

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


на правах рукописи

ГАЛУШКО АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

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

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Академик РАН, д.х.н. Анаников В.П.

Москва – 2020

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Природа палладиевого катализа в реакциях кросс-сочетания	11
1.2 Динамические трансформации палладиевого катализатора в случае гомогенного предшественника катализатора.....	14
1.3 Динамические трансформации палладиевого катализатора в случае гетерогенного предшественника катализатора.....	18
1.4 Личинг как общее явление для нанесенных катализаторов в жидкофазных реакциях	24
1.5 Как способы получения нанесенных палладиевых катализаторов влияют на динамическую природу системы.....	28
1.6 Применение допированных углеродных материалов в роли подложек для нанесенных катализаторов	31
1.7 Способы получения и исследования катализаторов с единичными атомами и субнанометровыми кластерами металла	36
Глава 2. Экспериментальная часть	47
2.1 Синтезы органических соединений и углеродных материалов	47
2.1.1 Синтез 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксида.	47
2.1.2 Синтез 2,4,6-трифенилфосфорина.	48
2.1.3 Получение гибридного материала на основе фосфор-допированного углерода и фосфорной кислоты.....	49
2.1.4 Получение фосфор-допированного углеродного материала.....	49
2.1.5 Пиролиз 2,4,6-трифенилфосфорина.....	49
2.1.6 Нанесение наночастиц палладия на углеродную подложку.....	50
2.2 Физико-химические методы исследования	50

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом.	50
2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия.	50
2.2.3 Жидкостная электронная микроскопия.	50
2.2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.	51
2.2.5 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия.	51
2.2.6 ИК-Фурье спектроскопия.	51
2.2.7 Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением.	52
2.2.8 Масс-спектрометрия ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием.	52
2.2.9 Масс-спектрометрия с газовой хроматографией.	52
2.2.10 Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.	53
2.2.11 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.	53
2.2.12 Спектроскопия комбинационного рассеяния.	53
2.2.13 Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в темном поле.	53
2.2.14 Динамическое светорассеяние.	53
2.3 Процедуры пробоотбора наночастиц из растворов.	54
2.3.1 Метод захвата наночастиц непосредственно из реакционной смеси реакции Хека.	54
2.3.2 Захват наночастиц из раствора после разложения комплекса Pd ₂ dba ₃ в присутствии лиганда (<i>Метод А</i>).	54
2.3.3 Метод захвата металлических наночастиц из раствора (<i>Метод Б</i>).	54
2.4 Модельные реакционные системы.	55
2.4.1 Реакция Хека.	55
2.4.2 Реакция Сузуки.	55

2.4.3 Реакция Хека, катализируемая палладием на прессованном графите.	55
2.4.4 Реакция Сузуки, катализируемая палладием на прессованном графите..	55
2.5 Компьютерное моделирование.	56
2.6 3D-печать.	56
Глава 3. Обсуждение результатов	58
3.1 Изучение динамических трансформаций палладиевых наночастиц в реакциях кросс-сочетания	58
3.1.1 Теоретическое обоснование сорбции металла к углеродной подложке	59
3.1.2 Экспериментальная методика захвата наночастиц из растворов	61
3.1.3 Динамические трансформации палладиевых наночастиц в случае гетерогенного палладиевого предшественника катализатора.....	65
3.1.4 Динамические трансформации палладиевых наночастиц в случае гомогенного палладиевого предшественника катализатора	67
3.1.5 Захват палладиевых наночастиц в присутствии фосфиновых лигандов и захват наночастиц Cr, Co, Ag, Ni, Cu, Pd, Cd, Ir, Ru из водных растворов	69
3.1.6 Применение аддитивных технологий в исследованиях каталитических процессов	74
3.2 Изучение одиночных палладиевых атомов на поверхности углеродного материала в реакциях кросс-сочетания и динамических трансформаций на атомарном уровне.....	77
3.2.1 Отслеживание одних и тех же палладиевых наночастиц по ходу каталитического процесса методами СЭМ и ПЭМ	77
3.2.2 Отслеживание отдельных атомов палладия по ходу каталитической реакции	82
3.2.3 Оценка вклада отдельных атомов палладия в эффективность нанесенных катализаторов	87

3.2.4 Оценка фактического числа оборотов активной формы палладиевого катализатора.....	89
3.2.5 Реакция на одной частице катализатора Pd/C.....	92
3.3 Синтез фосфор-допированного углеродного материала и влияние этой подложки на полноту протекания реакции кросс-сочетания	99
3.3.1 Синтез фосфор-допированного углеродного материала из пятичленного фосфор-гетероциклического соединения	99
3.3.2 Изучение фосфор-допированного углеродного материала с микро- и наночастицами фосфорной кислоты на поверхности	100
3.3.3 Получение нового палладиевого комплекса с 1,2,3,4,5-пентафенилфосфолом в качестве лиганда.....	112
3.3.4 Синтез фосфор-допированного углеродного материала из шестичленного фосфор-гетероциклического соединения	116
3.3.5 Влияние фосфор-допированной углеродной подложки на полноту протекания реакций Хека и Сузуки	118
Выводы	120
Список сокращений и условных обозначений	122
Благодарности.....	124
Список литературы	125

Введение

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

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

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

Получение высокоактивных катализаторов невозможно без глубокого понимания процессов, происходящих в каталитических системах. Для подробного изучения динамических трансформаций каталитических систем наиболее подходящим

методом является электронная микроскопия. Этот метод позволяет визуализировать нанометровые, субнанометровые металлические частицы и даже отдельные атомы металла. Подход для изучения катализа методом электронной микроскопии на сегодняшний день является актуальным, а также информативным и способным наглядно показать динамическую природу катализа.

Цель работы. Изучение трансформаций палладиевого катализатора в реакциях Хека и Сузуки с использованием метода электронной микроскопии для визуализации динамических процессов. Определение роли различных форм палладия в каталитических реакциях Хека и Сузуки, а также оценка влияния фосфор-допированной углеродной подложки на вымывание нанесенного палладия.

Задачи. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методику, позволяющую изучать поведение палладиевых частиц, образующихся в растворе при использовании гомогенного и нанесенного на углерод палладиевых катализаторов.
2. Исследовать методами электронной микроскопии динамические трансформации наноразмерных палладиевых частиц, находящихся на углеродной подложке в ходе реакций Хека и Сузуки.
3. С помощью методов электронной микроскопии зафиксировать и оценить вклад отдельных атомов палладия в активность Pd/C катализатора реакций кросс-сочетания.
4. Изучить поведение отдельных атомов, кластеров и наночастиц палладия в ходе каталитической реакции. Исследовать динамическую природу палладиевых частиц в реакции C-C кросс-сочетания с использованием прямой визуализации с атомарным разрешением.
5. Разработать простой способ получения фосфор-допированных углеродных материалов. Провести сравнение каталитической активности гетерогенных палладиевых катализаторов на недопированном и фосфор-допированном углероде в реакции C-C кросс-сочетания.

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

Практическая значимость. Разработана методика захвата и визуализации наночастиц из раствора, позволяющая изучать изменения их морфологии и активности в ходе химической реакции. Предложенный подход позволяет визуализировать изменения морфологии наночастиц, присутствующих в каталитической системе. Обнаружено, что при получении катализатора путем разложения комплекса Pd_2dba_3 образуются не только наночастицы, но и отдельные атомы палладия на подложке. Определено, что основной вклад в каталитический процесс (более 99% конверсии) обеспечивают именно отдельные поверхностные атомы палладия

(около 1% от общего палладия на подложке). Полученные данные позволяют оптимизировать дизайн каталитических систем и значительно снизить количество палладия, необходимого для приготовления катализатора. Это может привести к существенному уменьшению стоимости как самих катализаторов, так и продуктов реакций. Предложена методика получения фосфор-допированного углеродного материала из фосфор-органических гетероциклических молекул путем обработки СВЧ-излучением, которая обеспечивает быстрый и надежный способ получения фосфор-допированных материалов.

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

Опубликованы статьи в журналах, входящих в перечень ВАК.

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

2. **Galushko A.S.**, Gordeev E.G., Ananikov V.P., *"High-Performance Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene Materials and Stabilization of Phosphoric Micro- and Nanodroplets"*, Langmuir, **2018**, 34, 15739-15748. (Q1) DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03417

3. Gordeev E.G., **Galushko A.S.**, Ananikov V.P., *"Improvement of quality of 3D printed objects by elimination of microscopic structural defects in fused deposition modeling"*, PLoS ONE, **2018**, 13, e0198370. (Q1) DOI: 10.1371/journal.pone.0198370

4. Pentsak E.O., **Galushko A.S.**, Shaydullin R.R., Ananikov V. P., *"Stabilization of phosphorus in (1,2,3,4,5-pentaphenylphosphole)palladium"*, Rus. Chem. Bull., **2020**, 69, 6, 1185-1188. DOI: 10.1007/s11172-020-2887-3

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, 8 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Структура работы.

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

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Природа палладиевого катализа в реакциях кросс-сочетания

Быстрый прогресс в области химии и нанотехнологий сделал катализ наночастицами ключевым направлением в научных исследованиях и в промышленности [1, 2, 3, 4, 5]. Применение наночастиц уже прочно вошло в стандартные методы органического синтеза во многих лабораториях [6, 7, 8]. Наночастицы, используемые в синтезе лекарств, красителей, компонентов молекулярной электроники и т. д., доступны в различных морфологиях, типах и формах. В качестве катализаторов могут быть использованы либо наночастицы металла с нулевой степенью окисления, либо «наносоли» - координационные полимеры с положительно заряженным металлом, связанным с гетероатомами [9, 10]. И металлические наночастицы и «наносоли» могут проявлять высокую каталитическую активность в определенном семействе органических реакций и быть неактивными в реакциях другого типа [11, 12]. Исследование каталитической активности таких наночастиц и механизмов их действия является приоритетным как для органической химии, так и для катализа [13].

Требования зеленой химии и необходимость повышения экономической эффективности химических превращений, а также потребности фундаментальных исследований вызывают существенный интерес к теме наноразмерных каталитических систем. Однако, изучение поведения наночастиц в растворе затруднено по нескольким причинам. Один и тот же тип предшественника катализатора, введенный в реакционную систему, может приводить к образованию различных частиц в растворе. То есть химическая природа введенного катализатора может изменяться под воздействием реакционной среды. Наночастицы, введенные в раствор, могут быть превращены в растворимые соли металлов, тогда как введение солей металлов может вызвать образование наночастиц во время реакции [11, 14].

Одним из важных типов реакций, где участвуют наночастицы, являются реакции кросс-сочетания [15]. Эти реакции катализируются, как правило, палладием и приводят к образованию связи углерод-углерод или углерод-гетероатом [16, 17, 18]. Особую важность данных реакций подчеркивает вручение Нобелевской пре-

мии 2010 года по химии за исследование реакций кросс-сочетания Ричарду Хеку, Акире Сузуки и Эйити Негиши [19].

Примерами реакций образования связи углерод-углерод, катализируемых палладием, являются реакции Хека, Соногаширы, Сузуки, Стилле, Негиши, Хиямы, Кумады (схема 1).

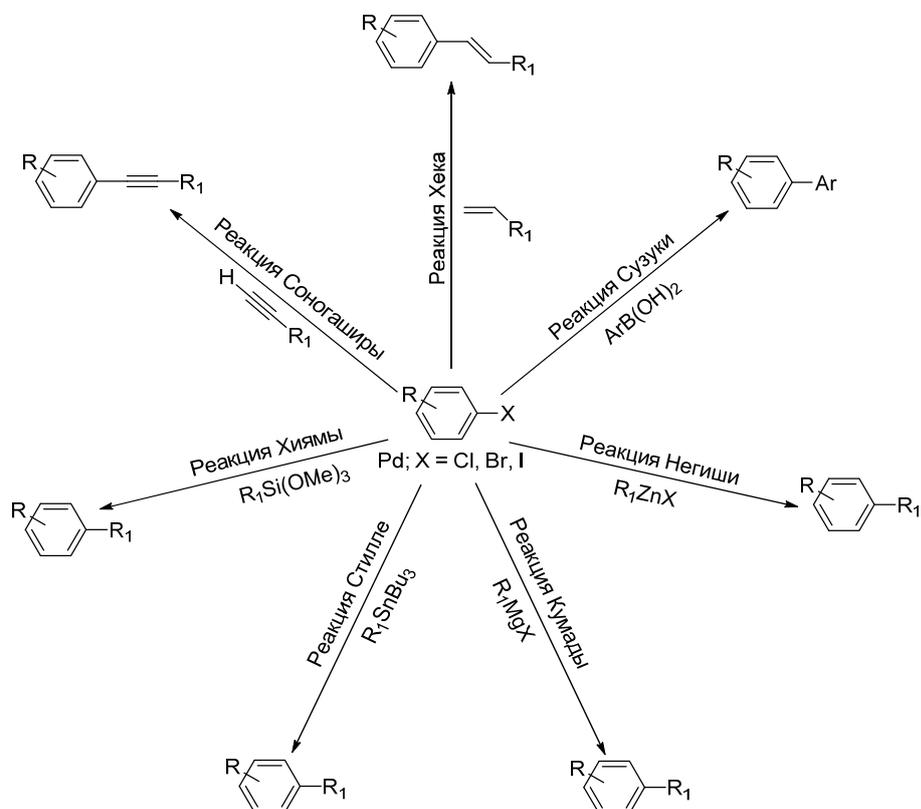


Схема 1. Примеры палладий-катализируемых реакций образования связи углерод-углерод.

Первые две реакции особенно легко проводить на практике, потому что они не требуют предварительного получения элементоорганического соединения. В примерах второй группы реакция Сузуки сейчас наиболее активно востребована, поскольку синтез борорганических соединений в настоящее время хорошо исследован, и эти соединения нетоксичны, в отличие от других металлоорганических соединений, например, оловоорганических. Среди всех описанных превращений реакция Хека является наиболее часто используемой, и она также была хорошо изучена с использованием наночастиц в качестве катализаторов. В этой реакции, в случае гомогенного предшественника катализатора, исходный палладий находит-

ся в виде молекулярных соединений палладия. Затем, при повышении температуры, идет образование палладиевых наночастиц [20].

Простота проведения реакций кросс-сочетания сильно контрастирует со сложностью поведения каталитической системы, сопровождающейся взаимными превращениями палладиевых частиц (атомов, кластеров, комплексов, наночастиц и пр.).

Изначально исследователи считали, что реакции, катализируемые палладием, протекают в гомогенном режиме [10, 11] (Рисунок 1А). Однако, применение наноразмерных катализаторов и изучение процессов вымывания палладия легли в основу концепции «коктейля катализаторов» [11], когда в растворе происходит взаимное превращение палладиевых частиц друг в друга за счет действия реакционной среды (Рисунок 1Б). Эта концепция впервые предложена в нашей лаборатории и в настоящий момент активно развивается во всем мире. Классификация разнообразных форм вновь образованных частиц на каталитически активные и неактивные является нетривиальной задачей, которая требует всестороннего исследования.

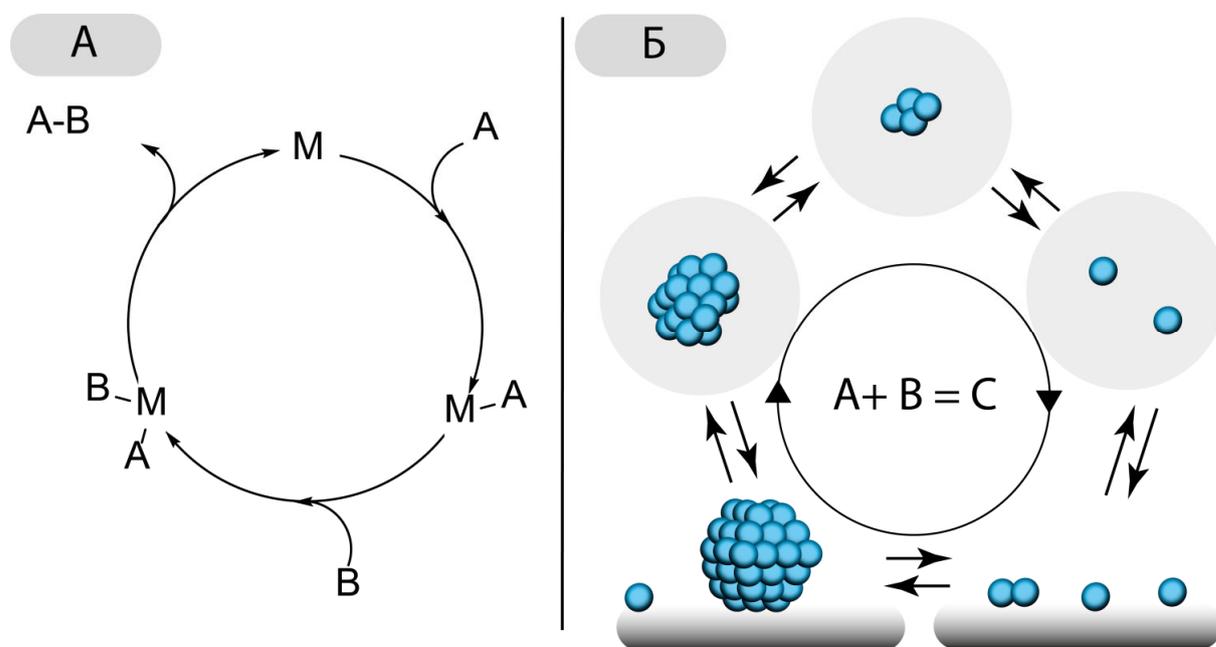


Рисунок 1. Первое представление о палладий-катализируемых реакциях (А) и концепция «коктейля катализаторов» [11], применяемая на сегодняшний день (Б).

В общем виде механизм реакции кросс-сочетания представлен на Рисунке 2. Последовательность элементарных стадий реакции кросс-сочетания в общем и реакции Сузуки в частности представлен на Рисунке 2А, а для реакции Хека – на Рисунке 2Б. В реакции Хека отсутствует стадия переметаллирования, поэтому иногда ее относят в отдельный класс, нежели реакции кросс-сочетания. В этих схемах $[Pd^0]$ обозначает различные палладиевые типы частиц: наночастицы, кластеры, атомы, комплексы и т.п.

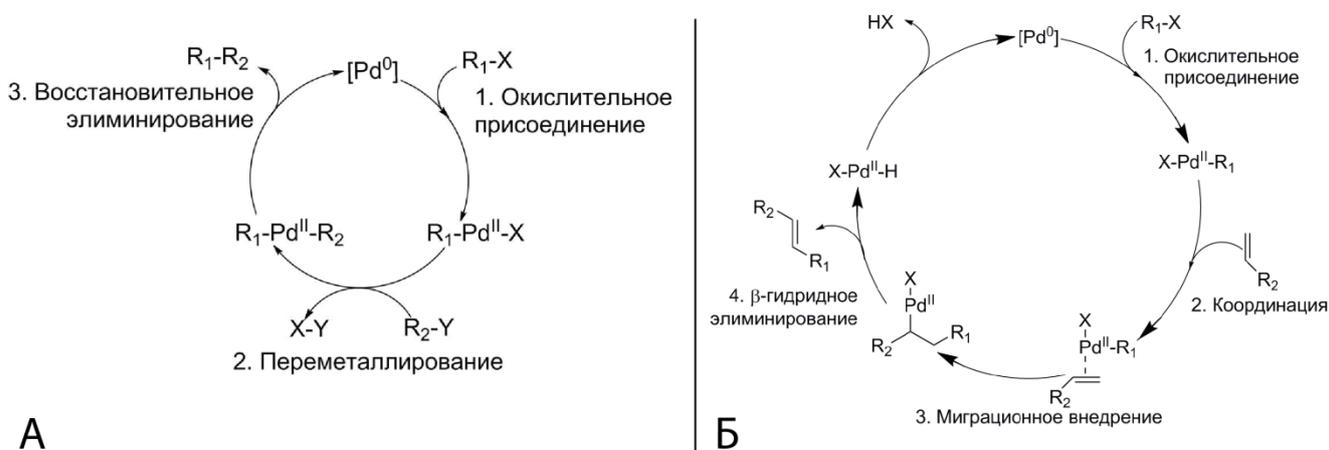


Рисунок 2. (А) – Последовательность элементарных стадий реакции кросс-сочетания и (Б) – реакции Хека для арилирования олефинов. Катализ соединениями палладия.

1.2 Динамические трансформации палладиевого катализатора в случае гомогенного предшественника катализатора

В этом разделе описываются реакции, катализируемые введенной растворимой формой палладия, либо стабилизированными в растворе палладиевыми наночастицами и кластерами, которые в дальнейшем претерпевают превращения. Нанесенные катализаторы рассматриваются в разделе 1.3.

В реакциях кросс-сочетания, приводящих к образованию углерод-углеродных связей, часто используются наноразмерные катализаторы в виде металлического палладия [11, 21, 22]. Когда наночастицы или кластеры палладия попадают в реакционную смесь, происходит окислительное присоединение $Ar-X$ ($X = Cl, Br, I,$

OTf) к атомам палладия с последующим переносом полученного металлоорганического соединения в раствор [11, 23, 24]. Параллельно с этим, взаимодействуя с растворителем и лигандами, наночастицы распадаются с образованием нанокластеров и комплексов металла (Рисунок 3). Под действием Ar-X вновь образованные нанокластеры палладия могут продолжить свое растворение; в другом случае они могут агрегировать в наночастицы типа Pd_n [12, 25]. Распад наночастиц с переносом атомов палладия в раствор называется личингом (от англ. leaching) или вымыванием [23, 25, 26]. Одноядерные соединения палладия способны превращаться в молекулярные комплексы с галогеновыми мостиками с двумя или более атомами палладия в комплексе [11]. Кроме того, одноядерные комплексы способны образовывать нанокластеры или наночастицы посредством роста атом-за-атомом или ориентированного присоединения. Переходы между различными типами металлсодержащих соединений под воздействием реакционной среды являются проявлением динамической природы катализатора (Рисунок 3) [27].

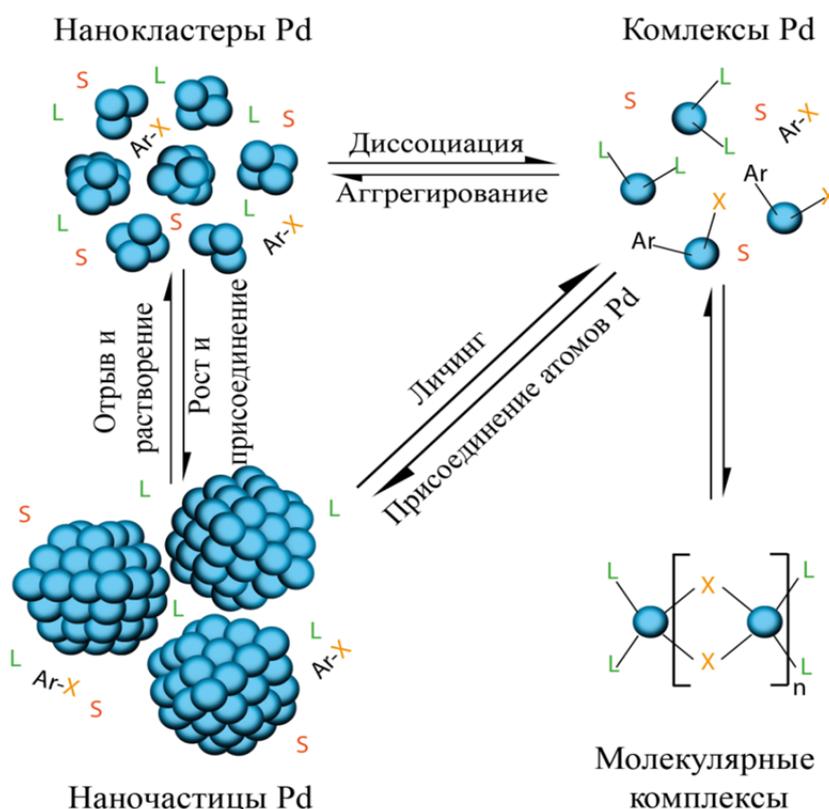


Рисунок 3. Пути взаимного превращения палладиевых частиц в каталитической системе (L – лиганд, S – растворитель, Ar – арил, X – галоген или OTf).

В оригинальных работах Мизороки в 1971 [28], а затем Хека в 1972 [29] по каталитическим реакциям сочетания арилйодидов с олефинами, в качестве катализатора используются PdCl_2 или $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в присутствии основания (NaOAc и $^t\text{Bu}_3\text{N}$ соответственно) в растворителе (метанол и NMP соответственно), но без добавления фосфина или какого-либо другого лиганда. Пионером в области палладиевого катализа в нашей стране была Белецкая [30]. Белецкая и сотрудники сообщили о похожей безфосфинной реакции арилйодидов и бромидов в воде, причем загрузка Pd была всего 0,0005 мол.% (использовался термин «гомеопатическая» доза) в случае 3-йодбензойной кислоты [31]. Ритц [32, 33] и де Вриес [33, 34] сообщили о чрезвычайно эффективной каталитической реакции Хека между арилбромидами и стиролом в органических растворителях с очень низкой загрузкой Pd около 0,01 мол.%.

Ритц также обнаружил, что палладиевые наночастицы образуются, когда хлорид, ацетат или нитрат двухвалентного палладия нагревают в ТГФ в присутствии карбоксилата тетрабутиламмония, который действует как восстанавливающий и стабилизирующий агент [35]. Полярные растворители, такие как пропиленкарбонат, также генерировали такие палладиевые наночастицы при нагревании раствора ацетата палладия. Палладиевые наночастицы, полученные таким образом из $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [32, 34, 35] или палладоциклов [36, 37, 38] являются активными прекатализаторами в реакции Хека [39]. Интересно, что было обнаружено, что палладиевый катализатор становится более эффективным при снижении загрузки Pd, что объяснялось равновесием между наночастицами, служащими резервуаром катализатора, и небольшими (мономерными или димерными) каталитически активными соединениями палладия [37, 39, 40]. Когда концентрация катализатора слишком высока, то образуется неактивная палладиевая чернь. Это указывает на то, что скорость каталитической реакции чрезвычайно высока, потому что большая часть Pd находится в неактивной форме.

Интересные кинетические исследования в реакции Хека были проведены Шмидтом с коллегами [41, 42]. Они показали, что введение галогенидов щелочных металлов или NBu_4^+ влияет на выход реакции. А именно, добавки на основе

NaCl, NaBr, LiCl и NBu_4Br могут электростатически взаимодействовать с палладиевыми интермедиатами, что и влияет на селективность всей реакции. Например, введение NaCl увеличивает выход реакции Хека, а NBu_4Br уменьшает при равных загрузках реагентов.

Белецкая с соавторами в 1989 году сообщили о катализируемой палладием реакции Сузуки без лигандов в воде между йодбензоатами и фенилбороновой кислотой с использованием ацетата палладия в качестве катализатора [43]. Аналогичный результат получили и другие исследователи в сопоставимых условиях [44]. Де Вриес и соавторы сообщили о сходном поведении соединений палладия в реакции Сузуки с участием арилбромидов с частотой оборота (TOF) катализатора до 30000 [45]. Точная природа активных частиц в этих Pd-катализируемых реакциях C-C сочетания неизвестна и это вполне может быть анионный моно- или димерный Pd^0 с которым связан анионный лиганд (Cl^- или OAc^-). Предположение де Вриеса об анионных интермедиатах было подтверждено обнаружением PhPdI_2^- и PdI_3^- с помощью масс-спектрометрии с электрораспылением [14] и Pd_2I_6^- с помощью EXAFS [46] в реакции Хека с PhI. Арвела и его коллеги сообщили, что в гомогенной реакции Сузуки под воздействием микроволнового излучения количественный выход достигается даже в присутствии всего 50 ppb Pd в виде примесив карбонате калия [47]. Другими словами, было обнаружено, что сверхнизкие концентрации палладия до уровня 50 частей на миллиард, обнаруженные в качестве загрязнителя в коммерчески доступном карбонате, ответственны за образование биарила. Де Вриес показал, что гомеопатический катализ палладием также применим и к реакции Сузуки с участием арилбромидов при 90 °C с использованием палладиевого катализатора в количестве 0,005% [14] и даже вплоть до 1 ppm [48].

Реакция Сузуки с арилбромидами и арилйодидами, катализируемая палладиевыми кластерами и биметаллическими наночастицами Pd/Ni, стабилизированными третбутиламмонием, была осуществлена Ритзом. Было обнаружено, что эти частицы катализируют реакцию с арилхлоридами, которые, как правило, в реакции C-C кросс-сочетания практически не вступают [49].

Обнаружено, что палладациклы являются хорошими предшественниками катализатора реакции Сузуки в присутствии Bu_4NBr , благодаря образованию наночастиц палладия [50]. Не всегда требуются высокие температуры для проведения реакции Сузуки, например, наночастицы палладия, декорированные алкилтиолятом способны генерировать активные частицы, катализирующие реакции иодбензола и бромбензола с фенилбороновой кислотой при 20 °С. Кроме того, данные наночастицы могут быть отфильтрованы и использованы еще шесть раз с небольшой потерей активности (понижение выхода продукта реакции от 100% до 87% для PhI) [51]. Интересно, что даже в случае хлорбензола продукт реакции с $\text{PhB}(\text{OH})_2$ был получен с выходом 52% при 20 °С.

Механизм, предложенный для реакции Хека, включающей личинг атомов палладия из палладиевых наночастиц и повторное осаждение после катализа, вероятно, также применим к катализу в реакции Сузуки (Рисунок 2). Например, в исследованиях группы Биффиса [52] и Лю и Ху [53, 54] описана каталитическая активность металлических полимер-инкапсулированных наночастиц в реакции Сузуки с личингом частиц Pd^0 .

Исследования по катализу с гомогенными предшественниками описаны в тысячах публикациях в высокорейтинговых журналах. Здесь мы выбрали наиболее значимые, по мнению автора, работы. С точки зрения зеленой химии описанные системы представляют большой интерес, поскольку отходы здесь в значительной степени минимизированы из-за отсутствия лиганда, а также низкой загрузки палладия [33]. Также было высказано предположение, что нанесенные катализаторы (гетерогенные катализаторы, о которых речь пойдет ниже) вполне могут вести себя аналогичным образом.

1.3 Динамические трансформации палладиевого катализатора в случае гетерогенного предшественника катализатора

В этом разделе описываются превращения, катализируемые палладием, находящимся в момент введения в реакцию на твердой подложке.

Основная проблема при разработке гетерогенных каталитических систем для реакций C-C кросс-сочетания заключается в установлении природы активных каталитических частиц. Гомогенные системы широко описаны в литературе, а их механизм хорошо понятен. Истинная же природа активных центров гетерогенных катализаторов все еще остается предметом дискуссии при изучении реакций кросс-сочетания [55]. В большинстве научных работ истинная природа активной формы палладия неоднозначна; в литературе существуют свидетельства, подтверждающие наличие растворимых молекулярных и наноразмерных катализаторов, а также истинно гетерогенных нерастворимых палладиевых катализаторов [55, 56, 57]. Проблема сводится к вопросу, происходит окислительное присоединение арилгалогенида (Ar-X) на поверхности твердого катализатора (гетерогенный катализ) или же на атомах перешедшего в раствор металла (гомогенный катализ). В литературе мнения по данному вопросу разделяются: некоторые исследователи признают гетерогенный прекатализатор «резервуаром» растворимых каталитически активных частиц палладия [27, 58, 59, 60]. Другие утверждают, что разработали действительно гетерогенные системы, в которых реакция происходит на поверхности твердого гетерогенного катализатора на основе палладия [61, 62].

