 мол.% и 0,5 мол.%, соответственно. Большой разброс значений конверсий может объясняться затрудненным массопереносом при проведении реакций в отсутствие растворителей, а также низкой воспроизводимостью механического перемешивания твердых порошков.

**Таблица 4.** Повторное использование катализатора PdNPs/MWCNT в реакции Сузуки без растворителя.<sup>a</sup>

Цикл	Конверсия, % <sup>b</sup>	
	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%

<sup>a</sup> Условия реакции: 1 ммоль галогенида, 1,2 ммоль фенилбороновой кислоты, 1,2 ммоль K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 95 °C, 6 часов; <sup>b</sup> Определено методом ГХ-МС раствора, полученного экстракцией реакционной смеси хлороформом.

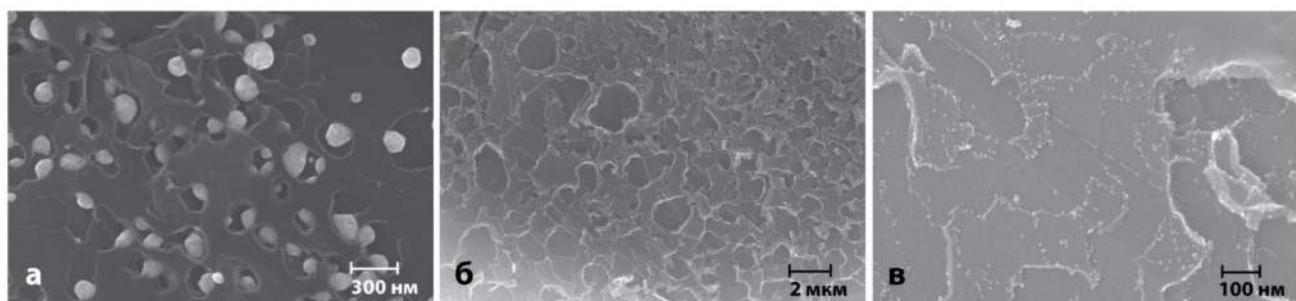
Таким образом, можно утверждать, что катализатор PdNPs/MWCNT стабилен в реакции Сузуки в твердофазных условиях и может повторно использоваться более 7 раз.

В итоге была показана возможность количественного протекания реакции Сузуки в отсутствие растворителей с твердыми реагентами на палладиевых катализаторах, нанесенных на графит или многослойные углеродные нанотрубки.

### 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  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , после чего смесь обработали микроволновым излучением на воздухе. Микроскопия показала образование многочисленных траншей и углублений с расположеными внутри них частицами никеля (Рисунок 13а). 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 13б). На полученный таким образом углеродный материал наносили наночастицы палладия из раствора  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  в хлороформе по стандартной методике. Палладиевые наночастицы, как правило, садились вдоль стенок траншей и имели средний диаметр 5 нм (Рисунок 13в).

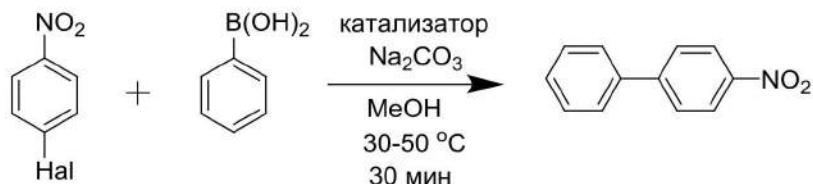


**Рисунок 13.** Стадии приготовления катализатора на модифицированном графите: нанесенные на графит частицы никеля после микроволновой обработки (а); модифицированный графит после обработки кислотой и удаления никеля (б); модифицированный графит с нанесенными наночастицами палладия (в).

Полученный таким образом катализатор был апробирован в реакции Сузуки *n*-нитрогалогенбензолов и фенилбороновой кислоты (Таблица 5). 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 достиглась за 30 минут для обоих катализаторов. В этих же условиях в реакции с *n*-бромнитробензолом конверсия для катализатора на модифицированном графите составила 81%, а на исходном графите – 85%. Разница в каталитической

активности проявляется при проведении реакции при 30 °C, в этом случае после 30 минут реакции 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 5.** Сравнение катализитической активности исходного и модифицированного графита<sup>a</sup>.



Катализатор	Hal	Конверсия, % <sup>b</sup>	
		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

<sup>a</sup> Условия реакции: 0,25 ммоль галогенида, 0,3 ммоль фенилбороновой кислоты, 0,1 мол.% катализатора. <sup>b</sup> Определено методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и ГХ-МС реакционной смеси.

В результате было показано, 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.

## **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 углеродных наноструктур, 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 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.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. 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. – Vol. 6. – P. 3302-3313
2. 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. – Vol. 4. – P. 3806–3814.
3. Pentsak E. O. and Ananikov V. P. Modulation of chemical interactions across graphene layers and metastable domains in carbon materials // *Mendeleev Commun.* – 2014. – Vol. 24. – P. 327–328.
4. Пенцак Е. О., Анаников В. П. «Чистый» метод нанесения наночастиц платины на углеродный материал из раствора Pt<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2014. - №11. – с. 2560-2563
5. Пенцак Е. О., Анаников В. П. Нанесение наночастиц палладия на углеродные подложки с контролем морфологии. *Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2013»*, Санкт-Петербург (пос. Репино), 17-21 июня 2013. Сборник тезисов докладов, с. 223.
6. Пенцак Е. О., Анаников В. П. Контролируемый перенос кластеров палладия из раствора на поверхность углеродного материала. *VI Молодежная конференция ИОХ РАН посвященная 80-летию со дня основания ИОХ РАН*, Москва, 16 – 17 апреля 2014. Сборник тезисов докладов, с. 246.
7. Пенцак Е. О., Анаников В. П. Эффективный метод нанесения наночастиц палладия на графит с возможностью варьирования размера нанесенных наночастиц. *Третья Всероссийская научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования»*, Москва, РУДН, 21-25 апреля 2014. Сборник тезисов докладов, с. 256.
8. Pentsak E. O. and Ananikov V. P. A simple technique for producing Pd nanoparticles on carbon support as catalyst for cross-coupling reactions. *Molecular Complexity in Modern Chemistry MCMC-2014*, Moscow, Russia, September 13-19, 2014. Book of Abstracts, P. 234.
9. Пенцак Е. О., Анаников В. П. Нанесение наночастиц палладия на графит для создания эффективного катализатора реакций кросс-сочетания. *Девятая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»*, Москва, Троицк, Углеродное общество, 5-8 ноября 2014. Сборник тезисов докладов, с. 363.