Чаще всего наночастицы палладия становятся менее каталитически активными после осаждения на твердую подложку. Следовательно, необходима улучшенная каталитическая система, сочетающая в себе преимущества обеих систем – гомогенной и гетерогенной (высокая активность и простота отделения от реакционной смеси). Лучшее понимание реакционной способности наночастиц палладия может привести к созданию более эффективного гетерогенного катализатора для реакций C-C кросс-сочетания.

Обычно в роли материала носителя используют стабильные оксиды, такие как SiO₂, Al₂O₃ или TiO₂. Эти материалы обладают высокой удельной площадью поверхности, высокой пористостью, высокой термической и механической стабильностью и имеют различные размеры пор, а также они относительно химически инертны. Кроме этого, нашел широкое применение в роли подложки углерод, поскольку имеет довольно низкую цену, высокую удельную площадь поверхности

(более 1000 м² на 1 г) и способность прочно удерживать каталитически активные частицы на поверхности [63, 64, 65, 66].

Углеродные материалы имеют большие преимущества в качестве подложки. Во-первых, последние достижения области синтеза углеродных материалов позволили получать углеродные материалы с четко определенной пористостью и большой площадью поверхности. Во-вторых, углеродистая поверхность может быть легко модифицирована с помощью различных подходов (например, озонлиз, плазменная обработка, допирование гетероатомами, кислотная или щелочная обработка) в целях функционализации поверхности для стабилизации катализатора на носителе [67, 68, 69, 70].

Палладий, нанесенный на углеродные подложки, широко применяется в реакциях C-C кросс-сочетания [71, 72, 73]. Среди семейства нанесенных катализаторов палладий на активированном угле (Pd/C) является наиболее часто используемым материалом. Это связано с его эффективностью и коммерческой доступностью [71, 72, 73]. Его можно приобрести в различных количествах с содержанием палладия от 1 до 20%. Кроме того, древесный уголь в качестве твердого носителя обеспечивает более высокую площадь поверхности по сравнению с соответствующими катализаторами на основе оксида алюминия и диоксида кремния [73]. Сообщается, что палладий на активированном угле стабилен на воздухе, а также в воде, кислотах и щелочах и часто не требует проведения реакций в инертной атмосфере [73]. Катализируемые палладием на углероде реакции Хека и Сузуки проводят в различных условиях, в том числе в органических средах [74, 75, 76, 77], водных средах [78, 79, 80] и даже под микроволновым облучением [81, 82, 83, 84, 85]. Как правило, катализатор Pd/C может способствовать протеканию реакции с разнообразными субстратами, обеспечивая хорошие выходы. Также его можно извлекать и использовать повторно в течение многих циклов с сохранением активности [71, 72, 73].

Углеродные нанотрубки (CNT) являются высокоэффективными носителями палладиевых частиц и широко используются в качестве альтернативы подложкам на основе активированного угля [62, 86, 87]. CNT могут образовывать суспензии в

растворе благодаря их небольшому размеру, что увеличивает площадь поверхности, где происходят взаимодействия между реагентами и катализатором. В большинстве случаев активность катализаторов, нанесенных на CNT в реакциях кросс-сочетания C-C зависит от способа их получения. В обзоре Лабуло сообщалось о широком спектре методов поверхностной функционализации углеродных нанотрубок, которые улучшают их свойства в качестве носителей катализатора [87]. Полученные катализаторы, нанесенные на CNT показали превосходные каталитические свойства и сохраняли свою активность при многократном использовании в реакциях C-C кросс-сочетания.

Лакшминараяна и соавторы [86] изучили влияние различных углеродных материалов в качестве подложек на активность в реакциях C-C кросс-сочетания. Они приготовили и изучили наночастицы оксида палладия (PdO), нанесенные на наноуглеродные подложки, такие как одностенные углеродные нанотрубки, многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT), углеродные нановолокна (CNFs), оксид графена (GO) и восстановленный оксид графена (RGO). [86]. Приготовленные катализаторы были полностью охарактеризованы, а затем исследованы в реакциях Хека для оценки их каталитической активности. Было установлено, что GO является наилучшим носителем для PdO. Считается, что высокая каталитическая активность PdO/GO обусловлена комбинированным эффектом большого количества поверхностно-связанных кислородсодержащих фрагментов, большой площади поверхности, электронной проводимости и мезопористой природы оксида графена.

Работа Араи [88] показала, что несколько типов нанесенных палладиевых катализаторов (коммерческий Pd/C, Pd/SiO₂ и Pd на магнийсодержащем смектитоподобном пористом материале), используемых при винилировании йодобензола в реакции Хека, подвергаются личингу и значительные количества палладия переходят в раствор. Именно эти растворенные частицы палладия и являются катализаторами реакции. Те же авторы, однако, отметили, что почти все частицы палладия в растворе повторно осаждаются на поверхности носителей после реакции, так что твердые катализаторы, в частности 10 масс.% Pd/C, способны повторно

участвовать в реакции с незначительной потерей активности. Примечательно, что было обнаружено, что как неорганические, так и органические основания способствуют растворению и повторному осаждению палладия.

Вскоре после этого Басато и его коллеги подтвердили, что в реакции Хека, катализируемой не только Pd/C, но и Pd/Al₂O₃ и Pd на ионообменной смоле, твердые металлические частицы фактически выступают в качестве источников растворимых каталитически активных комплексов палладия(II) [89]. Это говорит об общности происходящих явлений вне зависимости от типа подложки. Исследуя механизм растворения металла, они также продемонстрировали, что вымывание палладия происходит только в присутствии арилгалогенида, как следствие окислительного присоединения арилгалогенида к поверхностным атомам металлических частиц, с образованием растворимых комплексов палладия(II).

Поскольку палладий высвобождается в степени окисления +2, хорошо координирующие агенты в отношении палладия(II), такие как ацетат-ионы, увеличивают степень вымывания (личинг) металла. Басато объяснил, почему некоторые авторы не наблюдали значительной каталитической активности в фильтрате после удаления твердого катализатора вскоре после начала реакции. Это обусловлено тем, что накопление активных частиц палладия(II) в растворе является относительно медленным процессом [89]. В работе [90] показано систематическое исследование каталитического коктейля с арилбромидами и арилыодидами. Авторы показали, что эндотермический процесс вымывания палладиевых частиц и кластеров с более крупных частиц возможен благодаря компенсации энергии путем координирования и стабилизации частиц в растворе компонентами реакционной смеси.

Исследование методом ПЭМ высокоактивного Pd/C катализатора в реакции Хека между бромбензолом и стиролом при 140 °C после 20-часовой реакции, показывает, что равномерное распределение наночастиц Pd в исходном катализаторе теряется после реакции (Рисунок 4) [91].

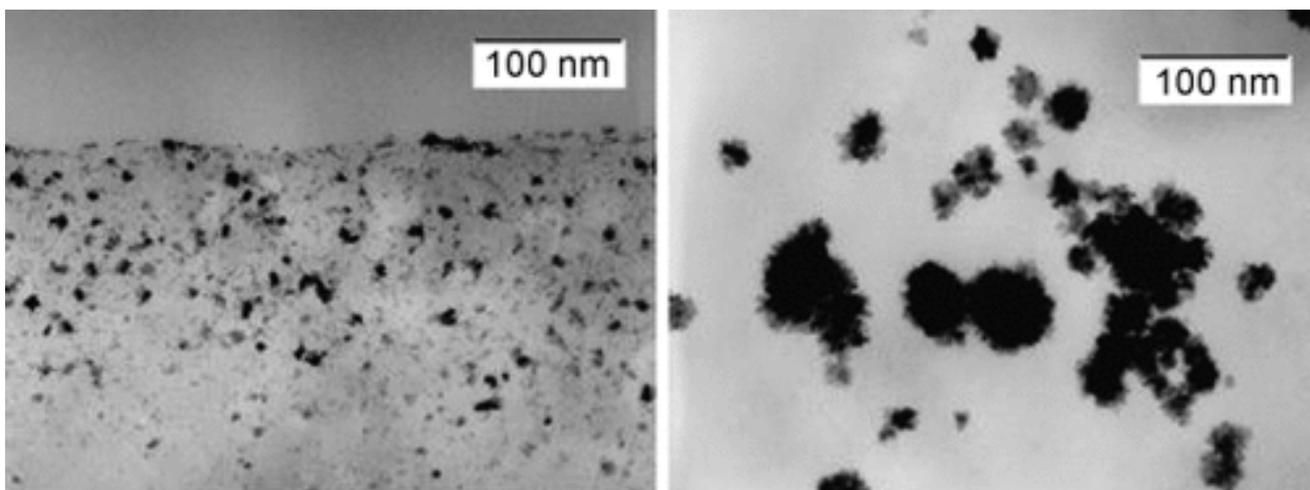


Рисунок 4. ПЭМ-изображения катализатора Pd/C до реакции Хека между бромбензолом и стиролом (слева) и после реакции (справа). Изображения имеют одинаковый масштаб [91].

Было продемонстрировано, что после реакции средний размер наночастиц палладия увеличивается от 2,4 до 23 нм (на один порядок), и те же самые кристаллиты агломерируются в более крупные частицы. Кроме того, осаждение Pd происходит только на наружной поверхности углеродных частиц, это отрицательно сказывается на эффективности катализа. Показанный здесь пример демонстрирует явление «бумеранг-эффекта» [92, 93, 94], при котором происходит вымывание активной формы катализатора в реакционную среду, а по окончании реакции катализатор, чаще всего в форме наночастиц, возвращается на подложку, замыкая цикл.

Этот пример показывает также, что, будучи по своей природе процессом растворения, личинг обычно представляет собой поверхностную (медленную) гетерогенную реакцию, часто ограничивающую общую скорость реакции. Следовательно, как подчеркивает Басато [89], можно почти всегда ожидать сильное влияние структуры носителя на образование активных частиц Pd.

В этом разделе рассмотрена часть работ с гетерогенным предшественником катализатора, поскольку полный обзор таких работ выходит за рамки объема литературного обзора диссертации. Выбраны наиболее показательные работы для понимания действия нанесенных катализаторов в реакциях кросс-сочетания.

1.4 Личинг как общее явление для нанесенных катализаторов в жидкофазных реакциях

Идея возникновения личинга обсуждалась еще Мизороки в начале семидесятых годов (образование растворимых металлических частиц из палладиевой черни и т. д.), сразу после того, как были опубликованы первые примеры реакций, катализируемых палладием [28, 95]. Суть этого сложного явления можно объяснить образованием мелких фрагментов (отдельных атомов и/или кластеров) из наночастиц палладия и их переходом в жидкую фазу в процессе растворения. Следовательно, некоторое количество катализатора, загруженного как гетерогенный, в ходе прохождения реакции может стать гомогенным. Отсюда возникает странный вопрос: что является настоящим катализатором? Наличие личинга можно определить путем измерения концентрации металла в растворе, однако, это справедливо только для необратимого вымывания палладия в раствор, что не является общим случаем.

Личинг можно разделить на четыре основных типа в зависимости от характера происходящего процесса (схема 2). Первый тип (схема 2А) – это, так называемый, «локальный личинг» [27]. В ходе реакции один атом может отделиться от поверхности наночастицы, но он не покидает приповерхностную область. Этот тип личинга может происходить путем сольватации, связывания с лигандом или окислительного присоединения. Затем каталитический цикл, вероятно, протекает в этой локальной области, и, что наиболее интересно, после завершения каталитического цикла отделившийся атом возвращается не только к той же самой частице, но и к тому же месту. В качестве доказательства локального вымывания можно предположить следующие два основных фактора: (1) сохранение морфологии (размер и форма наночастиц) гетерогенного катализатора и (2) очень низкое содержание растворенного металла в фазе раствора. Хотя в некоторых случаях предлагается локальный личинг, его участие в каталитическом процессе очень трудно доказать с использованием имеющихся в настоящее время экспериментальных методик.

Второй тип (схема 2Б) представляет собой типичный процесс личинга происходит следующим образом: растворимые монометаллические частицы отделяются

от наночастиц на определенное расстояние и могут рассматриваться отдельными действующими единицами в каталитической системе. Морфология наночастиц при этом должна заметно измениться, поскольку растворенные атомы вряд ли вернуться на свои первоначальные места. Реакция все еще может протекать на поверхности, но вклад гомогенной реакции может значительно возрасти. Высокая концентрация частиц металла в растворе может служить доказательством личинга. В результате переосаждений можно наблюдать такие процессы, как, например, созревание по Оствальду. В этом случае повышается кристалличность наночастиц, которые можно обнаружить после реакции.

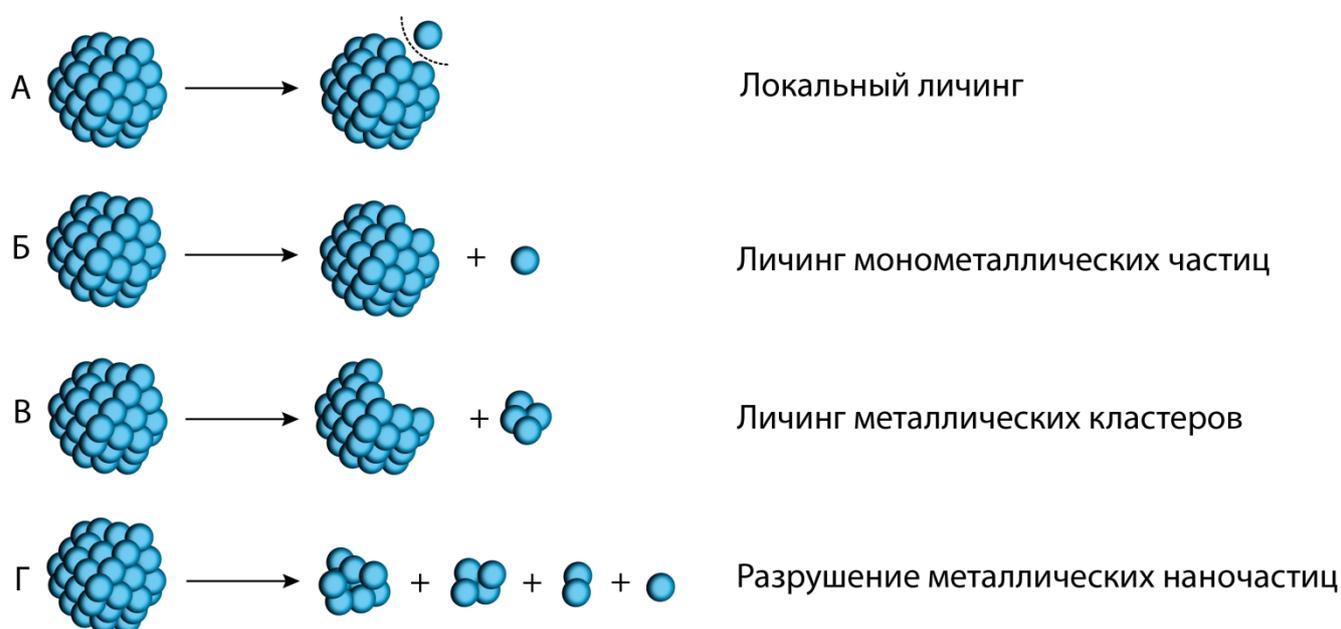


Схема 2. Различные типы личинга, имеющие место в реакционной системе.

Другой тип личинга заключается в растворении небольших кластеров (схема 2В). Кластеры различного состава обладают уникальными свойствами, в том числе высокой каталитической активностью, но с точки зрения вышеупомянутого процесса можно рассмотреть еще одну особенность. Когда кластер удаляется из наночастицы, оставшаяся частица может приобретать совершенно новые электронные свойства, что приводит к изменению ее каталитической активности. Изучение методом молекулярной динамики QM/MM, проведенное Александровым и его сотрудниками, показало большой вклад в энергии при сольватации кла-

стеров палладия, вызванной сильной поляризацией [96]. Это взаимодействие с растворителем приводило к накоплению ионов, стабилизирующих кластеры Pd₆ и Pd₁₉, но не отдельные атомы палладия [96].

Четвертый тип личинга (схема 2Г) - это не отделение небольшой части от наночастицы, а фактически полное разрушение всей частицы. Во время активации наночастиц они подвергаются растворению или «дроблению» различными путями. Эти пути ведут к множеству небольших структур – кластеров или отдельных атомов, которые могут быть легко преобразованы в молекулярные комплексы. Этот тип растворения обычно приводит к очень сложной смеси металлических частиц, способных к различным взаимодействиям.

Личинг является процессом, имеющим ключевое значение для некоторых каталитических реакций, что подтверждается многочисленными примерами, приведенными в недавних исследованиях. Третьяк с коллегами изучили реакцию Сузуки с использованием комплексов палладия PEPPSI-типа (**pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation**, стабилизация и инициирование прекатализатора с улучшенным пиридиновым фрагментом) и выявили вымывание небольших кластеров и отдельных атомов из образованных *in situ* наночастиц палладия [97]. Аналогичная картина наблюдалась позже, когда были исследованы небольшие [98] или объемные [99] N-гетероциклические карбеновые (NHC) лиганды. При использовании в качестве катализатора предварительно иммобилизованный палладий на триазолил-функционализированном полисилоксане, то было обнаружено, что 18% металла перешло в раствор, несмотря на гетерогенную природу системы [100]. Тест горячим фильтрованием выявил высокую каталитическую активность вымытых палладиевых частиц при использовании хлорида палладия на Al₂O₃/CeO₂ с ионными жидкостями (ИЖ) в качестве добавки. [101]. При исследовании реакции Хека как с гомогенными, так и с гетерогенными прекатализаторами были получены более высокие выходы в присутствии ионной жидкости, но повторное использование катализаторов не дало результатов из-за того, что палладий перешел с подложки в раствор [102].

Интересные примеры наночастиц как резервуара каталитически активных частиц были предложены Белецкой и сотрудниками в их работах о бесфосфиновых реакциях Хека [103] и Сузуки [104]. Часть прекатализатора, разлагающегося в условиях реакции, образовала наночастицы палладия. Эти наночастицы, таким образом, служили источником Pd для каталитического цикла, и основная роль прекатализатора сводилась к тому, чтобы служить сырьем для образования наночастиц. Скорость высвобождения Pd в этом механизме может отличаться в зависимости от прекатализаторов. Также эту скорость можно регулировать путем подбора условий реакции.

Интересное исследование каталитических свойств кластеров палладия в реакциях Хека, Соногаширы, Стилле и Сузуки было проведено Корма с коллегами. Кластеры палладия, состоящие только из трех и четырех атомов, вымытые из наночастиц в N-метил-2-пирролидоне показали высокую каталитическую активность [105]. Сформированные кластеры могли не только храниться в водном растворе, но также еще и могли многократно использоваться. В некоторых случаях были получены беспрецедентно высокие выходы и TOF для различных галогенидных производных при проведении реакции в отсутствие лигандов.

Нужно подчеркнуть также универсальный характер явления личинга с точки зрения природы металла. Образование кластеров золота наблюдалось в растворе при гидратации сложного эфира образованных *in situ* алкинов. Было обнаружено, что более мелкие кластеры из 3–5 атомов получают из более крупных (5–13 атомов), и эти более мелкие кластеры и участвуют активно в реакции [106]. Исследование катализируемого медью нуклеофильного замещения арил- и винилйодидах выявило исключительную активность свободных субнанометровых кластеров меди в сополимере этиленвинилового спирта. Частицы с 2-7 атомами катализировали кросс-сочетание йодопроизводных с нуклеофильными атомами азота, углерода, кислорода, серы и фосфора в безлигандных условиях с более высокой эффективностью, чем комплекс Cu-диамин [107].

1.5 Как способы получения нанесенных палладиевых катализаторов влияют на динамическую природу системы

Катализаторы могут иметь самую различную природу, что позволяет приспособить их к требованиям, обусловленным условиями реакций, сырьем и продуктами. В каждом случае требуется высокая активность и селективность катализатора в отношении желаемых продуктов. Кроме того, стабильность катализатора очень важна, и такие процессы, как необратимый рост частиц или отравление активных центров, должны быть сведены к минимуму [108].

Поскольку методов получения нанесенных катализаторов крайне много, и они зависят от типа осаждаемого материала, типа подложки и конечной цели, то обобщение всех способов получения выходит за рамки данного обзора. Ограничимся общими способами получения гетерогенных катализаторов. Можно выделить следующие основные способы нанесения металла на подложку для дальнейшего использования полученного материала в роли катализатора.

1. *Осаждение.* Осаждение металла из раствора предшественника может быть вызвано изменением условий, таких как температура, pH или испарение жидкости, и долгое время использовалось для производства нанесенных катализаторов. Контролируемое осаждение из раствора предшественника описывается теорией зарождения и роста кристаллов. Начальный этап зарождения небольших кристаллитов с последующим ростом без образования новых ядер может привести к образованию небольших, но довольно монодисперсных частиц [109].

2. *Пропитка.* Метод пропитки заключается в смачивании подложки раствором, содержащим предшественник металла (обычно раствор соли). Распространенным методом химической пропитки является так называемая влажная пропитка. В этом способе предшественник наночастиц металла, который обычно представляет собой соль (например, нитрат или хлорид металла), растворяют в минимальном количестве растворителя. Полученный раствор соли металла затем добавляют к пористой подложке, заполняя ее поры, так чтобы образовалась густая паста. Затем растворитель удаляют, а полученное твердое вещество сушат в печи, а затем прокаливают и восстанавливают (при необходимости) [110, 111, 112].

3. *Микроэмульсионный метод.* Микроэмульсии могут быть описаны как однородные, похожие на истинные растворы смеси масел и/или поверхностно-активных соединений (часто на основе спиртов или аминов) [113]. Было подтверждено, что образование обратных мицелл является эффективным и экологически чистым («зеленым») способом получения наночастиц металлов. Твердый носитель пропитывают микроэмульсионным раствором, содержащей растворенный предшественник соли металла [114, 115, 116] подобно вышеописанной химической пропитке. Металлические наночастицы, полученные с использованием этой методики, имеют более контролируемое, узкое распределение частиц по размерам по сравнению с полученными с помощью обычных методов пропитки и осаждения [115, 116].

4. *Химическое осаждение из газовой фазы (CVD).* Химическое осаждение из газовой фазы является еще одним перспективным способом получения металлических наночастиц на подложке. Метод считается высокопродуктивным способом получения высокодисперсных металлических катализаторов хорошим контролем и высокой воспроизводимостью [117]. Эта процедура включает испарение металлов и рост металлических наночастиц в глубоком вакууме в присутствии большого избытка стабилизирующих органических растворителей (например, ароматических углеводородов, алкенов и тетрагидрофурана) и/или восстановителей (например, водорода) [118, 119]. Наночастицы металлов в этом случае имеют относительно узкое распределение частиц по размерам (2–8 нм). Утверждается, что химическое осаждение из газовой фазы позволяет получать металлические наночастицы на широком спектре органических и неорганических носителей в очень мягких условиях (<50 °C) [119], что позволяет избежать образования крупных агрегированных частиц. Тем не менее, метод часто ограничен давлением паров предшественника и кинетикой массопереноса.

5. *Электрохимическое восстановление.* Электрохимическое осаждение наночастиц металлов, хотя и не широко распространено, также в основном применяется для углеродных подложек [120]. Например, электроосаждение наночастиц платины в потенциостатических условиях происходит из кислых водных растворов

H_2PtCl_6 . Использование стабилизаторов (например, солей тетраалкиламмония) необходимо для предотвращения осаждения частиц на поверхности катода [114].

Одним из наиболее простых и быстрых способов получения нанесенного палладия на подложку, в частности, углеродный материал, является метод разложения комплекса $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (dba = дибензилиденацетон), формула которого приведена на Рисунке 5 [121, 122, 123].

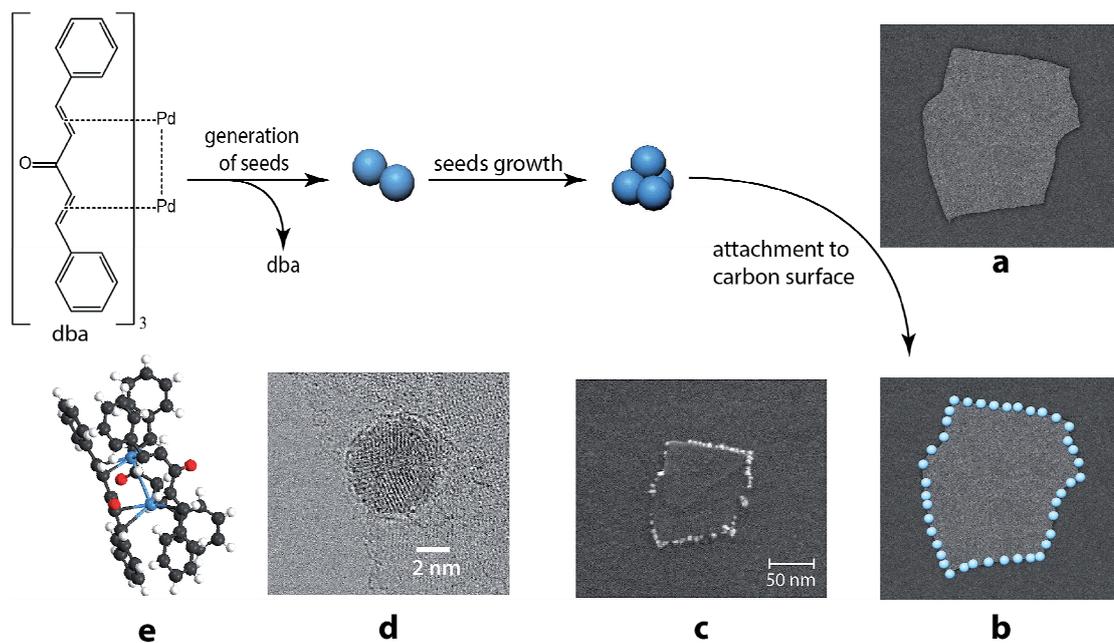


Рисунок 5. Схематичная структура комплекса Pd_2dba_3 и кристалла (e); изображения листа графита (a), наночастиц, образованных разложением комплекса (d) и наночастиц, прикрепленных к краям листа (c, b) [121].

Pd_2dba_3 – это комплекс Pd^0 , способный растворяться в хлороформе и дихлорметане. Большое преимущество этого комплекса по сравнению с большинством других палладиевых соединений в том, что Pd_2dba_3 устойчив на воздухе. Весь процесс от смешения реагентов до получения готового катализатора занимает не более 5-ти минут. Как сообщается в работе [122], для приготовления катализатора с нанесенными палладиевыми наночастицами размером 2-6 нм готовится раствор Pd_2dba_3 в хлороформе требуемой концентрации, который затем смешивается с материалом, выступающим в роли подложки. При повышении температуры происходит разрушение комплекса с образованием палладиевых наночастиц. Нагрев

раствора до 70-80 °С в течение 3-4-х минут приводит к полному разрушению комплекса, что контролируется визуально – раствор меняет цвет с темно-бордового до светло-желтого. Наночастицы металла осаждаются на подложку и прочно на ней фиксируются. Затем раствор фильтруется, осадок промывается и сушится, после чего катализатор готов к работе.

Способов получения нанесенных катализаторов очень много, однако, в реакциях кросс-сочетания эти системы ведут себя схожим образом [11, 84]. Всегда присутствует вымывание и переосаждение металла на подложку. Можно заключить, что определенного влияния способа получения Pd/C на динамические трансформации нет. С другой стороны, можно проварьировать тип подложки, на которую наносится металл. Допирование углерода гетероатомами и использование такого материала в роли подложки для катализатора может каким-то образом повлиять на явление вымывания катализатора.

1.6 Применение допированных углеродных материалов в роли подложек для нанесенных катализаторов

Тип подложки для нанесенного металла оказывает существенное влияние на электронное состояние этого металла (Рисунок 6). Поэтому в последнее время идет рост числа работ по синтезу модифицированных подложек и изучению влияния этой функционализации на активность нанесенного металла в той или иной реакции. В частности, множество обзоров последнего времени посвящено способам получения и способам применения допированных углеродных материалов [124, 125, 126, 127].

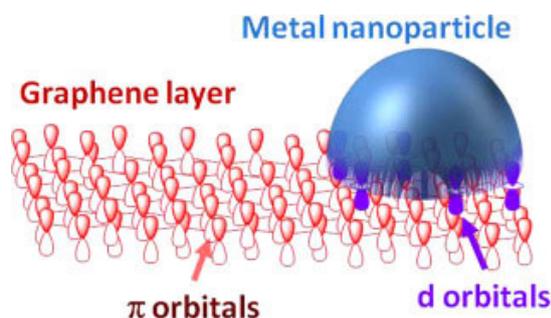


Рисунок 6. Взаимодействие подложки с металлической наночастицей [128].

Одним из допирующих элементов может выступать фосфор. В области допированного sp^2 -углерода до настоящего времени примеры использования фосфора в качестве допирующего элемента относительно редки. Квантово-химические расчеты предсказывают влияние допирования фосфором на ширину запрещенной зоны графена с более выраженным эффектом, чем влияние, например, серы. В то время как включение фосфора должно быть энергетически более выгодным [129, 130]. Кроме того, расчеты показали, что допирование фосфором должно улучшить электронодонорные свойства углеродного материала, что в конечном итоге сопровождается повышенной каталитической активностью в таких материалах, как топливные элементы [131].

Допирующий фосфор может образовывать пирамидальную конфигурацию вместе с тремя атомами углерода [132]. В этой конфигурации фосфор выходит из плоскости графена, а длина связи P–C (1,33 Å) увеличивается на 24,6% по сравнению с длиной связи C–C первичного графена (Рисунок 7) [132]. Сообщается [133] о синтезе высокостабильного P-допированного графена, который представлял собой проводник n-типа. Недавние исследования предлагают различные методы замещения атома фосфора в графене, такие как химическое осаждение из газовой фазы, методы с использованием индуктивно-связанной плазмы или микроволновой плазмы [134, 135].

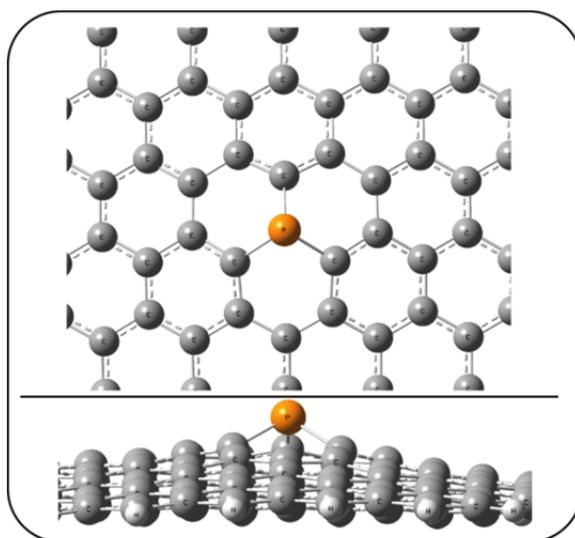


Рисунок 7. Схематичное изображение фосфор-допированного графена. Фосфор не входит в плоскость графена, а возвышается над ней.

В работе [136] представили синтетический подход с использованием фосфора для функционализации поверхности углерода. Авторы использовали углеродные ткани, намереваясь повысить их устойчивость к окислению, применяя соответственно фосфорилхлорид или метилфосфовую кислоту в качестве активирующих агентов. После обработок образцы содержали до 6,7 масс.% фосфора, что дало значительно повышенную устойчивость к окислению. Этот, синтетический подход с использованием своего рода активирующего агента скорее способствует образованию поверхностных функциональных групп, а не прямому включению атомов фосфора в углеродистую структуру материалов. Более поздние подходы позволили разработать различные пути синтеза углеродных материалов, допированных фосфором, которые оказались очень многообещающими кандидатами на применение в качестве катализаторов в реакции восстановления кислорода (ORR, oxygen reduction reaction). Было сообщено о допированном фосфором графите, способном катализировать электрохимическое восстановление кислорода в щелочной среде. Синтез проводили из толуола, содержащего 2,5 масс.% трифенилфосфина, который подвергался пиролизу в трубчатой печи, приводящему к образованию графитовых хлопьев. Содержание фосфора в полученном материале определяли с помощью рентгеновского микроанализа (ЭДС) и РФЭС. Кроме того, РФЭС позволил доказать включение атомов фосфора в графитовые листы в виде P-O [137]. Материал был успешно испытан в качестве катализатора в реакции восстановления кислорода.

В качестве предшественника фосфора использовались и ионные жидкости, такие как гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, для получения отожженного P-допированного графена [198]. В процессе термического отжига происходило образование различных ковалентно связанных тетраэдрических структур, таких как C_2PO_2 , C_3PO и CPO_3 , что привело к перераспределению заряда в допированном графене. Синтез фосфор-допированного графена описан в [138], где проводился пиролиз природного альгината и дигидрофосфата в атмосфере кислорода при температуре 900 °С. Полученный графен, легированный фосфором, имел связи P-C и P-O. Следует отметить, что допирование привело к возникновению маг-

нитного момента, который авторы объяснили появлением неспаренных электронов.

На сегодняшний день практически все материалы вида М/РС, где М – металл, а РС – фосфор-допированная углеродная подложка имеют преимущественно электрохимическое приложение. Допированный графен в основном применяется в топливных элементах [139], литий-ионных батареях [140] и суперконденсаторах (ионисторах) [141] в качестве электрода. Авторы [142] продемонстрировали, что допированный фосфором углерод обеспечивает лучшую производительность, чем платина в качестве материала для солнечных батарей на уровне 8,46%, что выше, чем у платины (6,01%).

В противоположность фосфор-допированному углероду способы получения азот-допированного углерода менее энергозатратны, а его применение более широко. Наиболее распространенными способами получения являются:

1. Дуговой разряд через смесь пиридина с водородом [143].
2. Химическое осаждение из газовой фазы. В роли подложки используется медь, а источником углерода и азота являются метан и газообразный азот [144].
3. Плазменная обработка. N-допированный углерод получают обработкой графена в плазме азота [145].
4. Пиролиз оксида графена с мочевиной или другим источником азота [146].
5. Сополимеризация или полимеризация. Полимеризация меламина в чистом виде или с каким-либо реагирующим с ним веществом [147].

Встроенный азот не искажает геометрии графенового листа, в отличие от встроенного фосфора и устойчив к окислению. Также различают три типа встроенного азота: графитовый азот (атом азота соединен с тремя углеродами), пиридиновый азот (атом азота соединен с двумя атомами углерода, входящими в шестичленный цикл, вносит один р электрон в систему) и пиррольный азот (атом азота соединен с двумя атомами углерода, входящими в пятичленный цикл, вносит два р электрона в систему) (Рисунок 8) [148].

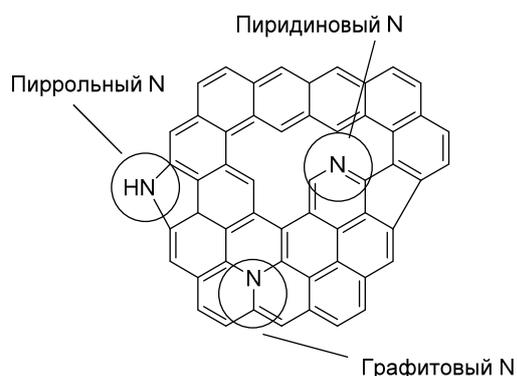


Рисунок 8. Типы атомов азота в азот-допированном углероде.

Азот-допированные углеродные материалы лучше изучены и применяются более широко, чем фосфор-допированные. Так, они нашли применение в суперконденсаторах [149], литий-ионных аккумуляторах [150], полевых транзисторах [151], электрохимии [152]. Также этот материал нашел применение в качестве носителя металлов для использования в электрохимическом катализе [153]. Отдельного внимания заслуживает работа [154], показывающая возможность получения катализатора для реакции кросс-сочетания Сузуки, состоящего из нитрида углерода и единичных атомов палладия на его поверхности (Рисунок 9).

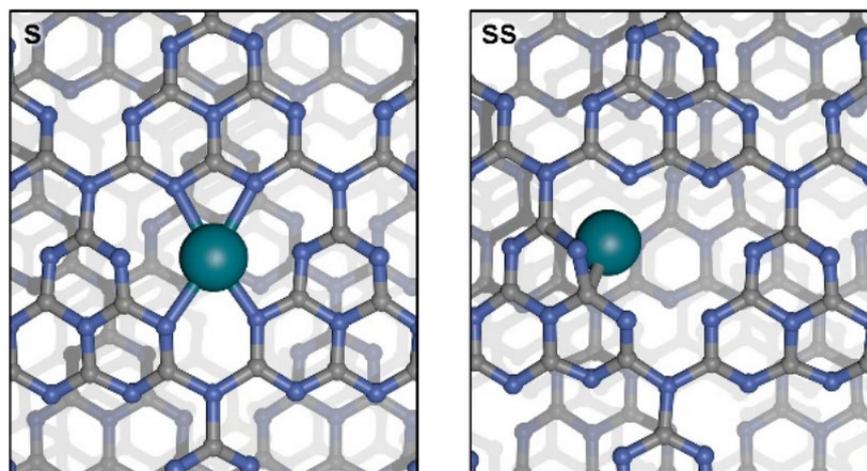


Рисунок 9. Схематичные изображения отдельных атомов палладия на нитриде углерода [154].

Палладий наносили путем пропитки подложки водным раствором $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и последующей микроволновой обработкой. Содержание палла-

дия составляло около 0,7 масс.%. Частота оборота катализатора (TOF) достигала 549 час^{-1} .

Таким образом, азот-допированные углеродные материалы ввиду менее энергозатратных способов получения и устойчивости азота к окислению нашли широкое применение в самых разных областях. Одним из таких передовых применений является катализ одиночными атомами. Фосфор-допированный материал более сложный в приготовлении ввиду слабой устойчивости фосфора к окислению энерго- и времязатратности синтеза. По этой причине этот вид углеродного материала имеет меньше областей применения. Кроме электрохимического приложения только сейчас эти материалы начинают применяться в катализе. Исследования, как допированных, так и недопированных подложек для одиночных атомов металлов в роли катализатора все больше привлекают ученых и находятся на передовой позиции в изучении явления катализа.

1.7 Способы получения и исследования катализаторов с единичными атомами и субнанометровыми кластерами металла

В опубликованных исследованиях, посвященных изучению металлических катализаторов, удалось установить корреляции между структурой и реакционной способностью такими методами как просвечивающая электронная микроскопия и хемосорбция газов. Была обнаружена различная относительная активность, проявляемая атомами металла, расположенными на краях частиц, углах и гранях во время разных каталитических реакций. Реакции на металлических катализаторах были классифицированы как реакции, или чувствительные к структуре, или не чувствительные к структуре [155]. В результате этих исследований стало возможным рационализировать представления о влиянии размера наночастиц металла на носителе на их каталитическую активность [156].

Очевидно, что разрешение доступных до недавнего времени микроскопов не позволяло визуализировать частицы металла с размером меньше 1 нм. Тем не менее, уже тогда можно было сделать вывод, что электронные свойства металлических частиц должны сильно изменяться при уменьшении размера частицы ниже 1

нм (Рисунок 10). Таким образом, можно было ожидать, что субнанометровые металлические частицы будут по-разному взаимодействовать с реагентами, демонстрируя отличную реакционную способность по сравнению с более крупными наночастицами [157, 158].

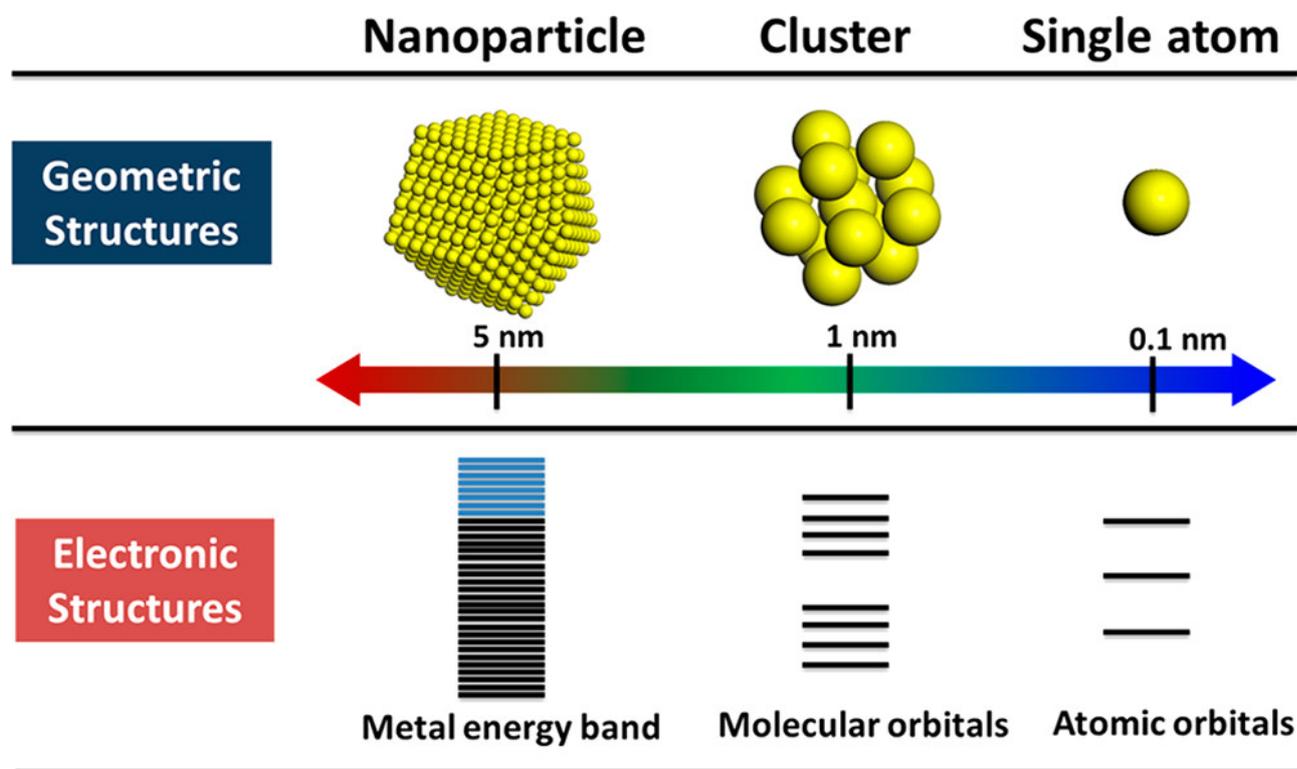


Рисунок 10. Влияние размера металлических частиц на их электронную структуру [158].

Сегодня с помощью электронной микроскопии с коррекцией aberrаций можно увидеть отдельные атомы металлов и субнанометровые кластеры металлов, образованные несколькими атомами [159, 160].

Кроме того, новые методы синтеза материалов позволяют получать металлические объекты с очень узким распределением по размерам. Частицы, полученные этими методами, теперь могут быть не только визуализированы с помощью электронной микроскопии, но также могут быть изучены с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) по характеру координационной насыщенности этих металлических частиц в условиях реакции [161].

Одной из наиболее распространенных и простых методик изучения субнанометровых структур является метод сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в режиме темного поля (ADF-STEM – annular dark-field scanning transmission electron microscopy) с коррекцией aberrаций. Этот метод позволяет формировать изображения путем сбора рассеянных электронов с помощью кольцевого детектора темного поля [162]. Одной из вариаций метода является детектирование электронов, рассеянных под большими углами (Рисунок 11).

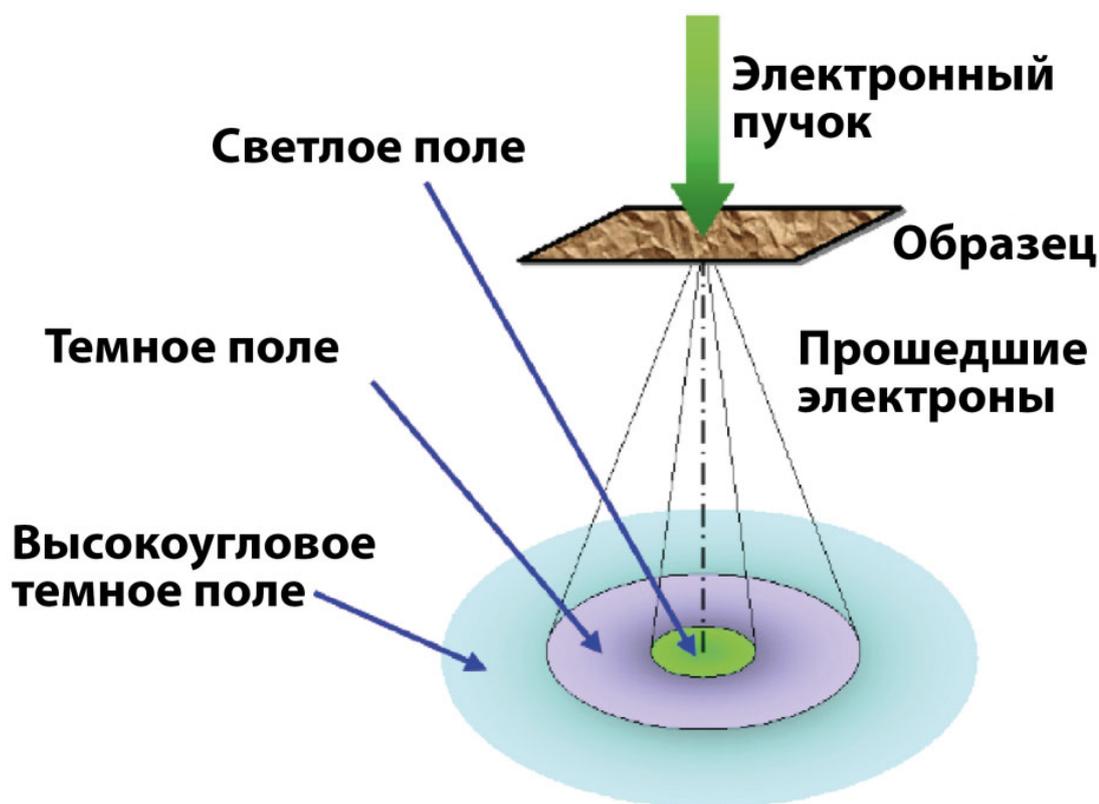


Рисунок 11. Траектория прошедших (светлое поле) и рассеянных образцом (темное поле) электронов в микроскопе.

Визуализация в темном поле под высоким углом (HAADF) – это метод STEM, который при помощи кольцевого детектора создает изображение в темном поле, образованное некогерентно рассеянными электронами. Этот метод очень чувствителен к изменениям зарядового числа атомов в образце (Z-контрастные изображения) [163]. Для элементов с более высоким атомным номером больше электро-

нов рассеивается под большими углами из-за больших электростатических взаимодействий между ядром и электронным пучком. Из-за этого детектор HAADF регистрирует более интенсивный сигнал от атомов с более высоким Z , в результате чего они выглядят ярче на итоговом изображении. Как видно из Рисунка 12 сравнения изображений, полученных с одного и того же участка, в режимах темного (Рисунок 12а) и светлого (Рисунок 12б) поля [164], во втором случае крайне сложно выделить атомы палладия на углеродной подложке. В светлом поле атомы недостаточно контрастны с подложкой, вследствие чего можно «потерять» значительное количество информации от образца. Однако, переход в режим темного поля приводит к созданию Z -контраста, позволяющего показать атомы более тяжелого элемента (палладия) в виде белых точек, очень сильно контрастирующих на фоне более темной углеродной подложки. Именно режим темного поля электронного микроскопа наиболее часто применяется для визуализации объектов с атомарной точностью.

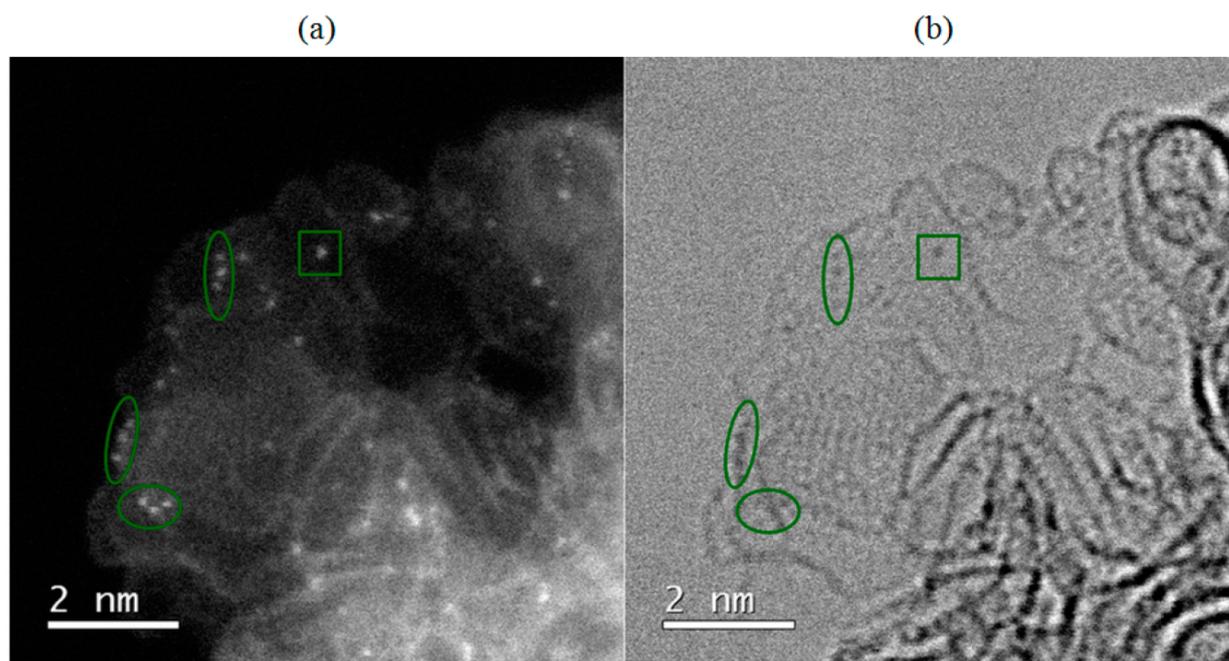


Рисунок 12. Изображения катализатора Pd/C, полученные в режиме темного (а) и светлого (б) поля с атомарным разрешением [164].

Замечено, что во многих каталитических реакциях можно наблюдать период индукции реакции. Это означает, что «настоящий» катализатор не является тем,

который изначально добавлен в систему. *In situ* превращение металлических катализаторов часто происходит во время жидкофазных органических реакций как следствие взаимодействия между металлическими частицами, субстратами и растворителем в жидкой фазе. Для некоторых катализируемых металлом реакций металлические кластеры могут быть образованы *in situ* из предшественников (солей металлов, комплексов переходных металлов или наночастиц металлов), и эти металлические кластеры будут работать в качестве «настоящих» каталитических центров.

Как написано ранее, для классической реакции С-С кросс-сочетания каталитические реакции могут инициироваться практически любым источником Pd (соли Pd, комплексы Pd, наночастицы, коллоиды Pd и т.д.) [56, 165, 166]. Субнанометровые палладиевые частицы вымываются из наночастиц, что приводит к образованию палладиевых кластеров, которые могут катализировать реакцию [167]. С другой стороны, было также обнаружено, что одноядерные соли палладия агрегируют в кластеры палладия в ходе этих реакций [14, 34]. Эти работы предполагают, что реальные каталитически активные частицы могут образовываться *in situ* во время реакции из разных источников Pd. Однако мало что известно о природе образовавшихся *in situ* активных палладиевых частиц, включая их размеры и пути их трансформации.

Недавно было показано, что стабилизированные водой кластеры Pd₃ и Pd₄ являются эффективными катализаторами для реакции С-С кросс-сочетания [105]. Некоторые молекулы, такие как вода или амины, могут способствовать образованию и стабилизации кластеров палладия из наночастиц. Эти субнанометровые кластеры палладия показывают очень высокие значения TOF и TON для различных реакций С-С кросс-сочетания. Когда в реакционную систему добавляют некоторые фосфиновые лиганды (такие как биарилфосфины), то эти лиганды могут координировать отдельные атомы палладия. Полученные палладиевые комплексы очень активны и могут активировать арилхлориды, которые значительно менее реакционноспособны, чем другие арилгалогениды [168]. Таким образом, предполагается, что состояние палладиевых частиц в условиях реакции С-С

кросс-сочетания зависит от координационного окружения, но природа образующихся частиц все еще не ясна.

Поскольку было указано, что кластеры Pd могут играть важную роль в жидкофазном катализе, Фу с коллегами подготовили четко идентифицированные и высокостабильные кластеры $[\text{Pd}_3\text{Cl}(\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)_3]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (называемые кластерами Pd₃Cl), и эти кластеры Pd₃Cl показали высокую активность в реакциях С-С кросс-сочетания [169], в то время как индукционный период не наблюдался, что согласуется с предыдущими работами группы Корма [105].

Но самые передовые работы в области нанесенных катализаторов связаны с одиночными атомами металла на гетерогенной подложке. В 2011 году команда китайских ученых во главе с Тао Чжан опубликовали статью о синтезе катализатора, состоящего из изолированных одиночных атомов платины, закрепленных на поверхности нанокристаллитов оксида железа [170]. Материал был использован для окисления СО с образованием диоксида углерода при комнатной температуре. Катализатор оказался в два раза активнее, чем современные катализаторы из наночастиц золота на Fe₃O₄, которые известны своей высокой активностью в реакции окисления СО в обычных условиях окружающей среды (такие катализаторы используются в противогазах и защищают пожарных от смертельного отравления угарным газом, удаляя СО) [171].

Катализаторы с одиночными атомами (single atom catalyst, SAC) широко используются в различных реакциях гидрирования и демонстрируют впечатляющие каталитические свойства. Например, в работе [172] сообщили, что одиночные атомы платины, закрепленные на нанокристаллитах FeO_x, были очень активными, хемоселективными и способными к повторному использованию в гидрировании различных замещенных нитроаренов. В случае гидрирования 3-нитростирола катализатор может давать TOF ~ 1500 ч⁻¹, что в 20 раз выше оптимальных результатов, приводимых в литературе, а селективность по 3-аминостиролу близка к 99%. Здесь исследователи связывают эти характеристики с сильными взаимодействиями между металлом и носителем, которые могут значительно увеличить степень переноса электронов от атомов платины к FeO_x и наличие положительно за-

ряженных Pt-центров, отсутствие металлических связей Pt–Pt и, соответственно, восстановленные поверхности оксидов металлов, которые способствуют предпочтительной адсорбции нитрогрупп, что приводит к значительному улучшению селективности. Лу с коллегами [173] также сообщили, что отдельные атомы Pd, нанесенные на графен методом осаждения тонких пленок, демонстрируют высокие характеристики при селективном гидрировании 1,3-бутадиена, в котором продемонстрирована близкая к 100% селективность по бутену при конверсии 95% в мягких условиях (50 °C). Объясняют эти характеристики изменениями в режиме адсорбции 1,3-бутадиена и усилением стерического воздействия на изолированные атомы Pd (только одна молекула координируется только по одной двойной связи). Авторы [174] также синтезировали палладиевый SAC путем закрепления атомов Pd в мезопористых полимерно-графитовых полостях нитрида углерода и сообщили, что этот катализатор продемонстрировал более высокую активность и селективность в отношении гидрирования алкинов и нитроаренов в проточном реакторе по сравнению с нанесенными наночастицами Pd. Расчеты методом ТФП показали, что высокая каталитическая активность и селективность могут быть объяснены быстрой активацией водорода и адсорбцией углеводородов центрами Pd.

Очень актуальным и быстроразвивающимся направлением в катализе одиночными атомами является реакция образования C–C связи. Одной из разновидностей таких катализаторов является одноатомные сплавы. Термин предложен Сайксом в работе [175]. Одноатомные сплавы представляют собой специальные SAC, в которых атом активного металла (например, Pd) полностью отделен от окружения менее активными атомами металла (например, Cu). Эта конфигурация обеспечивает легкую диссоциацию субстратов на активных единичных атомах металла и одновременно ослабляет связывание промежуточных соединений из-за менее активных металлов в непосредственной близости, что обеспечивает высокую активность. Чжан с коллегами синтезировали катализатор на основе одноатомного сплава Au-Pd на ионообменной смоле с высокой каталитической активностью и селективностью в реакции Ульмана с арилхлоридами [176]. Как CO-DRIFTS (ин-

фрактальная спектроскопия с Фурье-преобразованием с диффузным отражением адсорбированного СО), так и данные EXAFS подтвердили образование структуры одноатомного сплава в случае соотношения $Au/Pd \geq 6$, причем атомы Pd изолированы атомами Au. В реакции Ульмана с хлорбензолом наблюдалось экспоненциальное увеличение TON (нормированное по массе Pd) с уменьшением концентрации Pd. Эта интересная тенденция может быть объяснена предположением, что с увеличением отношения Au/Pd отдельные атомы Pd в основном располагаются на краях и в угловых положениях наночастиц Au. Эти атомы палладия должны быть более активными, из-за более выраженной координационной ненасыщенности [177]. Кроме того, катализатор продемонстрировал стойкость и был способен участвовать несколько раз в реакции Ульмана с арилхлоридами, бромидами и йодидами и мог быть повторно использован восемь раз без потери активности. Эксперименты с горячей фильтрацией показали гетерогенный механизм реакции. Было высказано предположение, что Au в катализаторах не только играет роль в разделении атомов Pd для образования отдельных атомов, но также способствует диссоциации связи C–Cl и взаимодействию двух арильных групп, открывая, таким образом, новые свойства эффективных легированных SAC для других реакций.

Одноатомные сплавы, несомненно, интересный объект исследования, но огромную значимость представляют SAC, поскольку получить их относительно просто. В последнее десятилетие были предложены различные стратегии для синтеза SAC. Джонс сообщил о стратегии захвата атомов для синтеза SAC [178], заключающейся в смешении диоксида церия с катализатором на основе платины и оксида алюминия. При выдерживании на воздухе при 800 °C платина мигрировала на цериевую подложку в виде одиночных атомов платины. Ху с коллегами разработали стратегию высокотемпературной ударной волны для приготовления КОА [179]. Авторы применяли периодический нагрев до высокой температуры (1500-2000 K) для стабилизации отдельных атомов в течение очень короткого времени (в течение 1 минуты) что было достаточно для завершения процесса. Ударно-волновой метод является легким, сверхбыстрым и универсальным,

подходит для: Pt, Ru и Co; и следующих носителей: углерод, нитрид углерода и TiO_2 . Недавно Хатчингс и соавторы сообщили о простой стратегии синтеза отдельных атомов металлов (Au, Pd, Ru и Pt) с использованием органических растворителей [180]. Они предположили, что пропитка активированного углерода слабополярным растворителем с низкой температурой кипения (ацетоном) с растворенным в нем металлическим предшественником приводит к образованию катализатора с одиночными атомами металла. Кроме того, существует множество методов синтеза, такие как осаждение моноатомного слоя, фотохимический твердофазный синтез, замещение [181, 182, 183, 184].

Интересное и важное сравнительное исследование было приведено в работе [164]. Авторы изучили коммерческие катализаторы Ru/C, Rh/C, Pd/C и Pt/C с помощью просвечивающего электронного микроскопа и во всех этих случаях наблюдали помимо наночастиц также отдельные атомы осажденных металлов (Рисунок 13).

Эти наблюдения ясно показывают, что отдельные атомы присутствуют наряду с наночастицами в коммерческих катализаторах M/C с различными типами металлов (Ru, Rh, Pd, Pt) и различными загрузками металла (до 46 масс.%). Авторы отмечают, что если исследуемые четыре материала M/C можно рассматривать как типичные коммерческие катализаторы, можно предположить, что отдельные атомы могут присутствовать наряду с наночастицами во многих других коммерческих и синтезированных в лаборатории нанесенных катализаторах на подложке.

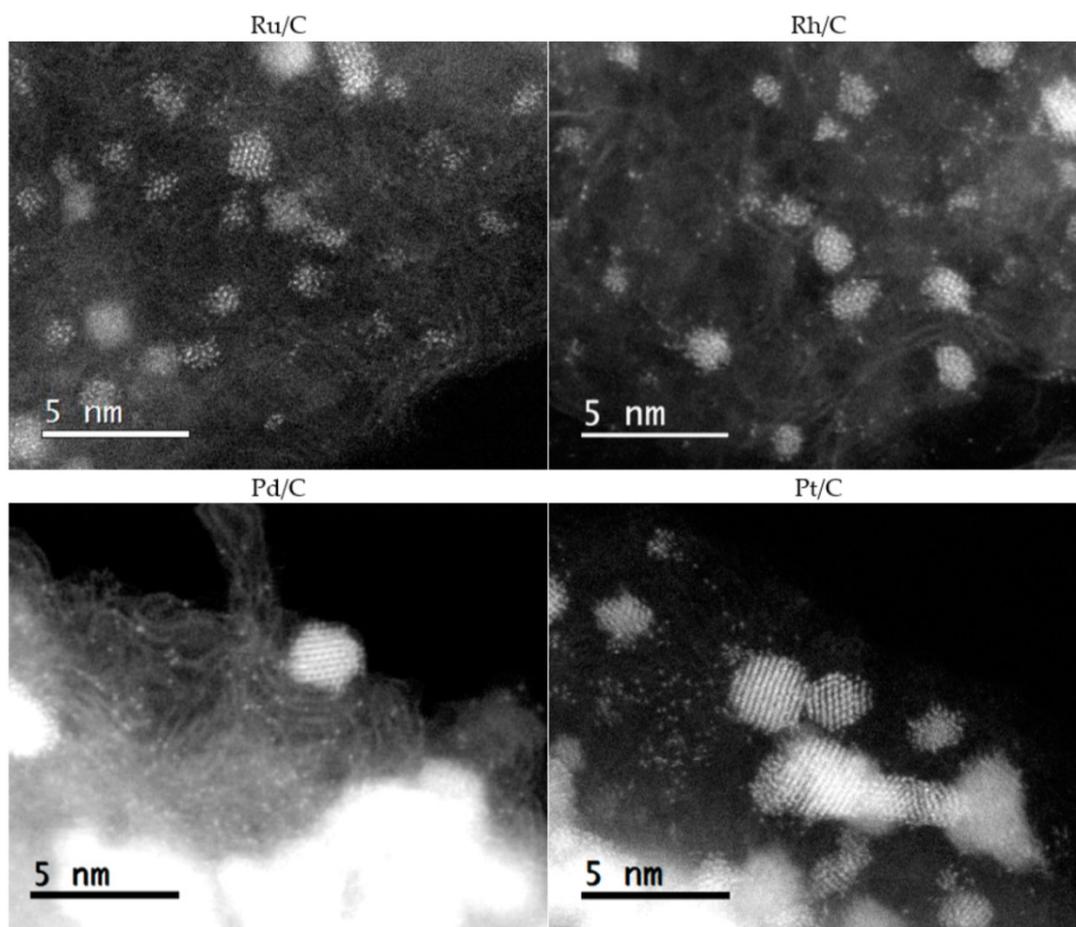


Рисунок 13. Отдельные атомы металлов Ru, Rh, Pd и Pt, обнаруженные в коммерческих образцах катализатора вида M/C помимо наночастиц этих металлов.

Даже когда аналогичные материалы исследуются с помощью микроскопии высокого разрешения, отдельные атомы могут остаться незамеченными, если материалы не исследовались при больших увеличениях или при оптимальных условиях (темное поле с кольцевым детектором вместо светлого поля). Большие частицы углеродного носителя также могут давать интенсивный фоновый сигнал, при котором отдельные атомы могут быть не заметны.

Таким образом, на основе материалов литературного обзора можно сделать следующие выводы. Коктейль катализаторов может наблюдаться как в случае с гомогенным, так и с гетерогенным предшественником катализатора. Более того, нанесенные катализаторы сами представляют собой набор различных металлических частиц на поверхности. Вымывание металла в раствор является главным

фактором в динамике катализатора и приводит к изменению его морфологии. Также, в последнее время, становится актуальной тема использования модифицированных подложек, где ввиду особенности взаимодействия носителя с металлом может варьироваться активность последнего. Недавние исследования показывают наличие не только наночастиц металла в каталитической системе, но и субнанометровых кластеров и даже отдельных атомов. Поэтому изучение каталитических систем методами электронной микроскопии является важной и актуальной задачей. Исследование динамической природы катализатора и анализ активности различных палладиевых частиц позволит создать новые высокоактивные катализаторы. Высокая значимость для практической реализации и фундаментальной науки в области катализа послужили начальной точкой для выполнения настоящей работы.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Синтезы органических соединений и углеродных материалов

2.1.1 Синтез 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксида. Синтез проводили с использованием дифенилацетилена (1) в качестве исходного материала (2,67 г) (Схема 3). При добавлении лития (0,14 г) в диэтиловый эфир с дифенилацетиленом происходила димеризация алкина (2), после чего добавляли дихлорфенилфосфин (1,34 г) для получения 1,2,3,4,5-пентафенилфосфола (3). Раствор выдерживался сутки до окончания реакции, после чего фильтровался от хлорида лития, а эфир упаривался в роторном испарителе. К оставшейся смеси добавляли этанол и 2-х кратный избыток перекиси водорода для получения целевого продукта (4). Реакцию контролировали в соответствии с изменением цвета раствора (от бесцветного до темно-красного, а после добавления дихлорфенилфосфина – зеленого и после окисления – оранжевого) и с помощью масс-спектрометрии. Другой важной задачей был контроль времени синтеза, что позволяло избежать побочной реакции отщепления гидроксида лития (5). Чистый продукт получен с хорошим выходом 60% путем хроматографии на силикагеле с хлороформом в качестве элюента и был охарактеризован ЯМР и масс-спектрометрией.

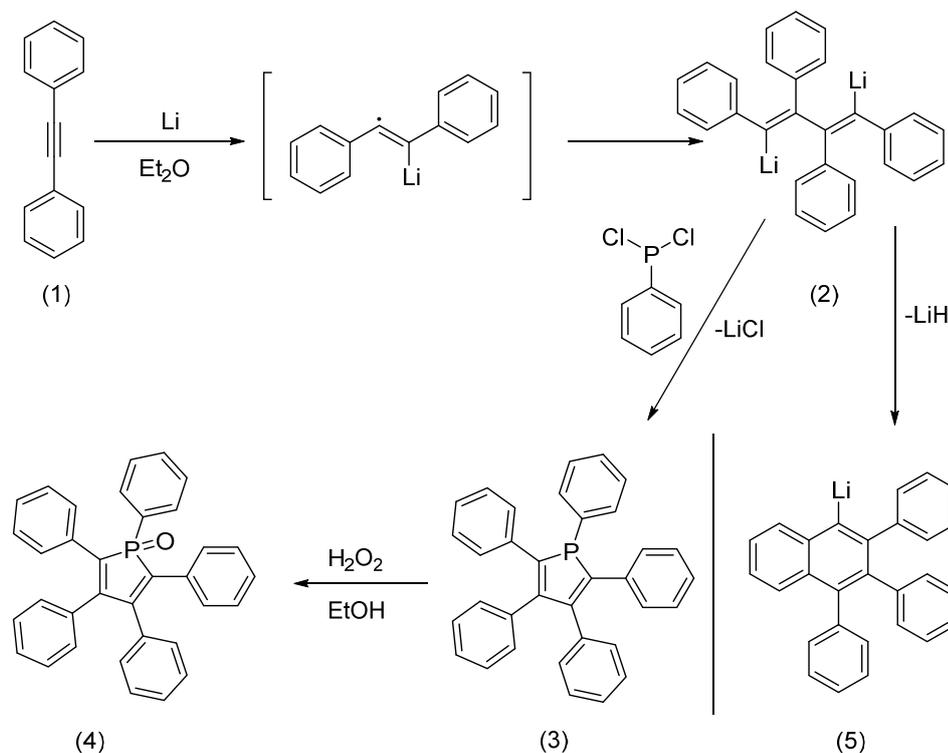


Схема 3. Синтез 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксида.

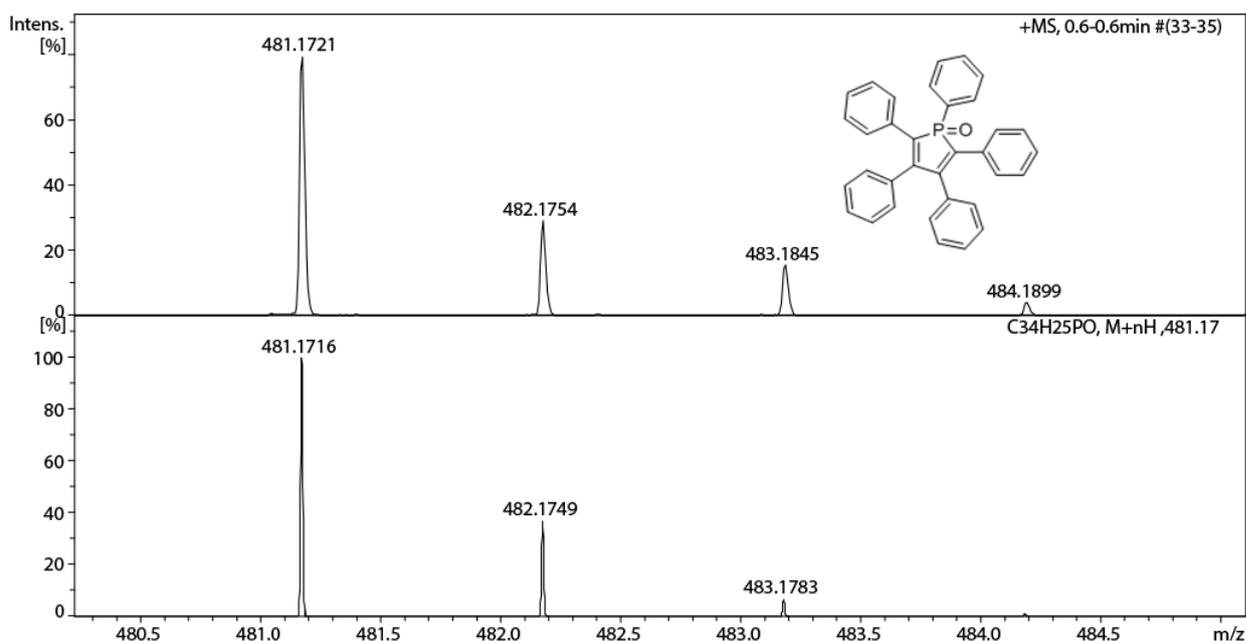


Рисунок 14. ИЭР-МС спектр 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксида. Экспериментальный спектр (вверху) и расчетный (внизу).

2.1.2 Синтез 2,4,6-трифенилфосфорина. Модифицированная методика из [185]. 306 мг (0,773 ммоль, 1 экв.) тетрафторбората 2,4,6-трифенилпирилия и 120 мг (0,967 ммоль, 1.25 экв.) трис-гидроксиметилфосфина смешивали в колбе. В колбу добавляли 5 мл пиридина. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником на масляной бане при 130 °С в течение 1,5 часов при перемешивании на магнитной мешалке. Затем охлаждали до комнатной температуры, после чего к ней по каплям приливали 3 мл холодной воды (наблюдалось образование желто-белого осадка), осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при пониженном давлении. Выход 62 мг, 23%.

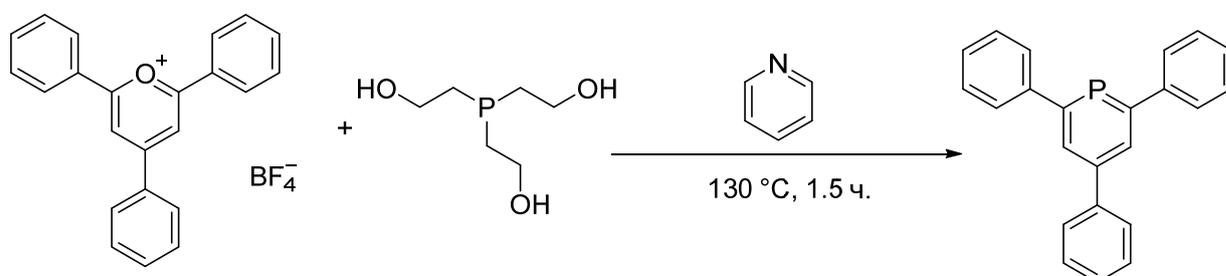


Схема 4. Синтез 2,4,6-трифенилфосфорина.

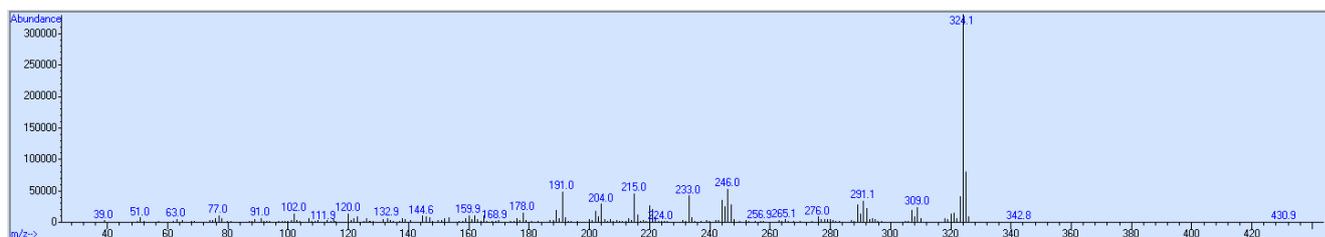


Рисунок 15. Масс-спектр полученного 2,4,6-трифенилфосфорина. $M^+ = 324$.

2.1.3 Получение гибридного материала на основе фосфор-допированного углерода и фосфорной кислоты. Синтезированный 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксид (200 мг) помещали в кварцевый стакан, закрытый крышкой из кварца, затем эту систему помещали в кварцевый стакан большего диаметра со слоем порошка графита на дне. Всю систему накрывали кварцевой чашкой Петри и подвергали воздействию магнетронного микроволнового излучения с частотой 2,45 ГГц в течение 3-х минут. Использовался магнетрон мощностью 800 Вт, а образец вращался для обеспечения равномерного облучения. Поглощение микроволн графитом приводило к его нагреву до ~ 1200 °С, что сопровождалось ярким красным свечением. Внутренний кварцевый стакан с фосфор-органическим веществом нагревался за счет теплопередачи от графита. В результате получается гибридный углеродный материал черного цвета.

2.1.4 Получение фосфор-допированного углеродного материала. Образец фосфор-допированного углеродного материала с микро- и нанокляпями фосфорной кислоты помещали в виалу, куда добавляли 2-3 мл дистиллированной воды. Затем система перемешивалась в течение получаса на магнитной мешалке. После чего раствор фильтровали, а твердый остаток сушили.

2.1.5 Пиролиз 2,4,6-трифенилфосфорина. Процедура аналогичная пиролизу 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксида, за исключением того, что вещество помещалось не во внутренний кварцевый стакан, а в кварцевую колбу. Кварцевую колбу продували аргоном, а затем вакуумировали. Нагрев осуществлялся также с помощью СВЧ облучения графита, используемого в качестве сенсбилизатора.

2.1.6 Нанесение наночастиц палладия на углеродную подложку. Нанесение проводилось согласно опубликованной процедуре [122]. Навеску комплекса Pd₂dba₃ растворяли в хлороформе с получением раствора с концентрацией 1 мг/мл. К полученному раствору добавляли углеродный материал, затем перемешивали при кипячении до обесцвечивания (не более 3-х минут). После чего раствор фильтровали, осадок промывали ацетоном и высушивали.

2.2 Физико-химические методы исследования

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 5-25 мм, фиксировали при помощи проводящей графитовой липкой ленты. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1-30 кВ и рабочем отрезке 8-10 мм. Исследование образцов методом рентгеновского микроанализа проводили с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford Instruments X-max 80.

2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия. Морфологию образцов изучали с использованием просвечивающего электронного микроскопа Hitachi HT7700. Перед измерениями образцы наносили на 3 мм медную сетку, которую зафиксировали в специальном держателе. Изображения были получены в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

2.2.3 Жидкостная электронная микроскопия. Для анализа жидкой фазы методом СЭМ 15 мкл анализируемой жидкости помещали в жидкостную ячейку для СЭМ QuantomiXTM QX-102. Наблюдения проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией Hitachi SU8000 (FE-SEM). Данные электронной микроскопии были получены в режиме обратно рассеянных электронов (с наличием Z-контраста) при ускоряющем напряжении 30 кВ.

2.2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на установке ESCA синхротронной станции NanoPES (источник синхротронного излучения Национального исследовательского центра Курчатовского института), оснащенной полусферическим анализатором энергии электронов высокого разрешения SPECS Phoibos 150 с монохроматическим Al рентгеновским источником (энергия возбуждения 1486.61 эВ, $\Delta E = 0,2$ эВ).

2.2.5 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия. XAFS-спектры с К-края Pd жидких образцов были измерены на канале «Структурное материаловедение» Курчатовского центра синхротронного излучения [186]. Накопитель электронов «Сибирь-2» работал при энергии электронов 2,5 ГэВ при среднем накопленном токе 100 мА. Спектры измеряли по выходу флуоресценции с использованием кремниевого фотодиода (FMB Oxford) в качестве детектора. Падающий синхротронный пучок монохроматизировался монохроматором Si(220) с обрезным каналом. Интенсивность монохроматического пучка контролировалась ионизационной камерой, заполненной аргоном. Жидкие образцы находились в стандартных полипропиленовых кюветах Eppendorf. Для всех жидких образцов были измерены и усреднены несколько спектров для улучшения статистики, при этом общее время сбора данных составляло порядка 5-6 часов. Помимо жидких образцов, были измерены XAFS-спектры эталонной фольги палладия и поликристаллического ацетата палладия в режиме пропускания с использованием регистрирующей ионизационной камеры, заполненной Хе.

Стандартную обработку данных и количественный анализ выполняли с использованием программного пакета Iffffit [187] с функциями фазы и амплитуды FEFf [188] *ab initio* фотоэлектронного рассеяния.

2.2.6 ИК-Фурье спектроскопия. Измерения проводились на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в диапазоне волновых чисел 400-3500 cm^{-1} в таблетке из бромида калия.

2.2.7 Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением. Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе Bruker maXis (тандемный квадрупольный/времяпролетный масс-анализатор). Измерения проводили в положительном (+)МС режиме (заземленная игла распыления, высоковольтный капилляр 4500 В; разность потенциалов с защитным экраном спрея –500 В), сканируя диапазон m/z 50 – 1500. В качестве внешнего калибранта использовался свежеприготовленный раствор формиата натрия. Для анализируемого раствора использовали прямой ввод из шприца со скоростью 3 мкл/мин. В качестве газа распылителя и газа-носителя использовали азот (8.0 л/мин, 200 °С). Зарегистрированные спектры были обработаны с использованием программного пакета Bruker Data Analysis 4.0.

2.2.8 Масс-спектрометрия ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием. Масс-спектр ультравысокого разрешения зарегистрирован на масс-спектрометре «Bruker solariX XR FT/ICR», оснащенном сверхпроводящим магнитом 15 Тл, ячейкой анализатора «Paracell» и источником электрораспылительной ионизации при атмосферном давлении (ИЭР, ESI). Измерения проводили в режиме регистрации положительных ионов (напряжение на капилляре 4500 В). Диапазон сканирования масс m/z 500—2500 Да. В качестве внешнего калибранта использовали свежеприготовленный раствор трифлата натрия (0.1 мг/мл). Для анализируемого раствора использовали прямой ввод из шприца ацетонитрильного раствора со скоростью 2 мкл/мин. В качестве газа-распылителя (2 бар) и газа-носителя (8.0 л/мин, 275 °С) применяли азот. Полученные данные обработаны с помощью программного пакета Bruker Data Analysis 5.2.

2.2.9 Масс-спектрометрия с газовой хроматографией. Измерения проводили с использованием газового хроматографа Agilent 7890В, оснащенного колонкой HP-5MS, Agilent Technologies (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) и селективным МС детектором Agilent 5977А с ионизацией электронным ударом (70 эВ). Гелий использовали в качестве газа носителя.

2.2.10 Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой. Образцы помещали в керамические чаши и отжигали в муфельной печи в течение 3-х часов при 500 °С. Чаши охлаждали и заполняли смесью 2,5 мл HNO₃ и 7,5 мл HCl. Полученные растворы помещали в мерные колбы на 25 мл, разбавляли бидистиллированной водой до отметки и затем фильтровали. Измерения проводились на эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo.

2.2.11 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. ЯМР-спектры ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P регистрировали на приборах Bruker DRX 500 (500.1 МГц для ¹H канала), Bruker Avance 400 (400.1 МГц для канала ¹H канала) и Bruker Fourier 300 (300.1 МГц для ¹H канала).

2.2.12 Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с использованием рамановского микроскопа InVia (Renishaw, Великобритания), оснащенного аргоновым лазером мощностью 20 мВт и длиной волны 633 нм. Время сбора спектра 10 с и 3 накопления. Для калибровки использовалась кремниевая пластина [189].

2.2.13 Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в темном поле. Съемка проводилась на сканирующем просвечивающем электронном микроскопе с коррекцией аберраций Hitachi HF5000 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образец помещали на стандартную медную сетку с углеродным покрытием для ПЭМ и закрепляли в специальном держателе.

2.2.14 Динамическое светорассеяние. Измерения проводились на лазерном ($\lambda = 750$ нм) анализаторе Zetatrac (Microtrac, Inc.) с использованием режима отражения. Диапазон размеров рассеивающих частиц, регистрируемых прибором, составлял 0,001-6,500 мкм. Обработка сигнала и расчеты проводились в приближении сильно поглощающих сферических частиц без дополнительных предположений о полидисперсности образца.

2.3 Процедуры пробоотбора наночастиц из растворов

2.3.1 Метод захвата наночастиц непосредственно из реакционной смеси реакции Хека. Медную сетку с углеродным покрытием для ПЭМ фиксировали с помощью обратного пинцета или помещали в специальный держатель, изготовленным методом 3D-печати. Затем эту систему помещали в анализируемый раствор на несколько секунд. После этого сетку удаляли и последовательно промывали растворителем реакционной смеси (ДМФА) и летучим растворителем (ацетон). Сетку высушивали при атмосферном давлении и при комнатной температуре. После чего на просвечивающем микроскопе проводили стандартный анализ образца.

2.3.2 Захват наночастиц из раствора после разложения комплекса Pd_2dba_3 в присутствии лиганда (Метод А). Медную сетку с углеродным покрытием для ПЭМ фиксировали с помощью обратного пинцета или помещали в специальный держатель, изготовленным методом 3D-печати. Затем 2,5 мл раствора $Pd_2dba_3 \cdot CHCl_3$ в хлороформе с концентрацией $2,4 \times 10^{-6}$ М смешивали с 2,5 мл хлороформного раствора лиганда с концентрацией $2,4 \times 10^{-6}$ М и помещали в пробирку с винтовой крышкой, туда же помещали и 3D-печатный держатель с сеткой. Затем раствор перемешивали при 80 °С в течение 5 минут. После этого держатель вынимали, промывали чистым хлороформом. Сетку высушивали при атмосферном давлении и при комнатной температуре. После чего на просвечивающем микроскопе проводился стандартный анализ образца.

2.3.3 Метод захвата металлических наночастиц из раствора (Метод Б). Медную сетку с углеродным покрытием для ПЭМ фиксировали с помощью обратного пинцета или помещали в специальный держатель, изготовленным методом 3D-печати. Затем 2,5 мл свежеприготовленного раствора $NaBH_4$ с концентрацией 0,5 мг/мл добавляли к водным растворам солей Cr, Co, Ag, Ni, Cu, Pd, Cd, Ir, Ru с концентрацией $2,4 \times 10^{-6}$ М объемом 2,5 мл. Держатель с решеткой помещали в реакционную систему и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут. Держатель затем извлекали, промывали деионизированной водой

и ацетоном. Сетку высушивали при атмосферном давлении и при комнатной температуре. После чего на просвечивающем микроскопе проводился стандартный анализ образца.

2.4 Модельные реакционные системы

2.4.1 Реакция Хека. В виалу с магнитной мешалкой помещали 1-гало-4-нитробензол (галоген = бром или йод, 1 ммоль, Sigma-Aldrich, 99%), стирол (115 мкл, 1,0 ммоль, Sigma-Aldrich, 99%), триэтиламин (167 мкл, 1,2 ммоль, Acros Organics, 99%), 0,1 или 1 мол. % Pd/носитель или Pd(OAc)₂, 4 мл ДМФА или NMP. Реакция проводилась при температурах 100-140 °С, после чего снимался спектр ¹H-ЯМР и/или ГХ-МС, ИЭС-МС.

2.4.2 Реакция Сузуки. В виалу с магнитной мешалкой помещали 1-гало-4-нитробензол (галоген = бром или йод, 1 ммоль, Sigma-Aldrich, 99%), бороновую кислоту (1,0 ммоль, Sigma-Aldrich, 99%), карбонат калия (1,2 ммоль, Sigma-Aldrich, 99%), 0,1 или 1 моль.% Pd/носитель или Pd(OAc)₂, 4 мл смеси этанол-вода (4:1). Реакция проводилась при температуре 70 °С, после чего снимался спектр ¹H-ЯМР и/или ГХ-МС, ИЭС-МС.

2.4.3 Реакция Хека, катализируемая палладием на прессованном графите. 4-йоднитробензол (18,7 мг, $7,5 \times 10^{-2}$ ммоль), стирол (7,8 мг, $7,5 \times 10^{-2}$ ммоль) и триэтиламин (7,6 мг, $7,5 \times 10^{-2}$ ммоль) растворяли в 2 мл ДМФ. Полученный Pd на прессованных графитовых брусках использовался в качестве катализатора ($7,5 \times 10^{-4}$ ммоль Pd). Смесь нагревали до 140 °С. Перед съемкой на электронном микроскопе прессованные графитовые бруски промывали ацетоном и сушили в вакууме при 150 °С в течение 30 минут.

2.4.4 Реакция Сузуки, катализируемая палладием на прессованном графите. 4-йоднитробензол (18,7 мг, $7,5 \times 10^{-2}$ ммоль), фенилбороновую кислоту (12,2 мг, $7,5 \times 10^{-2}$ ммоль) и K₂CO₃ (12,4 мг, $7,5 \times 10^{-2}$ ммоль) растворяли в 2,5 мл этанола. и

0,5 мл воды. Полученный Pd на прессованных графитовых брусках использовался в качестве катализатора ($7,5 \times 10^{-4}$ ммоль Pd). Смесь нагревали до 70 °С. Перед съемкой на электронном микроскопе прессованные графитовые бруски промывали ацетоном и сушили в вакууме при 150 °С в течение 30 минут.

2.5 Компьютерное моделирование. Компьютерное моделирование проводилось в программном пакете Gaussian 16. Для сорбции воды, фосфорной кислоты и оксида фосфора(V) использовались модели графена на 6-128 атомов углерода, а также графен с замещенным одним углеродом на P или PO фрагмент. Для расчета энергий сорбции использованы методы B3LYP, TPSSSTPSS, B97D, ω B97X-D с дисперсионной поправкой D3 по Grimme, а также базисные наборы: def2TZVP, def2SVP. Энергия образования комплекса считалась как разница между полными энергиями комплекса и его изолированными фрагментами (сорбируемая молекула и подложка). Для расчета энергий связывания палладия с лигандами: 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол и трифенилфосфин, а также для расчета энергий связывания метанола и дифенилацетилена с закомплексованным палладием использовался метод B3LYP с дисперсионной поправкой D3 по Grimme и базисный набор def2TZVP. Расчет энергий связывания атома и кластера Pd₈ на дефектных участках графена проводили методом BP86 с дисперсионной поправкой D3 по Grimme, основным базисным набором def2SVP и вспомогательным SVPfit. Во всех случаях рассчитывались частоты колебаний, все частоты были положительны.

2.6 3D-печать. Изделия были изготовлены с помощью 3D-печати методом экструзионного наплавления термопластичного материала (FDM) с использованием персонального FDM-принтера Picaso Designer Pro 250. В качестве конструкционного материала был использован полипропилен (FL-33) в виде филамента диаметром 1,75 мм. Температура экструзии пластика составляла 235 °С, диаметр сопла 0,3 мм, дополнительное охлаждение деталей в процессе печати отсутствовало. Для обеспечения устойчивости изделий в ходе печати, на платформе принтера был закреплен лист полипропилена толщиной 3 мм. Толщина слоя наплавленного

материала 0,2 мм. Скорость печати составляла 2400 мм/мин, величина ретракции пластика 1 мм. Для более удобного отделения готовых деталей от поверхности полипропиленового листа печать выполнялась на подложке (рафте) толщиной 0,6 мм (3 слоя). Степень заполнения подложки 60%, степень заполнения изделия 100%. Коэффициент экструзии 0,98, ширина экструзии 0,36 мм. G-код был подготовлен с помощью программного пакета Simplify3D [190].

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1 Изучение динамических трансформаций палладиевых наночастиц в реакциях кросс-сочетания

Для изучения наночастиц очень распространенным и простым методом является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). С помощью рутинной просвечивающей микроскопии можно непосредственно визуализировать наночастицы, метод не требует специальных навыков для расшифровки полученных результатов. С другой стороны, исследование личинга и коктейля катализаторов позволяют утверждать, что в реакционной смеси образуются и подвергаются различным изменениям палладиевые наночастицы. Однако, часто используемые методы пробоподготовки для микроскопии образованных в растворе наночастиц, например, высушивание реакционной смеси, может привести к образованию частиц, инициированных именно этой пробоподготовкой [191]. Следовательно, необходима методика пробоподготовки для исследования превращений наночастиц в растворе в ходе каталитического процесса, которая позволила бы избежать искажения информации. Стандартный метод исследования основан на прохождении электронного пучка через тонкие слои исследуемого образца, который наносится на специальную сетку (Рисунок 16).

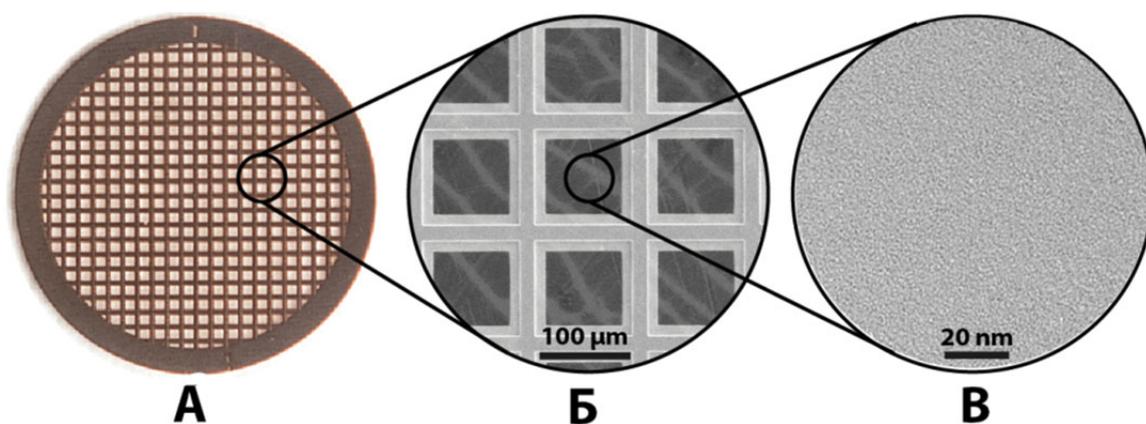


Рисунок 16. Медная сетка с углеродным покрытием, применяющаяся в просвечивающей электронной микроскопии. (А) – макрофотография, (Б) – увеличение в 100 раз, (В) – увеличение в 100 000 раз.

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

Известно, что палладий способен прочно закрепляться на различных углеродных дефектах [121], таких как край листа или дефект Стоуна-Уэльса. Однако, на углеродной поверхности сеточки для ПЭМ присутствуют еще и различные функциональные группы, о чем можно судить по полученному спектру РФЭС (Рисунок 17).

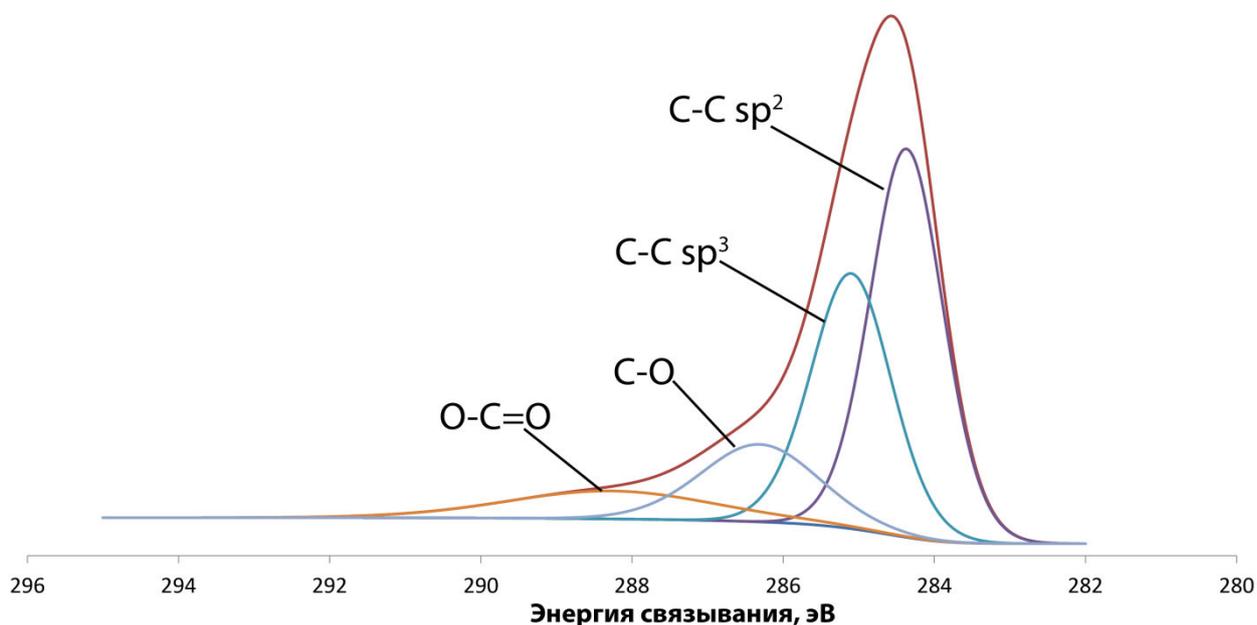


Рисунок 17. РФЭС спектр углерода, зарегистрированный с поверхности углеродного покрытия сетки для ПЭМ.

3.1.1 Теоретическое обоснование сорбции металла к углеродной подложке

Были проведены квантово-механические расчеты энергий связывания отдельных атомов палладия и кластеров Pd₈ со следующими типами активных центров углеродной поверхности: край листа (Рисунок 18А), одна карбонильная группа (Рисунок 18Б), две карбонильные группы на расстоянии друг от друга (Рисунок 18В) или рядом (Рисунок 18Г), карбеновый центр (Рисунок 18Д) и два карбеновых центра также рядом друг с другом (Рисунок 18Ж) или на расстоянии

(Рисунок 18E). Расчеты проводились с использованием метода BP86, основным базисом def2SVP и вспомогательным SVPfit.

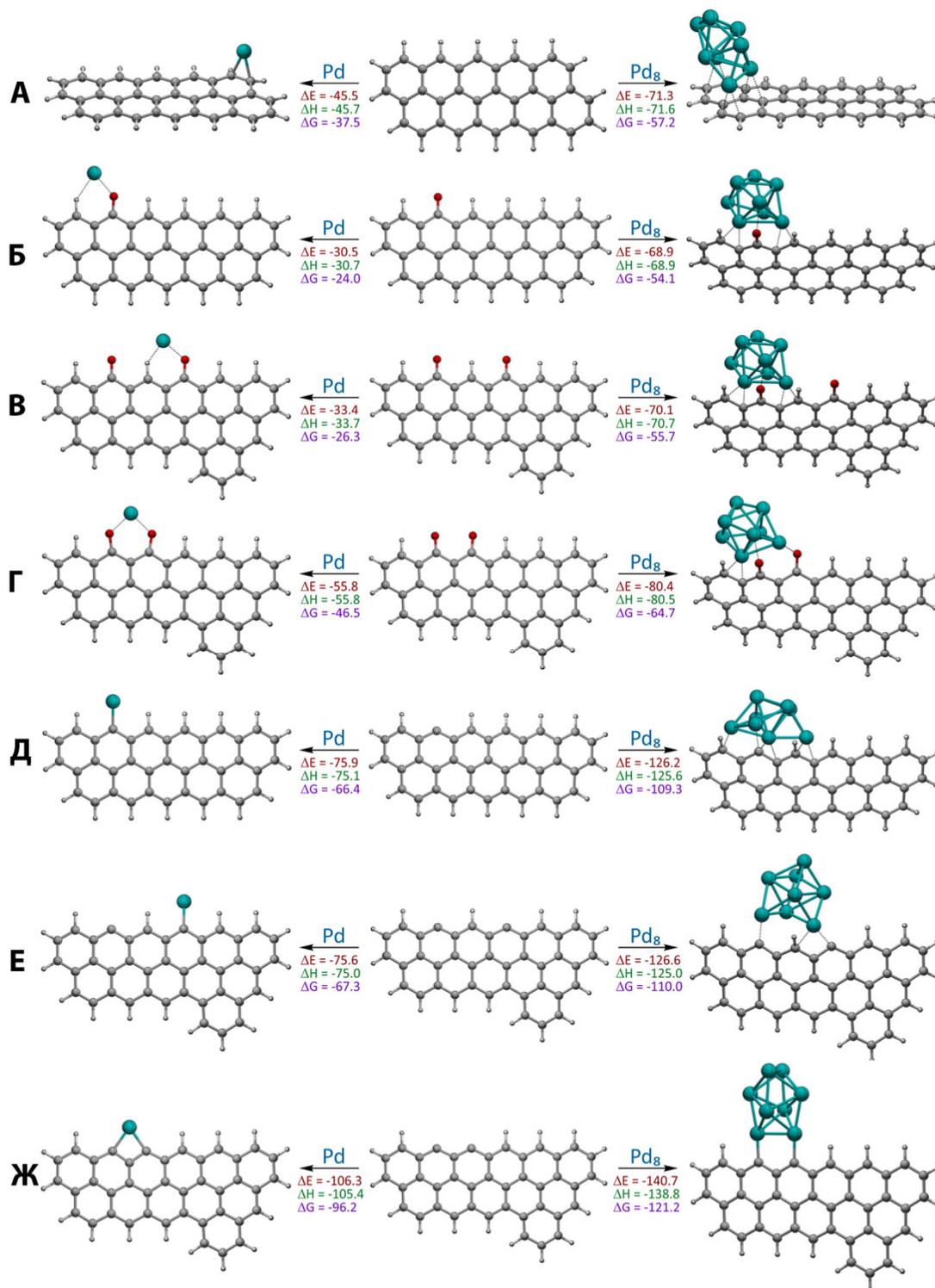


Рисунок 18. Энергии сорбции отдельных палладиевых атомов и кластеров Pd₈ к углеродным материалам с дефектами и функциональными группами. ΔE – изменение полной энергии, ΔH – изменение энтальпии, ΔG – изменение свободной энергии Гиббса (ккал/моль).

На чистом графене атомы и кластеры палладия имеют тенденцию координироваться на краях типа «зигзаг» и «кресло» с энергиями -45,5 и -71,3 ккал/моль соответственно. Наибольшие значения энергии сорбции наблюдались для карбеновых центров: -75,6 ккал/моль для одного атома Pd и -126,2 ккал/моль для кластера Pd₈; для подложки с двумя соседними карбеновыми центрами энергии сорбции составляли -106,3 и -140,7 ккал/моль соответственно. Для другого общего типа сайтов связывания на углеродной подложке, карбонильных центрах, энергии сорбции варьировались от -30,5 ккал/моль для одного атома Pd на одной карбонильной группе до -80,4 ккал/моль для кластера Pd₈ в двух соседних карбонильных группах. Полученные результаты показывают, что покрытая углеродом поверхность сеток ПЭМ способна надежно фиксировать наночастицы палладия.

3.1.2 Экспериментальная методика захвата наночастиц из растворов

Убедившись в прочном связывании палладия с подложкой, что было показано теоретическими расчетами, была предложена экспериментальная процедура захвата наночастиц с соответствующей пробоподготовкой, которая состоит из трех этапов (Рисунок 19).

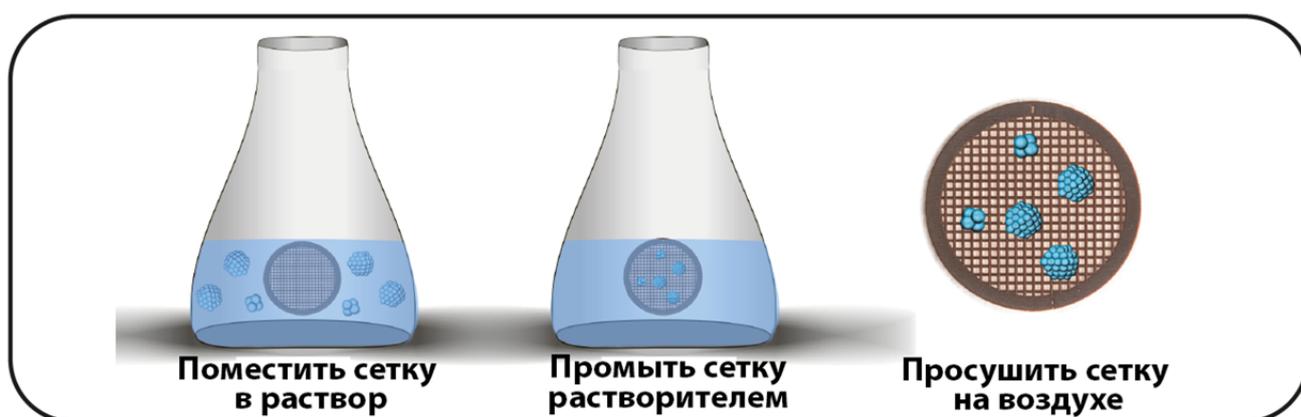


Рисунок 19. Три этапа захвата наночастиц из раствора на медную сетку с углеродным покрытием для ПЭМ. Сначала сетка помещается в исследуемый раствор, затем вытаскивается и промывается растворителем реакционной смеси и высушивается на воздухе.

Когда жидкая реакционная смесь контактирует с углеродным покрытием, то наночастицы и нанокластеры, присутствующие в смеси, сорбируются к ее поверхности. Сетка с адсорбированными наночастицами затем удаляется и промывается растворителем и высушивается. Важным моментом является использование одного и того же растворителя на этой стадии. Не следует промывать другим растворителем, который не присутствовал в реакционной смеси, чтобы избежать необратимых изменений в морфологии образца (например, выпадение осадка). Для реакций, сопровождающихся образованием водорастворимых неорганических солей сетку следует затем промыть деионизированной водой. На последнем этапе сетку промывают летучим растворителем (ацетоном), чтобы облегчить сушку.

Разработанный метод захвата наночастиц был протестирован в динамической системе, включающей предшественник палладиевого катализатора в сочетании с арилгалогенидом в условиях, способствующих образованию каталитических систем коктейльного типа. Раствор ацетата палладия 10 мМ в NMP нагревали с большим избытком йодбензола (50 экв.) до образования непрозрачного темно-коричневого раствора (Рисунок 20А). В таком растворе концентрация палладия выше, чем в реальных каталитических системах. Такие концентрации необходимы для верификации данных ПЭМ с использованием методов XANES и EXAFS, поскольку для поглощения рентгеновских лучей требуются значительные количества материала. Увеличение концентрации палладия приводит к появлению наночастиц сложной формы (Рисунок 20Д). Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS) полученного коллоида ясно продемонстрировала разложение исходного ацетата палладия и образование металлической фазы с примесью йодида палладия (Рисунок 20Б). Различные Pd-содержащие фазы можно различить и количественно определить с помощью EXAFS-спектроскопии (тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей). Спектр раствора ацетата палладия, нагретого без йодбензола, соответствовал спектрам исходного твердого предшественника (Рисунок 20Б), что

указывает на ключевую роль йодбензола в образовании стабильной металлической фазы в жидких средах.

Морфологию синтезированного коллоида палладия изучали с помощью динамического рассеяния света (ДРС) – подход, широко используемый для определения размера частиц в растворе. Кривые ДРС, полученные из двух последовательных прогонов с двухминутным интервалом, были значительно смещены относительно друг друга (Рисунок 20В). Это наблюдение указывало на динамическое поведение изучаемой системы. Даже перенос коллоидного раствора из колбы в кювету спектрометра приводил к заметным морфологическим изменениям. Ограничением измерений ДРС для динамических систем является то, что они могут демонстрировать только усредненную картину, которая также может изменяться со временем.

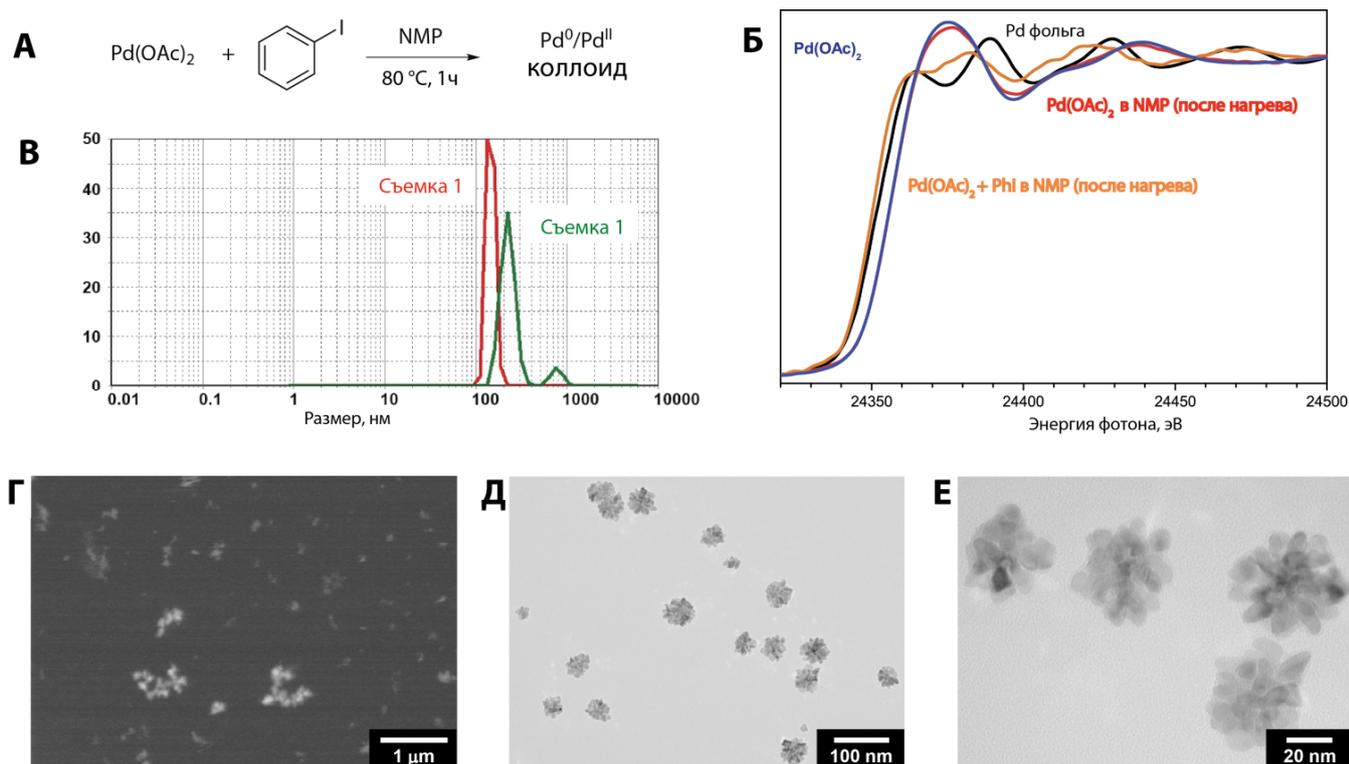


Рисунок 20. Анализ морфологии палладиевых систем с использованием различных подходов. Образование коллоида из предшественника ацетата палладия (А); спектр рентгеновского поглощения (XANES) приготовленных коллоидных растворов и контрольных образцов (Б); данные ДРС для приготовленного коллоида (два последовательных цикла с интервалом 2 минуты)

(В); жидкофазное СЭМ изображение Pd-коллоида (Г) и ПЭМ-изображения частиц, захваченных на сетке с углеродным покрытием (Д, Е).

Прямая визуализация морфологии частиц с помощью электронной микроскопии эффективно дополняет и подтверждает спектральные данные. Наиболее ценная информация получена при использовании жидкофазной электронной микроскопии, которая применима к нативным смесям с минимальной пробоподготовкой. Каплю анализируемого раствора, содержащего палладий, помещали в жидкостную ячейку для электронной микроскопии и исследовали с использованием обычной техники СЭМ. Палладийсодержащие частицы были легко обнаружены в реакционной смеси (Рисунок 20Г). Размер отдельных частиц при доступных разрешениях можно приблизительно оценить как 50-100 нм. Также было обнаружено образование агрегатов с размерами до 1 мкм. Однако, относительно низкое разрешение, доступное при использовании этого подхода (связанное с рассеянием электронного пучка на окне капсулы и свойствами жидких сред внутри капсулы) не позволило детально визуализировать отдельные частицы.

Далее, была проведена визуализация наночастиц с использованием разработанного подхода захвата наночастиц из раствора. Частицы были захвачены на сетках для ПЭМ с углеродным покрытием в соответствии с процедурой, описанной ранее. Сетка с захваченными наночастицами была проанализирована методом просвечивающей электронной микроскопии. Палладий-содержащая фаза была задетектирована с высоким разрешением (Рисунок 20Д, Е). Ранее обнаруженные частицы оказались агрегатами с размерами около 30-40 нм, состоящими из более мелких частиц (5-10 нм). Таким образом, разработанная процедура захвата наночастиц позволила нам визуализировать тонкую структуру высокодинамичной коллоидной системы с высоким пространственным разрешением. Полученные результаты вписываются в общую картину и не противоречат предыдущим измерениям.

3.1.3 Динамические трансформации палладиевых наночастиц в случае гетерогенного палладиевого предшественника катализатора

Для проверки эффективности процедуры улавливания металлических частиц в каталитических условиях была проведена реакция Хека. Для этого провели две независимые реакции с гетерогенными и гомогенными предшественниками катализатора. Сначала провели гетерогенную реакцию между 4-нитробромбензолом и стиролом с катализатором Pd/C, состоящим из 1 масс.% Pd нанесенного на многостенные углеродные нанотрубки. Пробоотбор проводили через 0,5, 1, 2 и 4 часа после начала реакции. Конверсию исходного галогенида в продукт определяли с помощью ^1H -ЯМР-спектроскопии; кинетическая кривая показана на Рисунке 21А. Через 0,5 часа после начала реакции размер наночастиц составлял около 8-10 нм (Рисунок 21Б,Е). Первоначально наночастицы не могут присутствовать в растворе, поскольку они находятся на углеродной подложке и прочно с ней связаны. Следовательно, Рисунок 21Б показывает, что происходит образование новых частиц палладия из гетерогенного катализатора. Через 1 час после начала реакции происходит присоединение растворенного палладия и рост присутствующих металлических частиц в растворе. Размер частиц достигал 20-30 нм (Рисунок 21В, Ж). Позже их размер уменьшился до 5-7 нм и оставался на этом уровне до конца эксперимента (произошло растворение) (Рисунок 21Г, Д). Процесс завершился превращением металлических частиц палладия в растворе в галогениды палладия и остаточные наночастицы (Рисунки 21З, И). При этом большая часть палладия остается на углеродной подложке, поэтому концентрация палладия в растворе будет ниже, чем при использовании гомогенного предшественника катализатора. По этой причине палладиевая чернь не образуется в заметных количествах.

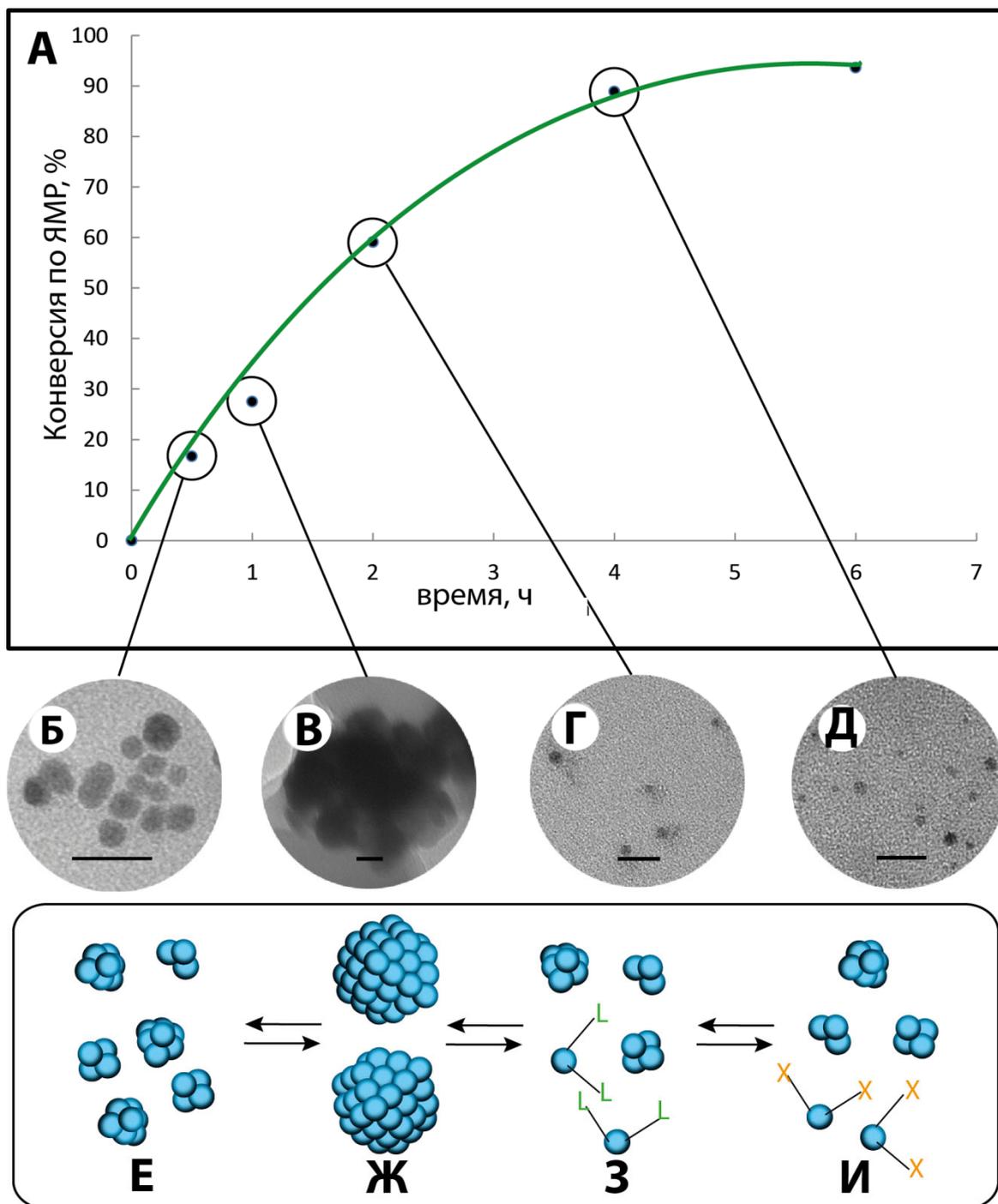


Рисунок 21. Кинетическая кривая реакции Хека с гетерогенным предшественником катализатора (А) и ПЭМ-изображения наночастиц, обнаруженных в жидкой фазе реакционной смеси через 0,5 (Б), 1 (В), 2 (Г) и 4 (Д) часа после начала реакции. Динамические превращения доминирующих металлических частиц: агрегация наночастиц палладия (Е) в более крупные структуры (Ж), образование нанокластеров и комплексов палладия путем вымывания (З), растворение доминирующих металлических частиц с образованием галогенидов палладия (И). Масштабная шкала 20 нм.

3.1.4 Динамические трансформации палладиевых наночастиц в случае гомогенного палладиевого предшественника катализатора

Во втором случае в качестве гомогенного предшественника катализатора мы использовали ацетат палладия (Рисунок 22А). Поскольку гомогенные реакции протекают более эффективно, чем гетерогенные, в этом случае мы проверяли конверсию через 5, 15, 30, 60 минут после начала реакции. В исходной точке в реакционной смеси не было обнаружено наночастиц палладия. Агломераты неправильной формы наночастиц, имеющих множество сколов и ребер, наблюдаемые через 5 минут (Рисунок 22Б), впоследствии приобрели более правильную форму и увеличились в размерах (Рисунок 22В-Д). На протяжении каталитической химической реакции металлические частицы палладия медленно увеличивают свой размер. Рост наночастиц объясняется захватом растворимых форм палладия из раствора. После завершения реакции металл превращается в палладиевую чернь.

Полученные результаты согласуются с общепризнанной концепцией реакции Хека. Динамические процессы, характерные для этой реакции, основаны на взаимных превращениях комплексов, кластеров и наночастиц палладия. Наночастицы действуют как палладиевый резервуар, из которого образуются активные каталитические частицы, а также выступают в роли конечного местопребывания активных палладиевых частиц. В конце химической реакции из-за палладий остается в реакционной системе в форме галогенидов и в форме термодинамически стабильных округлых наночастиц.

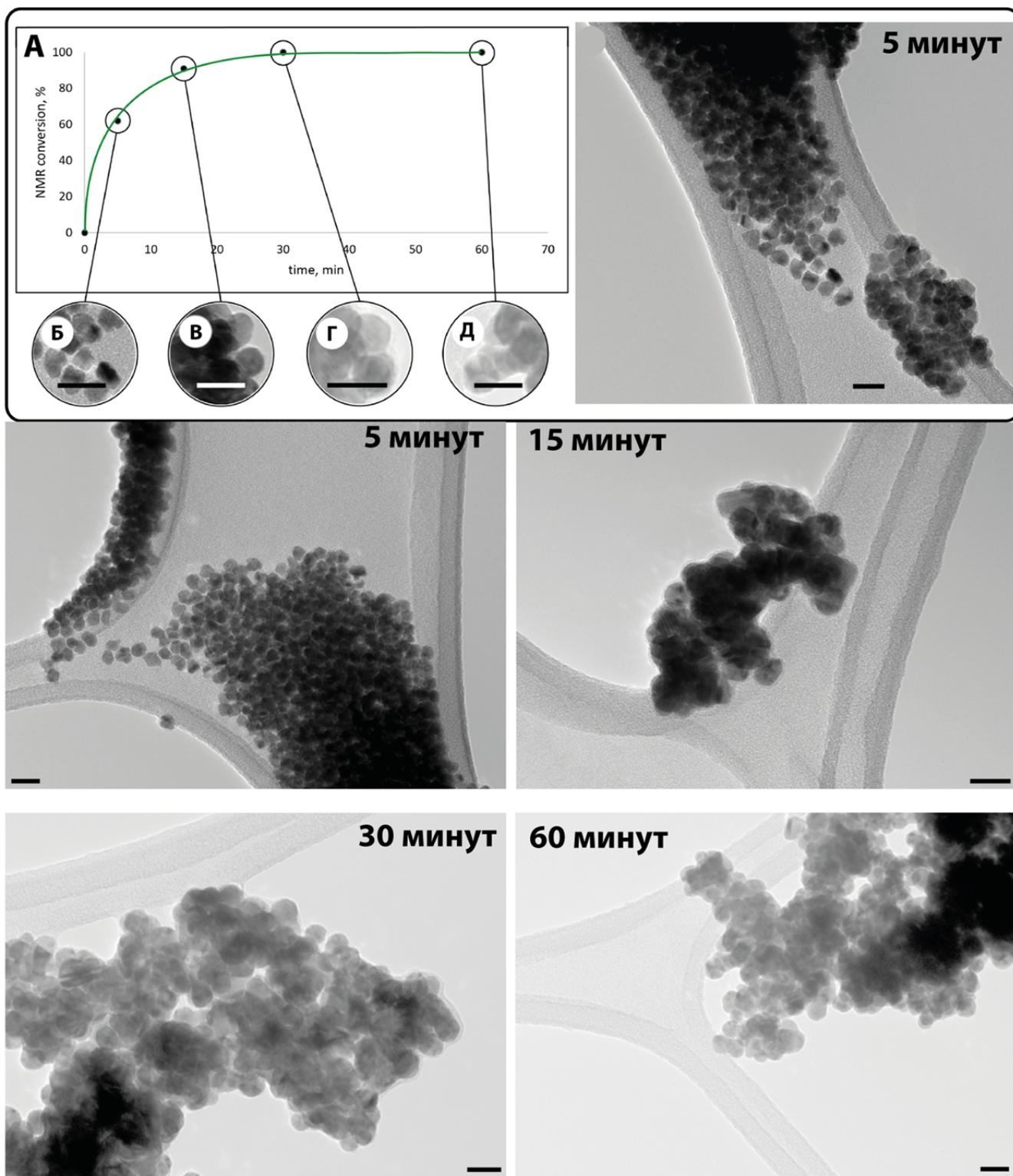


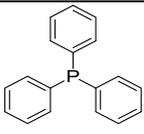
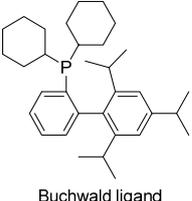
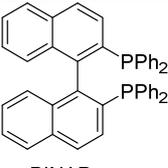
Рисунок 22. Кинетическая кривая реакции Хека с гомогенным предшественником катализатора – $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (А) и ПЭМ-изображения наночастиц, обнаруженных в жидкой фазе реакционной смеси через 5 (Б), 15 (В), 30 (Г) и 60 (Д) минут после начала реакции. Также приведены общие виды ПЭМ изображений наночастиц. Масштабная шкала 20 нм.

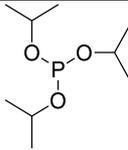
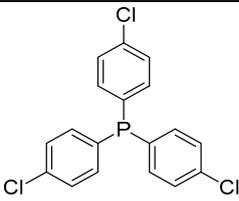
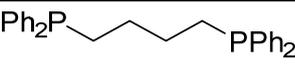
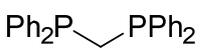
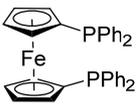
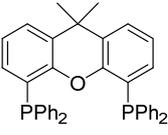
Возможность роста наночастиц непосредственно на поверхности углерода в процессе захвата частиц крайне маловероятна. Осаждение наночастиц происходит очень быстро, в течение 2-3 секунд после погружения в смесь сетки с углеродным покрытием. Этого времени явно недостаточно для кристаллизации наночастиц на поверхности углерода. Опубликованные данные указывают на то, что образование и обнаружение роста наночастиц занимает десятки секунд даже в пересыщенных средах [192]. Наблюдаемые эффекты (осаждение растворимых металлических частиц в форме наночастиц и растворение наночастиц) прекрасно иллюстрируют теорию каталитического коктейля.

3.1.5 Захват палладиевых наночастиц в присутствии фосфиновых лигандов и захват наночастиц Cr, Co, Ag, Ni, Cu, Pd, Cd, Ir, Ru из водных растворов

Способность образовывать динамическую систему наночастиц была дополнительно проверена экспериментально в серии экспериментов для различных систем (таблица 1).

Таблица 1. Синтез металлических наночастиц в различных условиях.

№	Металл	Лиганд	Условия осаждения металла
1	Pd из Pd ₂ dba ₃ ·CHCl ₃	-	Метод А
2	Pd из Pd ₂ dba ₃ ·CHCl ₃	 Triphenylphosphine	
3	Pd из Pd ₂ dba ₃ ·CHCl ₃	 Buchwald ligand	
4	Pd из Pd ₂ dba ₃ ·CHCl ₃	 BINAP	

5	Pd из Pd ₂ dba ₃ ·CHCl ₃	 Triisopropyl phosphite	Метод Б
6	Pd из Pd ₂ dba ₃ ·CHCl ₃	 Tris-(4-chlorophenyl)phosphine	
7	Pd из Pd ₂ dba ₃ ·CHCl ₃	 DPPB	
8	Pd из Pd ₂ dba ₃ ·CHCl ₃	 DPPM	
9	Pd из Pd ₂ dba ₃ ·CHCl ₃	 DPPF	
10	Pd из Pd ₂ dba ₃ ·CHCl ₃	 XANTPHOS	
11	Cr из Cr ₂ (асас) ₃	-	
12	Со из СоСl ₂ ·6Н ₂ О	-	
13	Аg из АgNO ₃	-	
14	Ni из Ni(ОAc) ₂ ·4Н ₂ О	-	
15	Сu из Сu(ОAc) ₂	-	
16	Pd из Pd(ОAc) ₂	-	
17	Cd из Cd(асас) ₂	-	
18	Ir из IrCl ₄ ·Н ₂ О	-	
19	Ru из RuCl ₃	-	
20	Rh из RhCl ₃ ·Н ₂ О	-	

Как сообщалось ранее, разложение комплекса Pd₂dba₃ приводит к образованию наночастиц палладия размером 2-6 нм [122]. Этот комплекс использовался для модельного процесса разложения 2,4×10⁻⁶ М растворов Pd₂dba₃ в хлороформе с различными фосфорсодержащими лигандами (экспериментальная часть, метод А, таблица 1). В контрольном эксперименте наночастицы осаждали в отсутствие

лиганда (Рисунок 23А); в этом случае сформированные наночастицы оставались дезагрегированными, иногда образуя агломераты из 2-3 наночастиц. На Рисунке 23Б показаны осажденные палладиевые наночастицы в присутствии трис-(4-хлорфенил) фосфина. С этим лигандом наночастицы осаждаются в виде крупных агломератов. При использовании лиганда DPPM агломераты практически не образуются (Рисунок 23В). Полученные образцы были проанализированы и найдены следующие параметры наночастиц: преобладающие размер, плотность распределения, размер агрегатов наночастиц и соотношение количества наночастиц и агрегатов (Таблица 2).

Таблица 2. Найденные параметры осажденных наночастиц палладия в присутствии фосфор-содержащих лигандов.

Лиганд	Преобладающий размер Pd наночастиц, нм	Плотность распределения НЧ [100x100 нм]	Преобладающий размер агрегатов НЧ (число НЧ в агрегате)	Соотношение количества НЧ к агрегатам НЧ
(2)	5	9	6	17
(3)	8	2	3	3
(4)	3	15	4	2
(5)	3	2	7	7
(6)	4	20	30	Стремится к 0
(7)	4	10	16	2
(8)	4	13	17	10
(9)	4	7	4	5
(10)	3	3	7	10

Таким образом, подбирая лиганд можно добиться нужных параметров палладиевых наночастиц, таких как размер, количество наночастиц, а также количество агломератов наночастиц.

Разработанная процедура также была проверена на примере улавливания наночастиц 10-ти различных металлов из водных растворов. Для этих экспериментов готовили серию $2,4 \times 10^{-6}$ М водных растворов солей Cr, Co, Ag, Ni, Cu, Pd, Cd, Ir, Ru и Rh и затем каждый из растворов смешивали с водным раствором NaBH_4 в присутствии покрытой углеродом медной сеточки для ПЭМ (Рисунки 23Г-Е, метод Б).

Осажденные наночастицы разных металлов выглядели по-разному. Из меди, кобальта, иридия и рутения образуются наночастицы размером около 5 нм, распределенные отдельно и агломератов не возникало. Родий производил более мелкие наночастицы, размером около 2-3 нм, но в большом количестве. Палладий, напротив, давал агломераты, состоящие из сотен наночастиц размером 1-10 нм. Некоторые интересные закономерности наблюдались для никеля. Он дал агломераты из нескольких наночастиц, сгруппированных в структуры 20-30 нм. Самые крупные наночастицы получались в случае серебра – агрегированные частицы в диапазоне от 10 нм до 70-90 нм. Наночастицы хрома образовались в небольшом количестве, их размер составлял ≤ 10 нм, и они формировали небольшие агломераты. Полученные наночастицы из кадмия имели очень большой разброс по размерам в диапазоне 10 нм располагались отдельно или образовали агломераты из нескольких частиц.

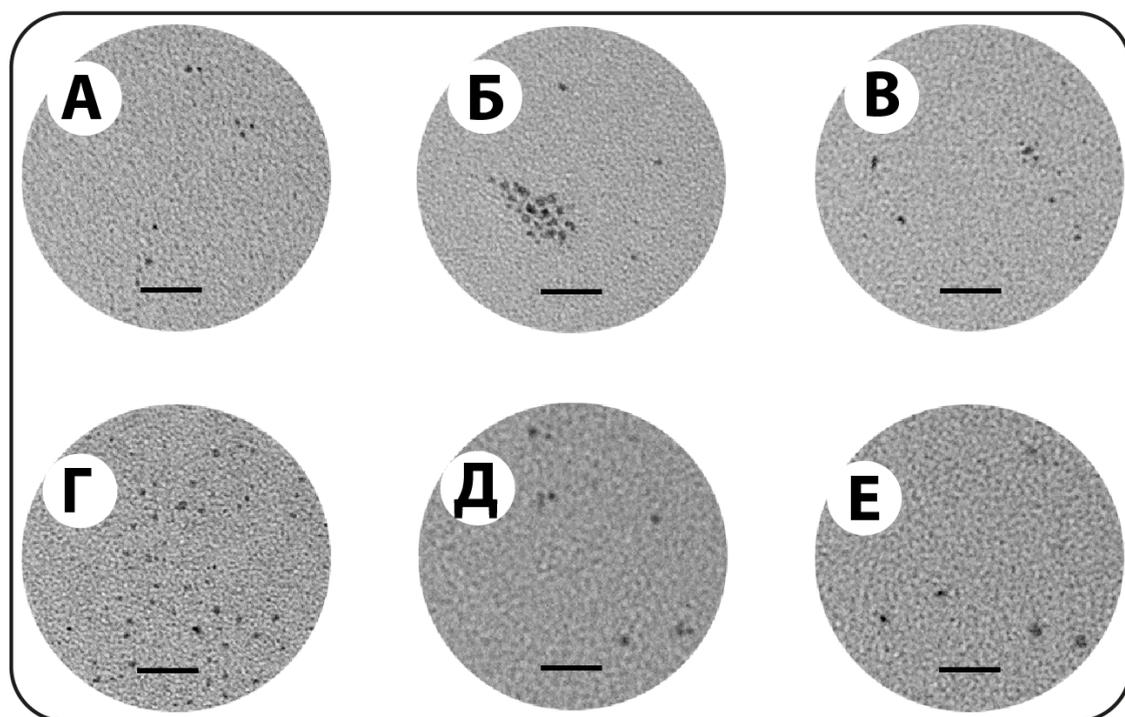


Рисунок 23. Палладиевые наночастицы, осажденные на углеродное покрытие сеточки ПЭМ в отсутствие лиганда (А) и в присутствии трис-(4-хлорфенил)фосфина (Б) и DPPM (В); наночастицы иридия (Г), рутения (Д) и родия (Е) выловленные из водных растворов. Масштабная шкала 20 нм.

Присутствие палладия на сетке было подтверждено с помощью РФЭС и ПЭМ-ЭДС (Рисунок 24, таблица 3).

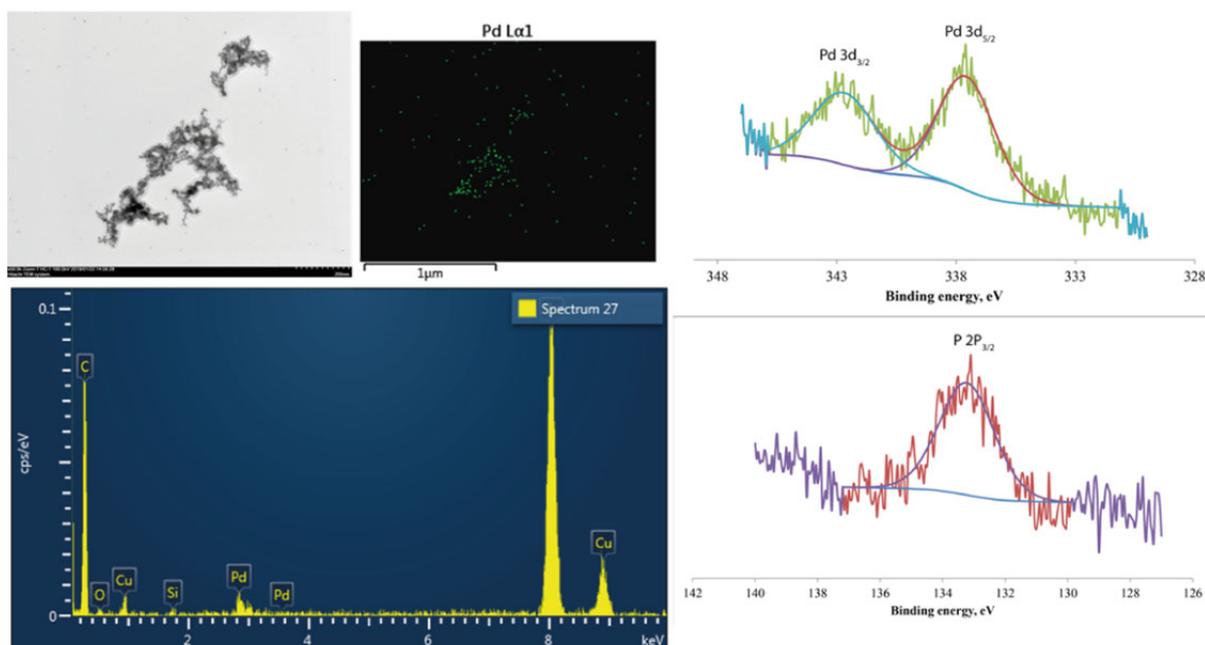
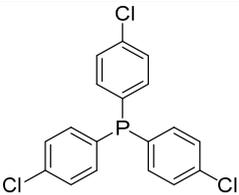


Рисунок 24. ПЭМ-ЭДС наночастиц палладия, осажденного в присутствии трис-(4-хлорфенил)фосфина и спектры РФЭС с углеродной поверхностью сеточки для ПЭМ.

РФЭС показал, что палладий находится в окисленном состоянии. Маленькие наночастицы более активны, чем палладиевая чернь или более крупные частицы, поэтому произошло окисление палладия до его оксида. Также РФЭС показал присутствие пятивалентного фосфора, вероятно, от остатков лиганда, сорбированных на углеродную подложку (Таблица 3).

Таблица 3. Соотношения элементов С:Pd:O:P, найденное при съемке РФЭС спектров углеродной поверхности сеточек для ПЭМ после осаждения палладия в присутствии или отсутствии фосфиновых лигандов.

	С	Pd	O	P
Без лиганда	91.98 %	0.08 %	7.92 %	–
 Tris-(4-chlorophenyl)phosphine	92,09 %	0,12 %	7,67 %	0,12 %
 DPPM	92,07 %	0,06 %	7,69 %	0,18 %

3.1.6 Применение аддитивных технологий в исследованиях каталитических процессов

Проведено систематическое исследование возможности применения трехмерной (3D) печати в исследовании каталитических процессов и реакций кросс-сочетания. Для этого было изучено влияние материала и параметров печати, а также коэффициента подачи материала **k** на эксплуатационные характеристики. Обнаружено, что наименьшей герметичностью обладают изделия формы: сферы, пирамиды, конуса, куба. Это объясняется тем, что при печати таких изделий методом послойного наплавления происходит смещение полимерной нити на одном слое относительно другого слоя, что приводит к возникновению пор и, следовательно, потере герметичности. Цилиндр же, благодаря отсутствию изменений геометрии вдоль оси z (т.е. по высоте), не имеет смещений слоев друг относительно друга. Поэтому при прочих равных условиях изделие такой геометрии наиболее герметично. С другой стороны, варьирование коэффициента подачи материала приводит также к изменению герметичности уже в рамках одной формы изделия. Так, на Рисунках 25А-Е показано образование пузырьков воздуха, который просачивается через поры, которых тем больше, чем ниже коэффициент подачи **k** (Рисунки 25Ж-И). Исследовано значение **k** в диапазоне 0,85-0,98 и найдено, что цилиндрические печатные изделия с **k** = 0,98

обладают настолько высокой герметичностью, что пробирки, напечатанные из полипропилена способны выдерживать жесткие условия реакции Хека (140 °С) без просачивания реакционной смеси через стенки сосуда.

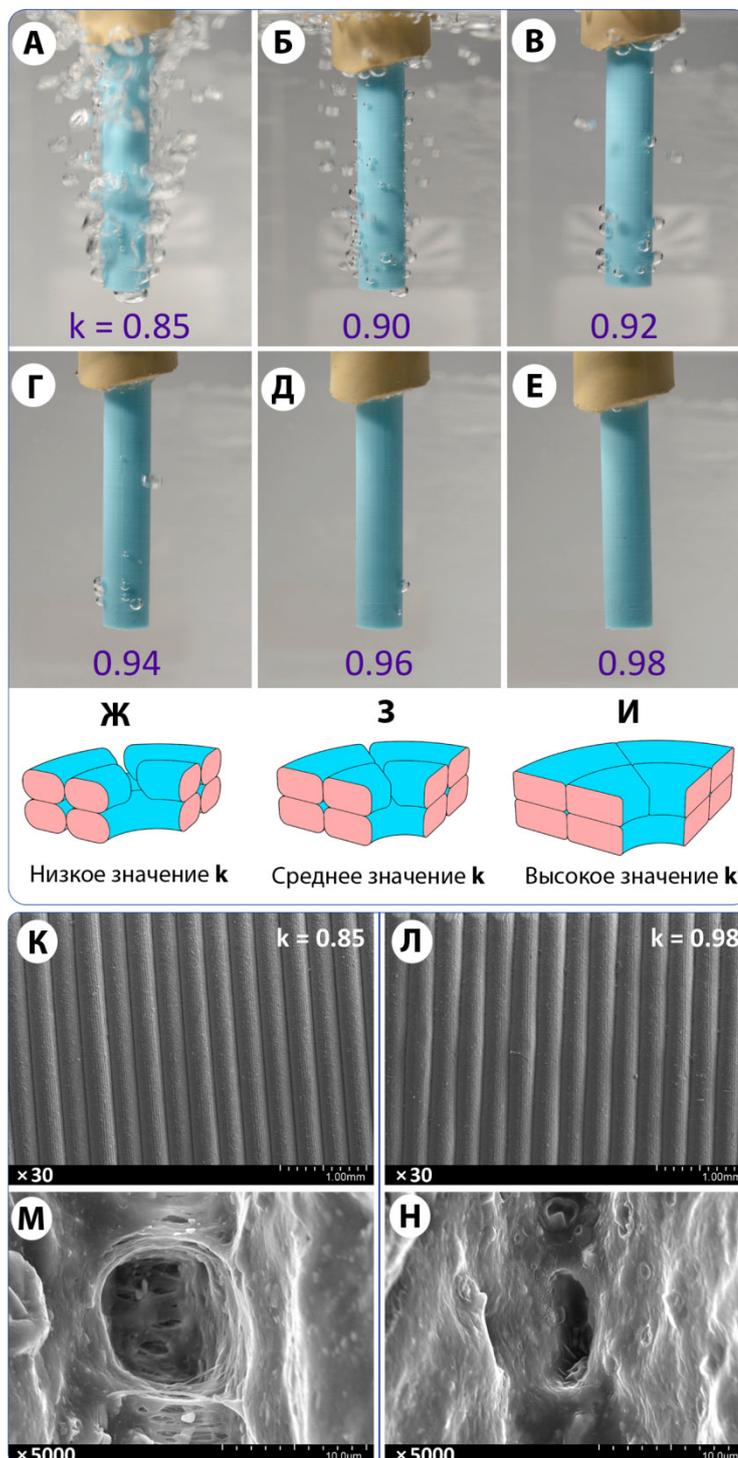


Рисунок 25. Оценка количества пор в стенке труб, изготовленных при различных значениях k (А-Е); схематическое изображение влияния значения k на пористость (Ж-И); сравнение пористости изделий с $k = 0,85$ и $0,98$ методом СЭМ.

Сканирующая электронная микроскопия наглядно продемонстрировала уменьшение размера пор при увеличении значения k от 0,85 до 0,98 (Рисунки 25К-Н). Поры, размером около 10 мкм при низком значении k практически полностью становятся закрытыми при высоких значениях k . Таким образом, найдены оптимальные параметры печати лабораторного оборудования.

Чтобы повысить удобство и производительность процедуры захвата наночастиц с помощью 3D-печати был изготовлен держатель сетки для ПЭМ (Рисунок 26). Модель держателя была спроектирована в программе для 3D моделирования. Рисунки 26Б и В иллюстрируют загрузку сетки в держатель.

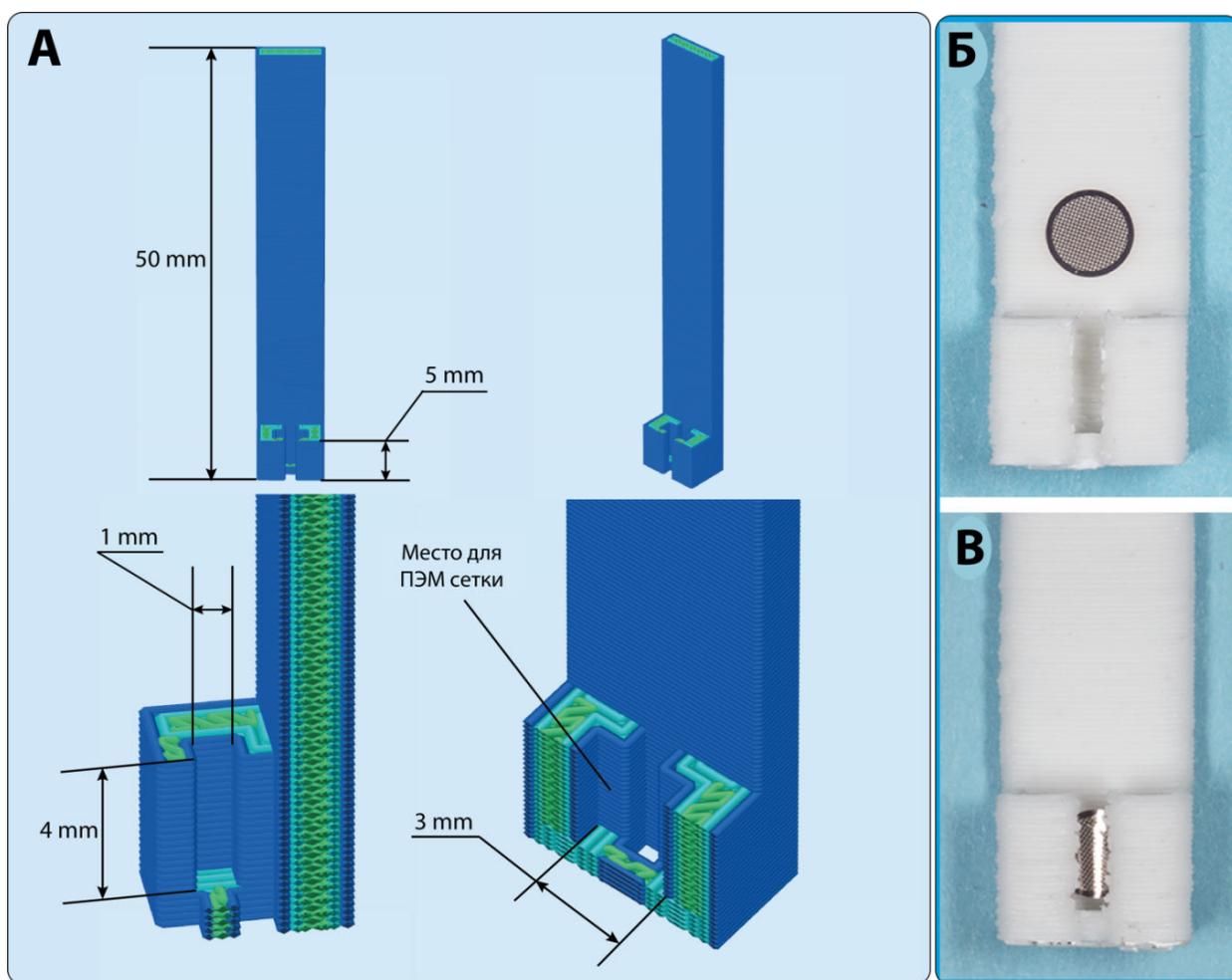


Рисунок 26. Полипропиленовый держатель, напечатанный с помощью 3D-принтера. Модель и габариты (А), держатель перед загрузкой сетки (Б) и установленная в держатель сетка (В).

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

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

3.2.1 Отслеживание одних и тех же палладиевых наночастиц по ходу каталитического процесса методами СЭМ и ПЭМ

Следующим логичным этапом исследования является визуализация вымывания палладия с гетерогенной подложки. Как было сказано выше, эта стадия имеет ключевое значение в катализе реакций кросс-сочетания с гетерогенным предшественником катализатора. Было решено провести эксперимент следующим образом. На бруске прессованного графита с размерами $25 \times 5 \times 2$ мм³ выбраны и охарактеризованы при помощи метода СЭМ 10 участков площадью примерно 1000×1000 нм², затем, разложением комплекса Pd₂dba₃, был нанесен палладий в количестве 80 мкг. После чего те же самые участки были вновь найдены и отсняты на сканирующем микроскопе.

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

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

В первом эксперименте расположение частиц палладия определялось до и после реакции Сузуки на одном и том же выбранном участке поверхности графитового бруска (Рисунки 27А-В). На Рисунке 27А показана выбранная область чистой исходной поверхности графита до осаждения палладия. Около 1000 наночастиц палладия со средним диаметром около 3 нм наблюдались в выбранной области после осаждения палладия (Рисунок 27Б). СЭМ-изображения выбранного ансамбля наночастиц получены с образца, находящегося 30 минут в реакции Сузуки (при конверсии 51%; Рисунок 27В). Полученные изображения сравнивали с изображениями тех же наночастиц перед реакцией. Качество изображения ухудшалось из-за загрязнителей, адсорбированными углеродным носителем из реакционной смеси во время реакции. Тем не менее, можно видеть, что большинство частиц сохранили свое расположение и размер (при этом средний размер частиц сохранялся на уровне около 3 нм). Также появились новые более крупные частицы, по-видимому, адсорбированные из реакционной смеси. Эти новые частицы, вероятно, состояли из йодида калия, образовавшегося во время реакции, так как ЭДС-анализ показал появление слабого сигнала калия на поверхности углеродного бруска после реакции.

В более жестких условиях реакции Хека растворение палладия и образование комплексов палладия в растворе могут стать более выраженными, чем в реакции Сузуки. На Рисунке 27Г показана чистая исходная графитовая поверхность перед осаждением палладия. Наночастицы палладия после осаждения наблюдаются на выбранной и исследованной ранее области (Рисунок 27Д). Реакцию Хека проводили при 140 °С в течение 1 часа до конверсии 11,5%. Наблюдая за теми же выбранными областями на графите мы обнаружили, что наночастицы остались на месте и не изменили свои размер и положение, что было продемонстрировано методом СЭМ (Рисунок 27Е). Затем нагревали реакционную смесь с тем же катализатором при 140 °С в течение дополнительных 8 ч до конверсии 22,5%.

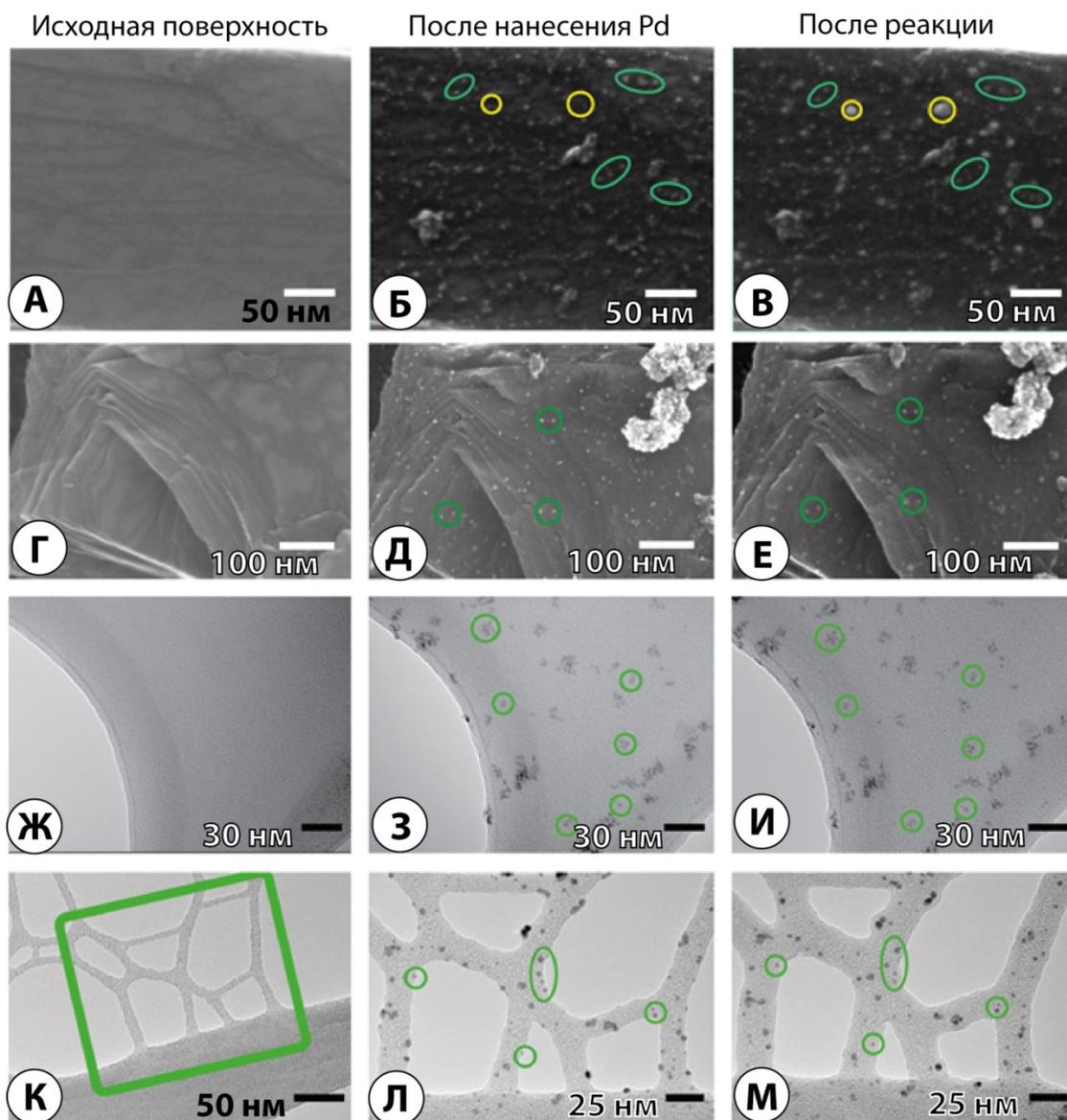


Рисунок 27. СЭМ и ПЭМ изображения одних и тех же участков углеродной подложки до нанесения палладия, после нанесения и после реакции. А, Г, Ж, К – исходные поверхности перед нанесением палладия, снятые соответственно СЭМ, СЭМ, ПЭМ, ПЭМ методами. Б, Д, З, Л – поверхности после нанесения палладия. Отсняты те же самые участки, что и ранее методами СЭМ, СЭМ, ПЭМ и ПЭМ соответственно. В, Е, И, М – участки после реакций Сузуки (В, И) и Хека (Е, М). Зелеными кружками показаны наночастицы, не изменившие своего положения. Отмечены не все наночастицы.

Последующее микроскопическое исследование катализатора не выявило изменений в расположении, форме и размере наночастиц палладия. Как видно из

эксперимента, реакция протекает с сохранением наночастиц палладия на поверхности графита.

Предполагая, что разрешения СЭМ недостаточно для обнаружения изменений в очень маленьких наночастицах, был использован метод ПЭМ для более детального изучения динамики палладиевых частиц (Рисунки 27Ж, З). В роли катализатора использовали медную сетку с углеродным покрытием для ПЭМ. Как и в случае графитового бруска изначально были выбраны участки до нанесения палладия, а затем исследованы эти же участки после нанесения. Реакцию Сузуки проводили при 70 °С, через 1 ч сеточку удаляли, промывали ацетоном и исследовали ранее исследованные участки с наночастицами (Рисунок 27И). Термическая деформация углеродной сетки слегка привела к смещению наночастицы относительно их исходных положений. Кроме деформации, никаких других изменений не произошло. Даже самые маленькие наночастицы остались нерастворенными (1 нм). Аналогичным образом проведена реакция Хека при 100 °С в присутствии палладия, нанесенного на аналогичную медную сетку с углеродным покрытием (Рисунок 27К). Температура в 100 °С была выбрана для предотвращения разрыва тонкого углеродного покрытия сетки (обычно реакцию проводят при 140 °С). Аналогичные результаты, как и в реакции Сузуки, были получены в этом случае (Рисунки 27К, Л, М).

Чтобы показать, что вымывание палладия происходит реакционные смеси были изучены на предмет наличия комплексов палладия. Показано, что палладиевые комплексы, найденные методом ИЭР-МС присутствуют в растворах обеих реакций Хека и Сузуки (Рисунок 28). Из этого следует, что палладий вымывается в раствор. Стоит пояснить большое количество сигналов на спектре. Как известно, существует 6 стабильных изотопов палладия: ^{102}Pd , ^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd , ^{108}Pd и ^{106}Pd , которые имеют различную долю в общем содержании палладия и комбинации молекул с различными изотопами палладия, а также других элементов (например, ^{13}C) формируют масс-спектр, состоящий из нескольких линий. Более чувствительные методы могут даже разрешать каждую из этих линий, формируя тонкую структуру расщепления.

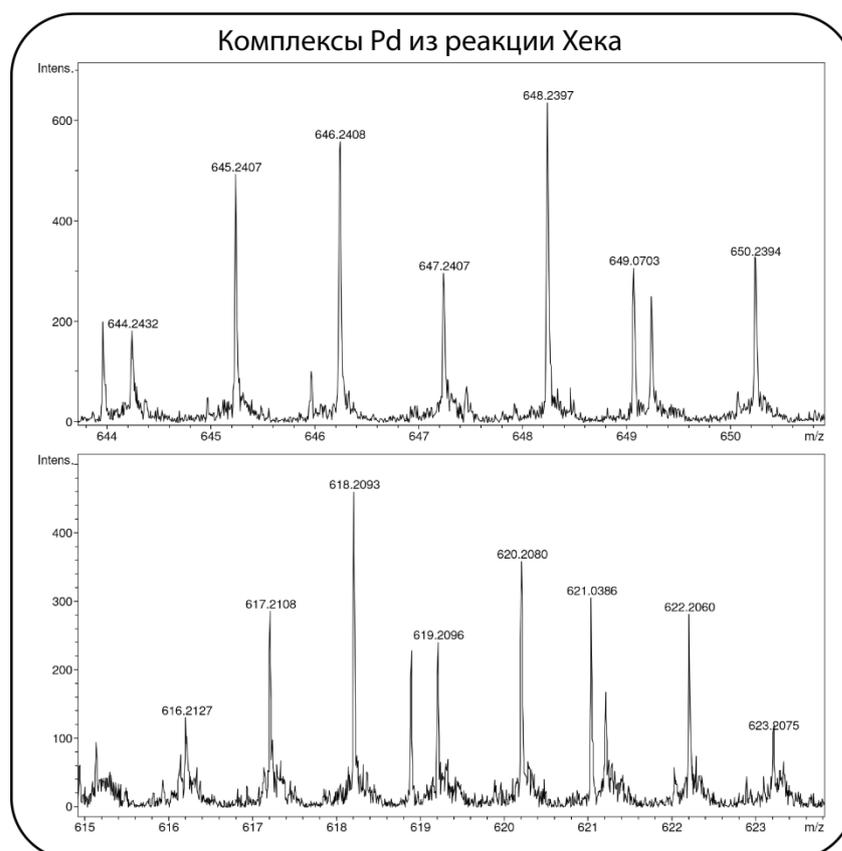
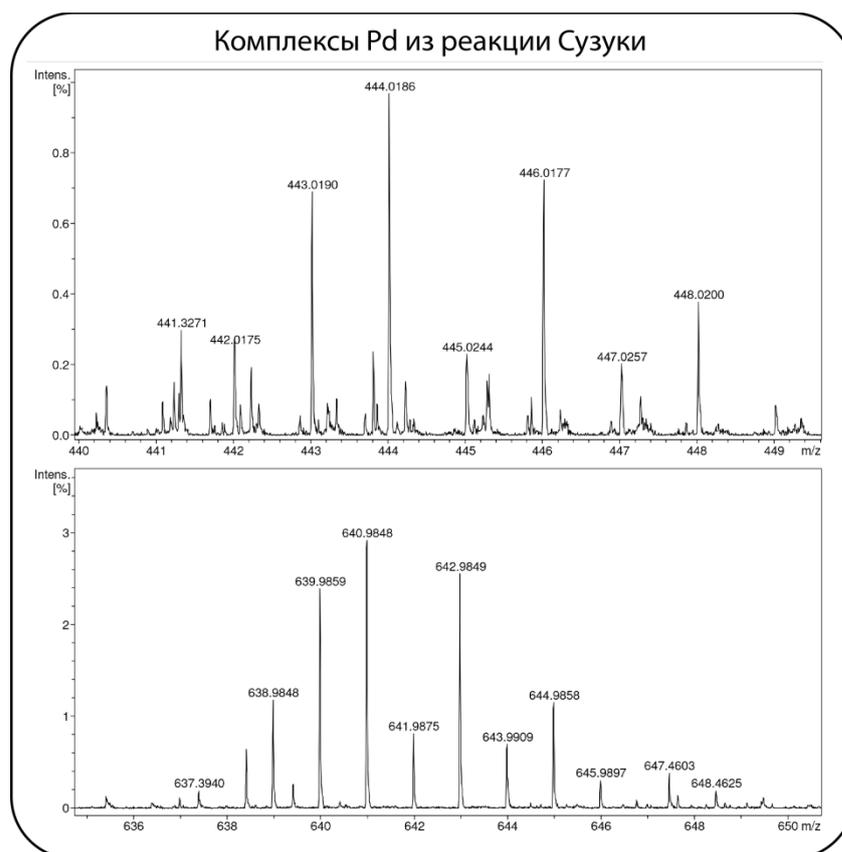


Рисунок 28. Палладиевые комплексы, найденные в реакционной смеси реакций Сузуки и Хека, зафиксированные методом ИЭР-МС.

3.2.2 Отслеживание отдельных атомов палладия по ходу каталитической реакции

Возможны две причины процессов, описанных выше.

1. Происходит послойное растворение наночастиц металла, поэтому визуальных изменений не происходит, хотя палладий вымывается в раствор. Однако в этом случае повторное использование катализатора не приведет к потере его активности.

2. Согласно второй гипотезе – на подложке катализатора имеются частицы, не видимые в обычных электронных микроскопах, а требующих для обнаружения приборы с атомарным разрешением. В этом случае при использовании катализатора эти активные частицы переходят в раствор и повторное использование катализатора приведет к значительной потере его активности.

Для поиска отдельных палладиевых атомов и субнанометровых кластеров палладий был осажден на углеродное покрытие медной сетки для ПЭМ. А полученные образцы были исследованы методом ADF-HR-STEM с коррекцией аберраций. Метод показал наличие отдельных атомов и субнанометровых кластеров палладия наряду с наночастицами размером 1-5 нм (Рисунок 29). По некоторым причинам атомы палладия имеют тенденцию концентрироваться вблизи наночастиц, а их плотность распределения уменьшается с увеличением расстояния от наночастицы. Использование сеток для ПЭМ позволило получить тонкие образцы для наиболее эффективного обнаружения отдельных атомов палладия, поэтому толщина подложки не вносила существенного шума в изображение.

Существуют работы, показывающие, что при некоторых значениях ускоряющего напряжения в микроскопе может происходить распыление наночастицы на атомы [193]. Однако, энергия распыления зависит от массы атома линейно. Эта энергия достигает для алюминия – 180 кВ, для меди – 420 кВ, для золота – 1320 кВ. Атомный вес меди 64 а.е., а палладия – 106 а.е., более чем в 1,5 раза больше. Следовательно, при ускоряющем напряжении 200 кВ, энергии недостаточно, чтобы разбить наночастицы палладия на атомы (для этого

требуется около 700 кВ). Поэтому можно предположить, что и наночастицы и атомы палладия концентрируются в областях повышенной дефектности углеродного материала. Более того, существуют предпосылки к этому предположению [121].

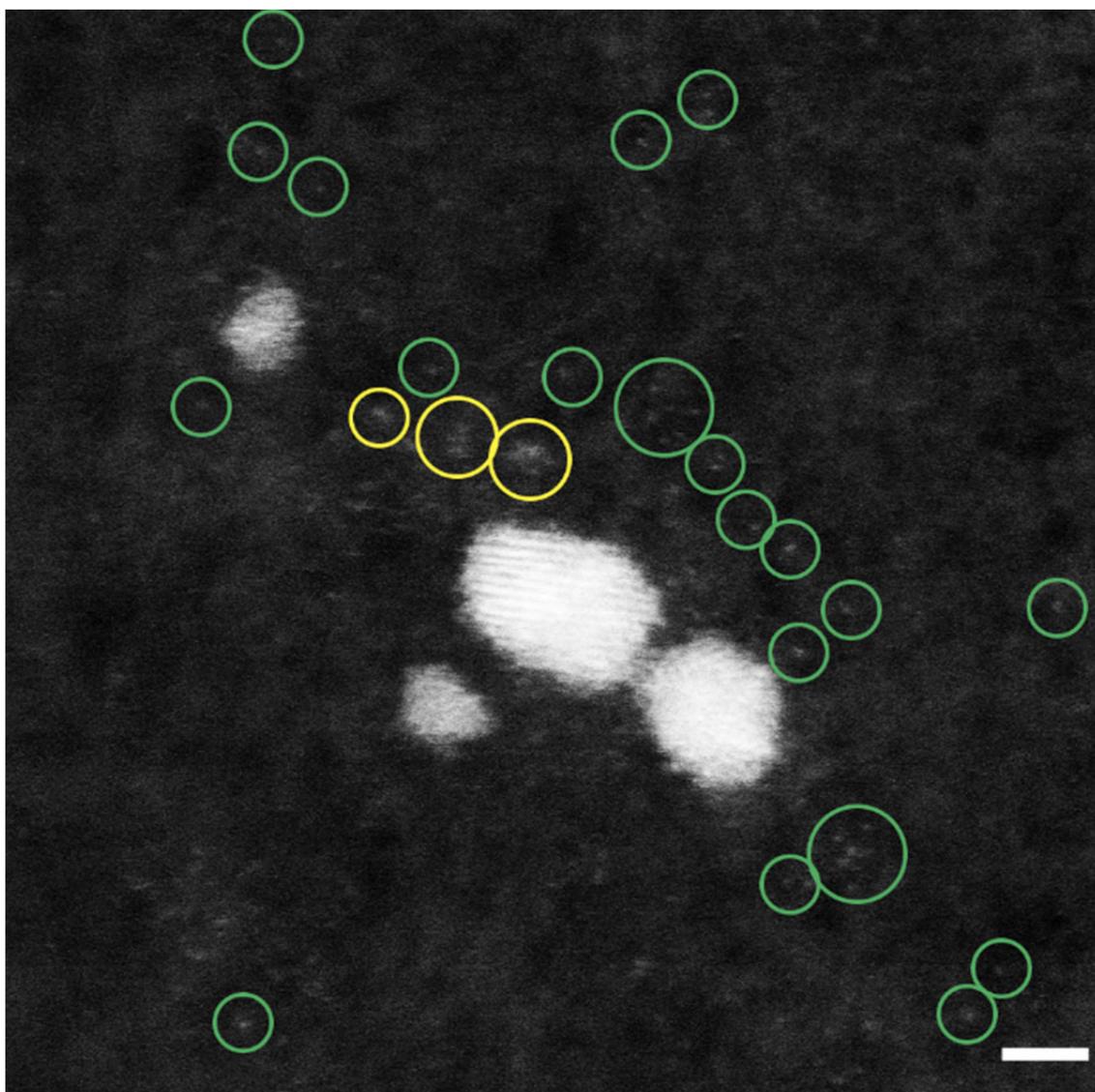


Рисунок 29. Наночастицы палладия и отдельные палладиевые атомы (зеленые кружки) и кластеры (желтые кружки) на углеродной подложке, снятые в темном поле. Масштабная шкала 2 нм.

Было изучено окружение выбранной наночастицы палладия до и после реакции Сузуки, чтобы понять, как ведут себя атомы палладия (Рисунок 30). Микроскопические исследования того же участка после реакции показали

исчезновение атомов, изначально окружавших наночастицу. Оказалось, что отдельные атомы перемещались в непосредственной близости от металлической наночастицы. Предыдущие исследования показали, что различные палладиевые частицы преимущественно связываются с дефектами на поверхности углеродных носителей [121]. Поверхность углеродного носителя может содержать тысячи карбоксильных и гидроксильных групп или оборванных связей на 1 мкм^2 площади поверхности углеродного материала. Отдельные атомы палладия могут связываться именно с этими активными центрами, образуя ковалентные связи с атомами кислорода или углерода (Pd-O-C или Pd-C) на дефектах углеродной подложки.

Чем меньше размер частиц палладия, тем больше они подвержены окислению кислородом воздуха. Такой атом палладия будет находиться в связанном состоянии до тех пор, пока он не окажется в восстанавливающей среде реакционной смеси. В реакции Сузуки спирты (этанол, метанол, пропанол) или растворители в реакции Хека (ДМФА, NMP) также легко восстанавливают Pd^{II} до Pd^0 . Таким образом, отдельные атомы палладия в условиях реакции могут мигрировать в раствор и работать как каталитические частицы в реакции кросс-сочетания. Это может объяснить наблюдаемые миграции отдельных атомов. Наночастицы в этом эксперименте остались на своих первоначальных местах после реакции (Рисунок 30А,Б), но изменяли свою форму (Рисунок 30В,Г).

Кроме того, в других местах видно, что несколько агломерированных наночастиц начали объединяться друг с другом во время реакции. Мостики между агломерированными частицами исчезли, что привело к образованию одиночной металлической частицы неправильной формы. В то же время отдельные соседние частицы могут изменить свою морфологию, с появлением узких мостов между ними и агрегатами (Рисунок 30Д,Е). Этот процесс может быть связан с перераспределением отдельных атомов в наночастицах. Важно отметить, что наблюдаемый эффект вряд ли связан с фазовыми переходами из-за высокой температуры.

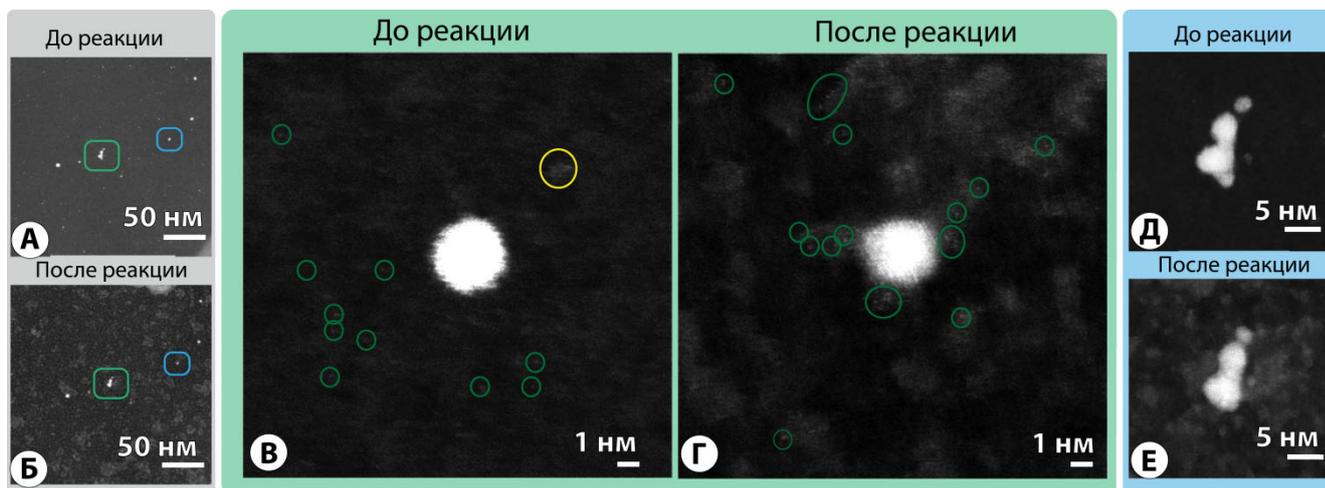


Рисунок 30. Отслеживание положения наночастиц, кластеров и отдельных атомов Pd. Изображения ADF-STEM палладиевого катализатора, нанесенного на покрытую углеродом поверхность сетки ПЭМ, демонстрируют изменение формы наночастиц палладия после реакции Сузуки. Изображения наночастиц на поверхности углерода до и после реакции с малым увеличением (А и Б), изображения с большим увеличением позволяют сравнивать формы наночастиц (В и Г) и их агрегатов (Д и Е) до и после реакции. Одиночные атомы Pd вблизи одной и той же наночастицы Pd до (В) и после (Г) реакции Сузуки, выделены кружками зеленого цвета и кластер палладиевых атомов – желтым цветом.

Предыдущие исследования фазовых переходов наночастиц металлов показали, что температура плавления кластера палладия диаметром 3 нм (456 атомов) составляет 1090 К [194]. Это также исключает влияние нагрева образца от электронного пучка на форму наночастиц.

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

1. Рост и сглаживание наночастицы (Рисунок 31, зеленые кружки и зеленые стрелки).
2. Образование мостиков между близколежащими наночастицами (Рисунок 31, голубые кружки и голубые стрелки).
3. Слияние двух частиц между собой с потерей границы раздела (Рисунок 31, красные кружки и красные стрелки).

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

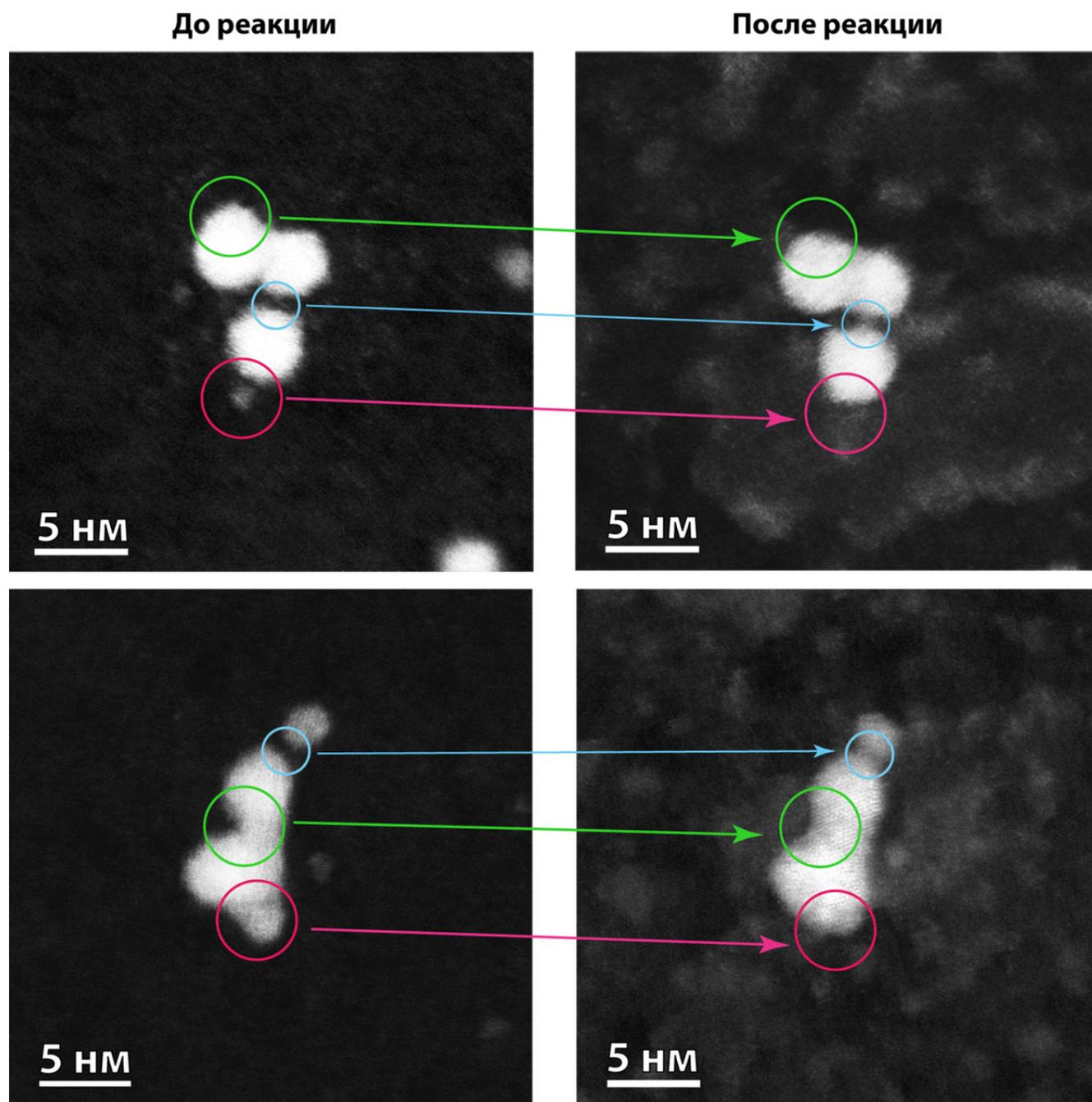


Рисунок 31. Наблюдаемые изменения в форме наночастиц до и после реакции С-С кросс-сочетания. Можно выделить 3 основных типа превращения: рост и сглаживание (зеленый маркер), образование мостиков (голубой маркер) и слияние (красный маркер).

3.2.3 Оценка вклада отдельных атомов палладия в эффективность нанесенных катализаторов

Поскольку обнаружено, что наночастицы остаются неизменными после реакции, в то время как отдельные атомы демонстрируют лабильность и переходят в раствор из подложки, представляет значительный интерес выяснить, как различные типы палладия влияют на каталитическую активность. Чтобы изучить этот вопрос, была проведена реакция Хека с загрузкой палладия 1 мол.% относительно субстратов (арилйодида и стирола) при 140 °С в течение 10 минут (Рисунок 32, раствор а). Через 10 минут не было зафиксировано образование продукта. Затем катализатор переносили в аналогичную реакционную смесь (Рисунок 32, «перенесенный»). Продолжили нагревание растворов с удаленным катализатором (Рисунок 32, «растворенный») и новой реакционной смеси с перенесенным в нее катализатором. Через 8 ч конверсия в реакционной смеси с растворенным палладием (а) составила 54%, тогда как в растворе с перенесенным катализатором - только 19%. Таким образом, даже 10 минут было достаточно, чтобы получить долю активного палладия, необходимую для реакции. Согласно ICP-AES, это количество составило всего 0,36 мкг (0,45% от общего количества палладия), и в течение следующего часа вымылось еще 0,20 мкг палладия.

Если реакцию со свежеприготовленным катализатором на носителе проводить в течение 1 часа (раствор б), а затем катализатор перенести в новую реакционную смесь (раствор б «перенесенный»), то идет двукратная потеря его начальной активности. Через 8 ч конверсия в исходном растворе без твердого катализатора составила 46%, в то время как в растворе с переложением катализатора она приблизилась к 10%. На первый взгляд кажется, что разница в конверсиях между растворами в 30 % не столь существенна, однако, стоит помнить, что конверсию в 10-20% дал катализатор с количеством палладия 99,6% от начального количества, а лишь оставшиеся доли процента палладия дали конверсию около 50%.

Аналогичные результаты были получены для реакции Сузуки. По данным ИСП-АЭС, в течение первого часа вымылось 0,4 мкг палладия (0,5% от общего количества палладия), что было достаточно для 100% конверсии субстратов в

течение 1 часа. Присутствие растворенного палладия в форме молекулярных комплексов в реакционных смесях было подтверждено с помощью ИЭР-МС.

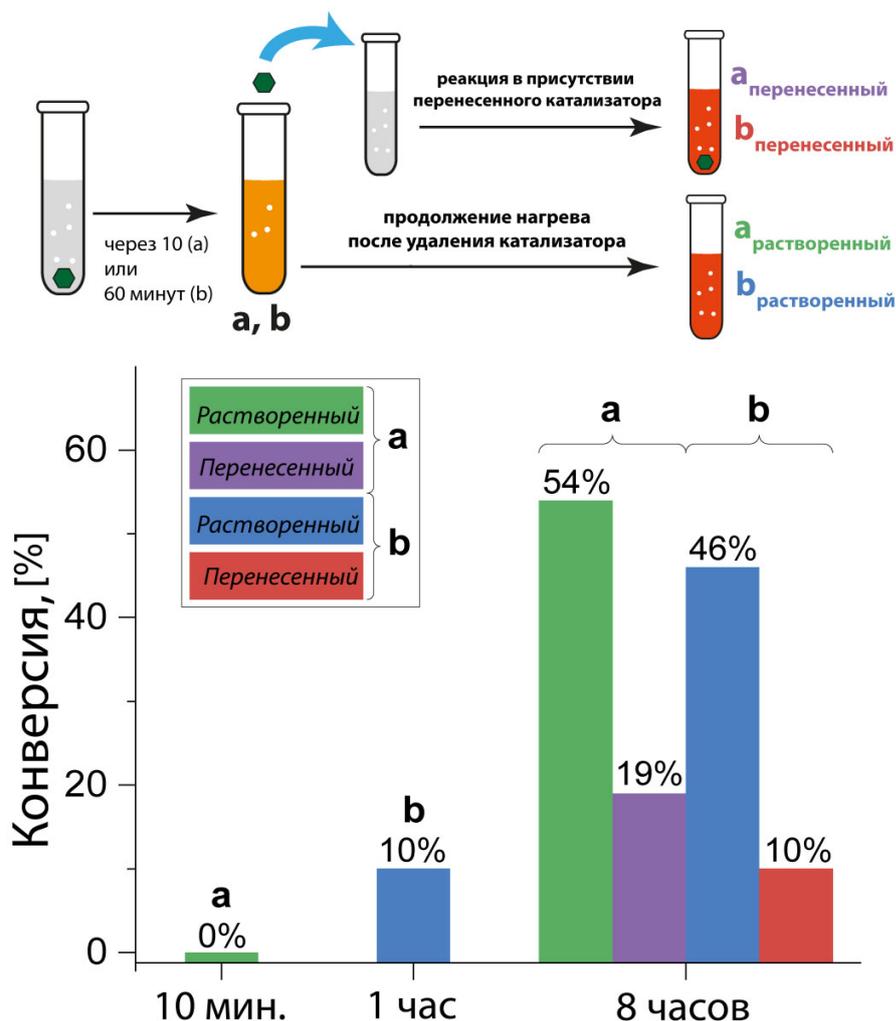


Рисунок 32. Зависимость конверсии в реакции Хека от времени и каталитической системы: катализатор проработал 10 мин (a) и был перенесен в новую реакционную смесь (a-перенесенный); реакционная смесь далее нагревалась без Pd/C катализатора (a-растворенный); катализатор проработал 60 мин (b) и был перенесен в новую реакционную смесь (b-перенесенный); реакционная смесь далее нагревалась без Pd/C катализатора (b-растворенный). Гистограмма показывает конверсии арилгалогенида в продукт в «растворенных» и «перенесенных» системах.

Таким образом, большая часть палладия (99,5 масс.% Pd в реакции Сузуки и 99,6 масс.% в реакции Хека), которая осталась на подложке, обеспечивала

заметно более низкую конверсию, чем палладий, вымытый в раствор (только 0,5 масс.% и 0,4 масс.% соответственно). Отсюда следует, что менее 1% палладия может быть вовлечено в каталитический цикл. Кроме того, наблюдается чрезвычайно низкая активность палладия, который остался на подложке. Вышеуказанные эксперименты по отслеживанию наночастиц и отдельных атомов показывают, что вымываются преимущественно отдельные атомы, а наночастицы остаются на подложке практически неактивными.

Следует отметить, что вымывание отдельных атомов палладия с поверхности углеродной подложки энергетически более выгодно, чем с поверхности наночастиц металла. Энергии связи атома палладия с различными дефектами на поверхности углерода составляют 30,5–52,5 ккал/моль (для связи Pd–O–C) и 30,5–71 ккал/моль для связей Pd–C, а энергия отрыва атома палладия от наночастиц лежит в пределах 82,9–115 ккал/моль [90, 121, 195].

Эти эксперименты показывают, что значительная часть палладия не участвует в реакции, 99% палладия в форме наночастиц остается «мертвым». Кроме того, обнаружено, что отдельные атомы Pd на поверхности носителя несут основную ответственность за каталитическую активность. Возможно, активность дополнительно обеспечивается за счет небольшой доли атомов, вымытых из внешнего слоя наночастиц в жидкую фазу. Вымывание целых наночастиц, очевидно, не характерно для таких систем. Ушедшие в раствор атомы палладия могут повторно связываться с носителем после реакции, образуя новое распределение отдельных атомов на его поверхности, как мы можем видеть на Рисунке 30. Кроме того, атомные перегруппировки вызывают изменения в форме наночастиц, вызывают их агрегацию во время реакции, что демонстрирует истинную динамическую природу каталитических систем.

3.2.4 Оценка фактического числа оборотов активной формы палладиевого катализатора

Чтобы определить фактическую активность и число оборотов (TON) различных центров палладия (атомов и наночастиц) в каталитической реакции, необходимо

изучить одну полностью охарактеризованную частицу катализатора, поскольку необходимо знать точное количество частиц палладия на носителе. Для этой цели были выбраны отдельные частицы углеродных материалов с нанесенным палладием для следующих экспериментов. В качестве модельных катализаторов использовали палладий на наноглобулярном углероде (NGC) с большой площадью поверхности ($116 \text{ м}^2/\text{г}$) и палладий на графите (GR) с чрезвычайно сложной морфологией поверхности (удельная площадь $4 \text{ м}^2/\text{г}$).

В катализаторе с 1 масс.% Pd на NGC, наночастицы металла имели равномерное распределение по размерам со средним диаметром $3,6 \pm 0,3 \text{ нм}$ и были равномерно распределены по поверхности углерода. В катализаторе с 1 масс.% Pd на графите, наночастицы были больше и имели более широкое распределение по размерам со средним значением $5,2 \pm 0,5 \text{ нм}$. Образец 10 масс. % Pd на графите представлял ассортимент размеров и форм со значительно большими агрегатами (Рисунок 33).

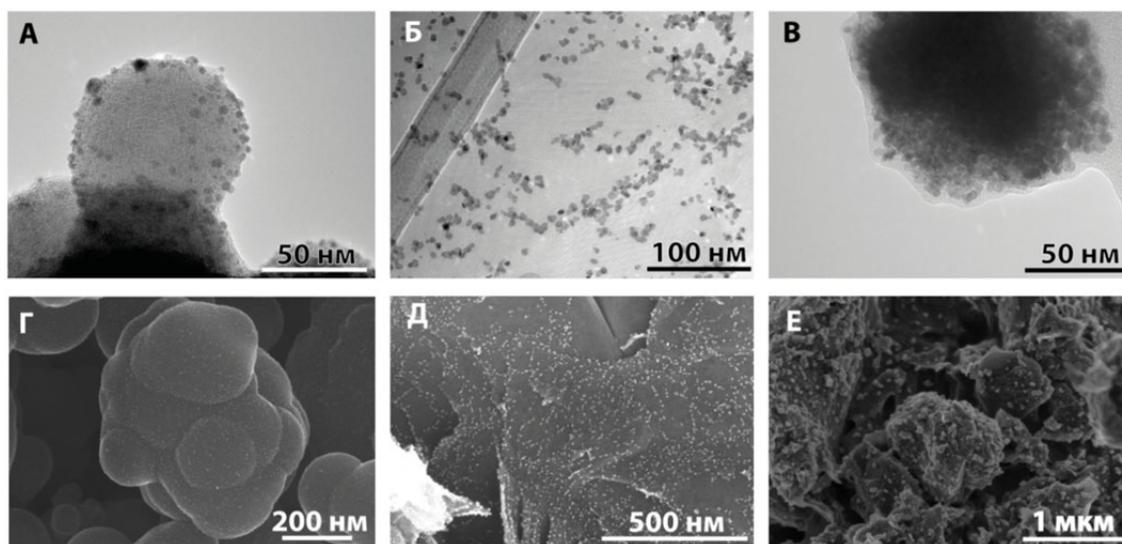


Рисунок 33. Изображения наночастиц палладия систем 1% Pd/NGC, 1 % Pd/графит и 10% Pd/графит, полученные методом ПЭМ (А, Б и В соответственно) и методом СЭМ (Г, Д и Е соответственно).

Удивительно, но при более высоком содержании металла в 10 масс.% Pd на графите наблюдалось появление довольно однородных наночастиц с более узким распределением по размерам по сравнению с 1 масс.% Pd на графите.

Определенный вручную средний размер наночастиц в 10 масс.% Pd на графите составлял $4,8 \pm 0,2$ нм, несмотря на это ожидалось, что активность этого материала будет ниже из-за высокой степени агрегации (Рисунок 34).

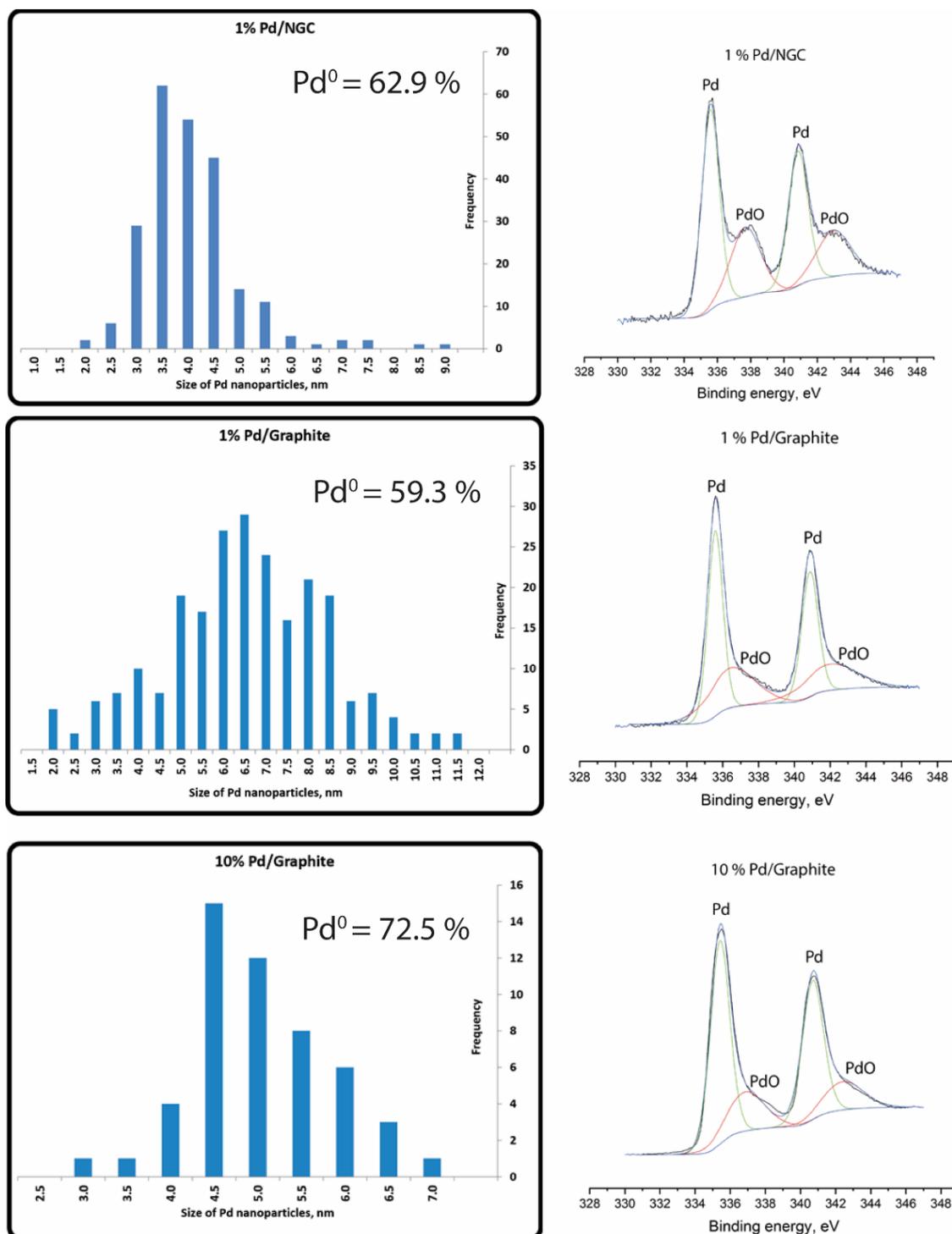


Рисунок 34. Гистограммы распределения по размерам наночастиц в катализаторах 1% Pd/NGC, 1% Pd/Gr и 10%/Gr, а также РФЭС спектры палладия в этих системах.

Расчет проводился для сферического приближения формы наночастиц в предположении гранецентрированной кубической упаковки палладия. Содержание атомов Pd в повторных опытах для Pd 1 масс.% по NGC варьировался от $5,43 \times 10^5$ до $2,79 \times 10^7$, то есть в пределах двух порядков.

Электронные свойства частиц Pd в приготовленных материалах анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Все материалы имеют характерные сигналы в области 333–346 эВ. Основной сигнал палладия соответствовал Pd⁰ (59,31%, 62,94% и 72,45% для 1% Pd/Gr, 1% Pd/NGC и 10% Pd/Gr, соответственно). Остальная часть палладия была в форме PdO, что указывает на то, что поверхность частиц палладия в таких катализаторах значительно окисляется, при этом доля Pd^{II} коррелирует с распределением по размерам и агломерацией наночастиц Pd. Поскольку более мелкие неагрегированные наночастицы имеют более высокую площадь поверхности (по отношению к объему), они более подвержены окислению. Эта корреляция сохраняется для материалов с 1% Pd, но менее выражена для 10% Pd/Gr из-за значительной агломерации. Все реакции проводились в восстановительной среде, и весь Pd^{II} в контакте с растворителями и реагентами восстанавливается до Pd⁰.

3.2.5 Реакция на одной частице катализатора Pd/C

Реакция Сузуки между 4-нитроидбензолом и 4-метоксифенилбороновой кислотой была выбрана в качестве модели для оценки каталитических свойств отдельных углеродных частиц с нанесенным катализатором. Была разработана специальная методика и процедура для исследования отдельных частиц катализатора. Для отбора отдельных частиц микронного размера использовался наноманипулятор (Рисунок 35).

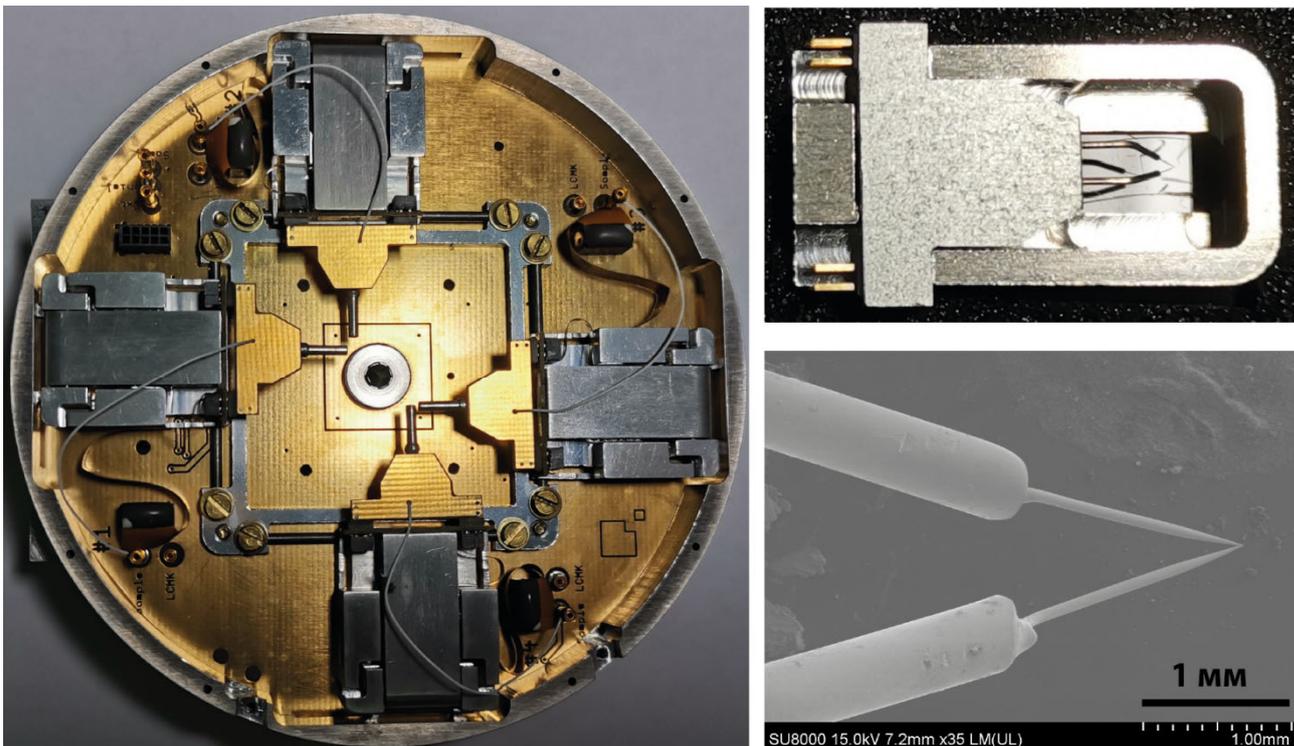


Рисунок 35. Наноманипулятор и нанопинцет для работы с микрометровыми образцами в камере электронного микроскопа.

Отдельные частицы углеродных материалов с нанесенным палладием отбирали в камере сканирующего электронного микроскопа (Рисунок 36) с помощью микропинцета наноманипулятора (Рисунок 36А, 37Б). Отобранные частицы собирали на поверхности кристаллов хлорида натрия для дальнейших манипуляций (Рисунок 36Б, 37В). Сохранение углеродных частиц на поверхности NaCl было подтверждено. Наноманипулятор был извлечен из камеры микроскопа, а затем помещен обратно. В результате частицы Pd/C на поверхности NaCl сохранили свое местоположение.

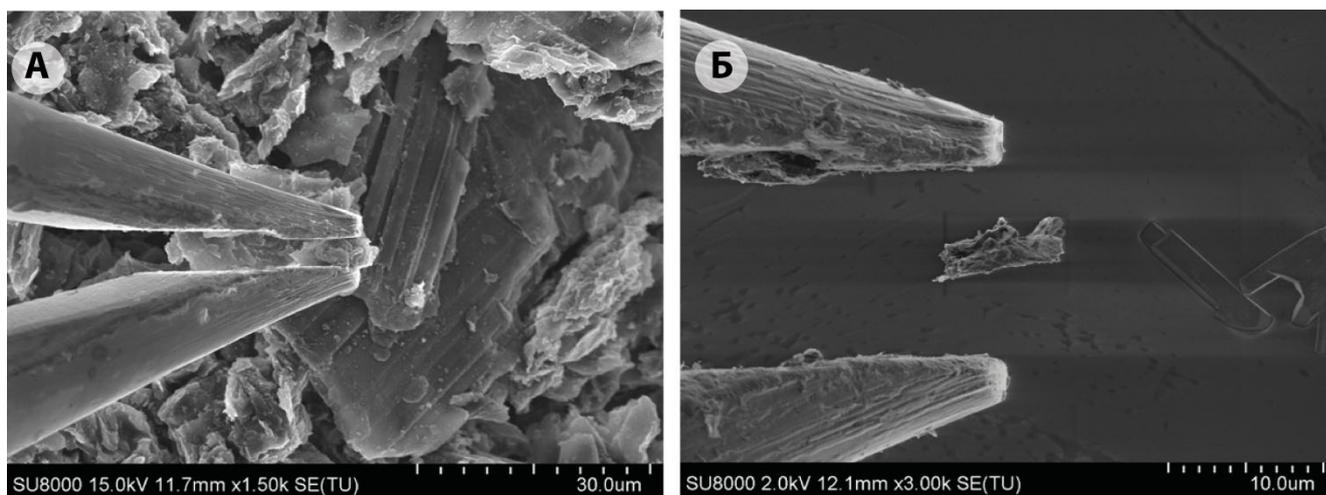


Рисунок 36. СЭМ изображения микропинцета наноманипулятора в момент захвата микрочастицы катализатора (А) и после перекладывания этой частицы на кристаллик NaCl (Б).

Успешно приготовленные кристаллы NaCl с образцом помещали в стеклянный капилляр, который затем наполняли реакционной смесью. После нагревания капилляра в герметичной пробирке реакционную смесь переносили в вialу со стандартным раствором ^{13}C -меченного продукта реакции в MeOH. Для определения выхода реакции методом изотопного разбавления была использована масс-спектрометрия с химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД-МС) (Рисунок 37).

Оптимизированные условия для модельной реакции показаны на Рисунке 37Г. В качестве эксперимента сравнения реакцию проводили с кристалликом соли такого же размера, но без частицы катализатора. Частицы Pd на углероде, помещенные на кристаллик NaCl, использовали в реакции Сузуки. Выходы реакции были измерены с помощью количественного масс-спектрометрического подхода изотопного разбавления, путем вычисления отношения интенсивности сигнала продукта к ^{13}C -меченному стандарту (Рисунок 37Д).

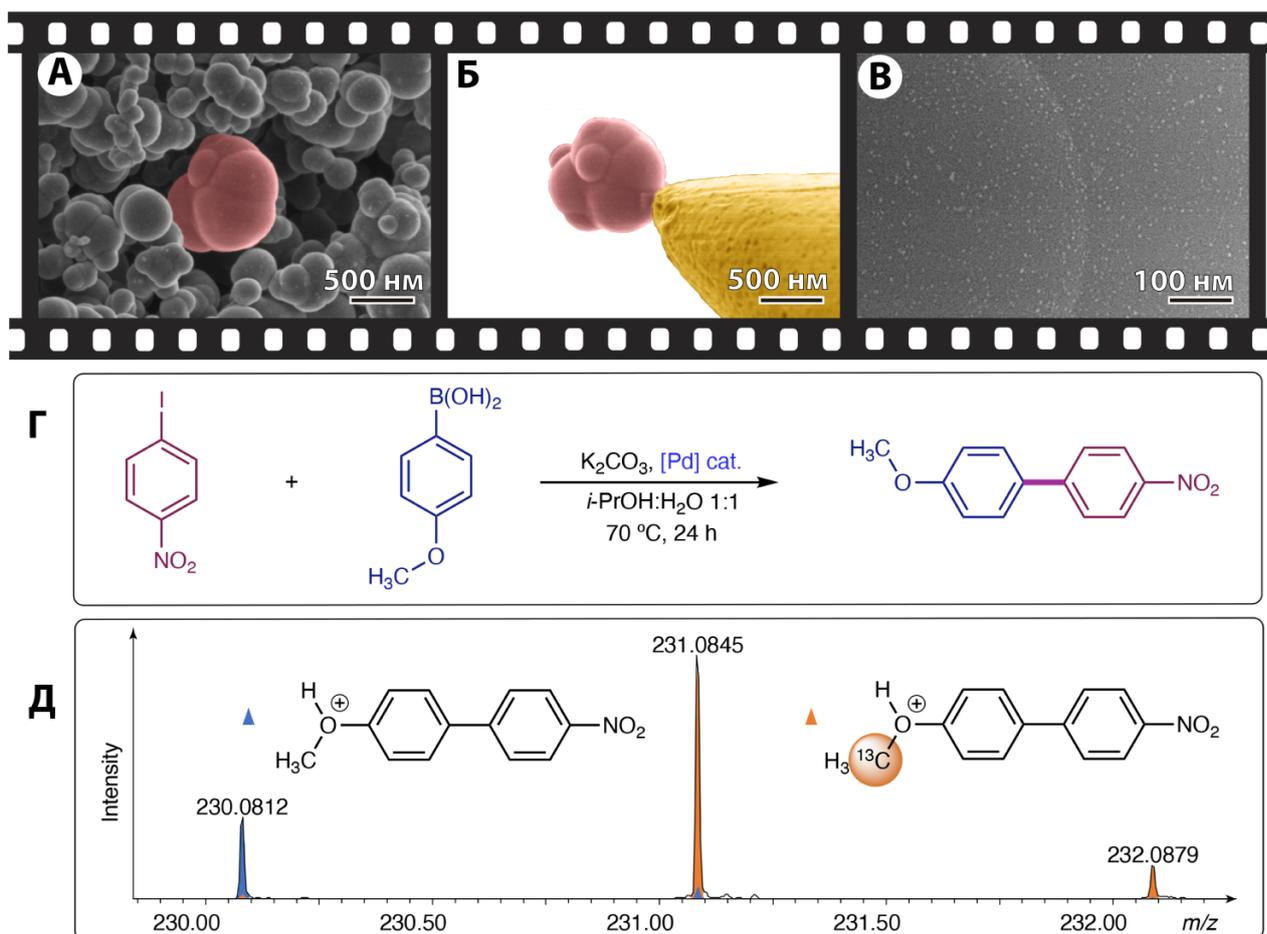


Рисунок 37. Исходная частицы катализатора Pd/C, захваченная наноманипулятором (А) и (Б), кадры из видеозаписи захвата частицы. Поверхность 1% Pd на NGC (В). Схема модельной реакции Сузуки (Г). Участок ХИАД-МС-спектра реакционной смеси в растворе CH_3OH , увеличенный до области продукта с ^{13}C -меченным стандартом (Д).

Поскольку продукт реакции, меченный по ^{13}C , обладает одинаковой степенью ионизации с не изотопно-меченым продуктом, то учитываются все эффекты, и количество полученного продукта может быть оценено с очень хорошей точностью. Для каждого из трех одностатичных экспериментов Pd/углерод всю последовательность повторяли несколько раз для воспроизводимости и репрезентативности.

Измеренное содержание продукта для каждой реакции было пересчитано в число оборотов и частоту оборотов (TON и TOF; Таблица 4). Наибольшее

значение TON, равное 1.6×10^9 , было получено при наименьшем числе атомов Pd, находящихся в наночастицах.

Таблица 4. Измеренная каталитическая активность для всех изученных катализаторов из единичных углеродных частиц с нанесенным палладием.

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

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

Повышенное содержание металла не улучшило конверсию реакции. Напротив, TON для графитовой подложки (максимум $2,4 \times 10^9$) был ниже, чем для NGC, что соответствовало самой низкой загрузке Pd, используемой для этого материала. Увеличением общего содержания Pd с 1 масс.% до 10 масс.% не удалось улучшить каталитические характеристики материала. Наибольший TON $2,4 \times 10^9$ был достигнут с $2,7 \times 10^7$ атомов Pd, что не превышает лучший результат для 1 масс.% Pd на графите ($1,6 \times 10^9$ TON для $2,8 \times 10^5$ атомов Pd). Причина малой

активности (более низкие значения TON для 10% Pd/C по сравнению с 1% Pd/C) может быть связана с тем, что большая часть палладия дезактивируется при больших нагрузках. Доля палладия в форме крупных наночастиц увеличивается по сравнению с палладием в форме отдельных атомов и кластеров в результате созревания по Оствальду. В то же время число отдельных атомов палладия может быть ограничено количеством дефектов на поверхности подложки, на которой они стабилизируются. Следовательно, число активных отдельных атомов не увеличивается с увеличением загрузки палладия при получении катализатора на носителе, и, следовательно, активность каталитической системы не увеличивается.

С такой высокой каталитической активностью, хорошие количественные конверсии реагентов в продукт могут быть получены с минимальным количеством катализатора. Для получения минимального количества катализатора без использования наноманипулятора проведен следующий эксперимент. Микрокаплю суспензии 1% Pd/NGC в изопропиловом спирте помещали на кристаллик хлорида натрия. Крошечное пятно, едва различимое невооруженным глазом, содержало около 100 000 глобул NGC. Реакцию Сузуки в присутствии данного катализатора проводили до 33% конверсии (по данным ХИАД-МС) в течение суток. Реакционную смесь разбавляли метанолом и ранее разработанным методом осуществляли захват частиц NGC путем помещения сетки для ПЭМ в виалу с реакционной смесью. Агломераты частиц NGC, прикрепленные к углеродной поверхности медной сетки, были обнаружены при последующем исследовании методом ПЭМ (Рисунок 38).

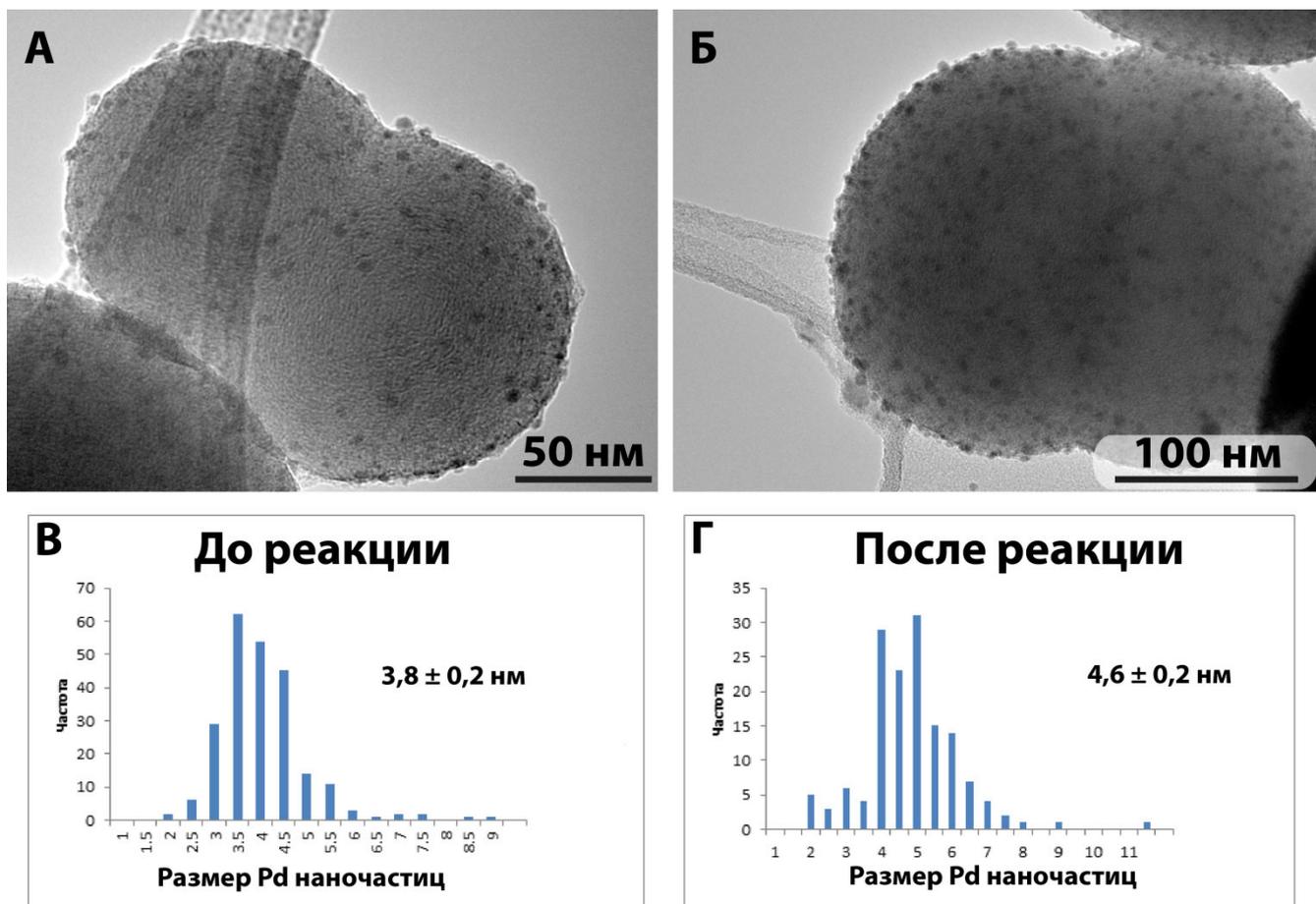


Рисунок 38. Поверхность частиц после реакции (А, Б) и распределение наночастиц палладия по размерам до (В) и после (Г) реакции.

По итогам обнаружено, что палладий в виде наночастиц остается на подложке (Рисунок 38 А,Б), размер частиц при этом незначительно увеличивался с 3,8 до 4,6 нм (Рисунок 38, гистограммы В и Г). Таким образом, значимые (несколько десятков %) конверсии исходных реагентов в продукт реакции могут быть получены со следовым количеством катализатора. Более того, наибольшая часть палладия остается в виде неактивного («мертвого») металла, который не играет роли в каталитическом процессе.

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

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

3.3.1 Синтез фосфор-допированного углеродного материала из пятичленного фосфор-гетероциклического соединения

Для получения углеродного материала с включенными в углеродную решетку атомами фосфора предложена методика высокотемпературного разложения фосфор-органического материала. Этот материал должен обладать рядом характеристик: иметь высокую температуру плавления и кипения (высокую молекулярную массу), содержать ароматические кольца и фосфор, включенный в гетероцикл. Высокая температура плавления и кипения необходима, чтобы в процессе пиролиза материал не улетучивался, благодаря ароматическим кольцам возможно их сшивание между собой при высокой температуре, что приводит к формированию графеновой плоскости. Такими характеристиками обладает 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксид (PPPO, Рисунок 39).

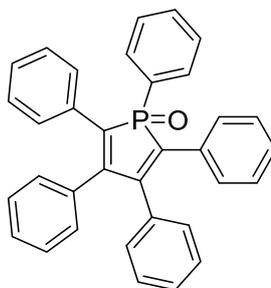


Рисунок 39. Вещество, выбранное для синтеза фосфор-допированного углеродного материала – 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксид.

Карбонизация 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксида проводилась при микроволновом облучении с использованием специально разработанной системы (Рисунок 40). Твердый РРРО (200 мг) помещали в кварцевый стакан, который закрывали кварцевой крышкой, затем стакан помещали в кварцевый стакан большего диаметра со слоем графитового порошка на дне (Рисунок 40А). Устройство было закрыто кварцевой чашкой Петри и было облучено микроволновым излучением магнетрона с частотой 2,45 ГГц в течение 3 минут (Рисунок 40Б). За это время графит, поглощая СВЧ-излучение разогревается до температуры ~1200 °С. Контроль температуры проводился лазерным пирометром и найденная температура каления графита соответствовала опубликованным ранее значениям [196].

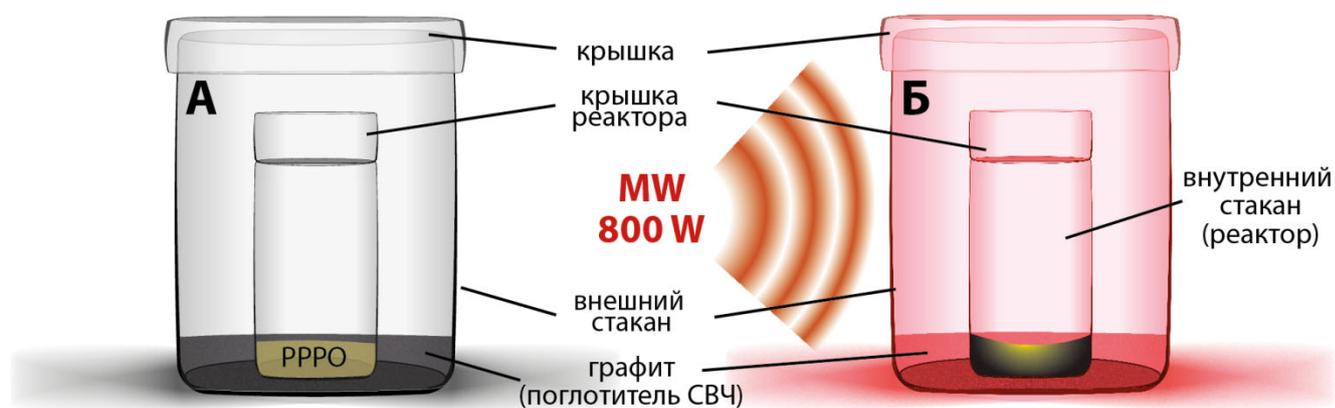


Рисунок 40. Система для карбонизации фосфор-органического соединения, инициированной микроволновым излучением.

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

Полученный углеродный материал имел уникальные характеристики. Оказалось, что вся поверхность материала покрыта каплями фосфорной кислоты размером от нескольких десятков нанометров (Рисунок 41) до нескольких микрометров (Рисунок 42). Образец, обработанный в течение 2 мин, содержит капли диаметром около 50 нм (Рисунок 41); увеличение времени нагрева до 3 минут увеличивает средний диаметр капли до 1 мкм (Рисунок 41). Под электронным пучком при ускоряющем напряжении 30 кВ капли начинают сливаться между собой, вероят-

но, из-за изменения температуры поверхности капли меняется значение поверхностного натяжения, что и приводит к сливанию близлежащих капель. В некоторых случаях этот эффект наблюдали и при низких ускоряющих напряжениях и/или низком значении тока пучка.

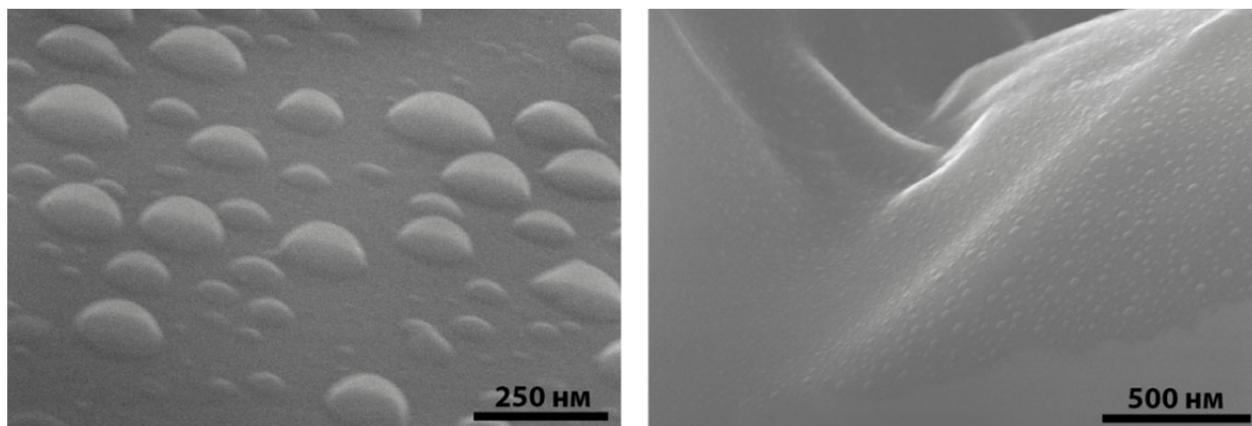


Рисунок 41. СЭМ изображение капель фосфорной кислоты на фосфор-допированном углеродном материале, полученные при разложении производного фосфола в течение 2-х минут.

Уникальность материала заключается в том, что он является примером стабильной системы liquid on solid (жидкость на твердом), где жидкая фаза имеет микронные и меньше размеры. Обычно такие системы являются крайне нестабильными и быстро претерпевают одно из двух или одновременно два преобразования – капли сливаются между собой или капли испаряются/диспергируются в окружающую среду из-за очень высокого лапласового давления, возникающего внутри [197], согласно уравнению 1.

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{R} \quad (1)$$

где ΔP – разность давлений снаружи и внутри капли, σ – поверхностное натяжение, θ – краевой угол смачивания, R – радиус капли.

Из уравнения (1) видно, что с уменьшением радиуса капли давление внутри жидкости растёт. Именно поэтому крайне сложно получить стабильные жидкие системы микронного размера. И тем интереснее явление стабилизации (не менее 6 месяцев) капель на одном и том же месте.

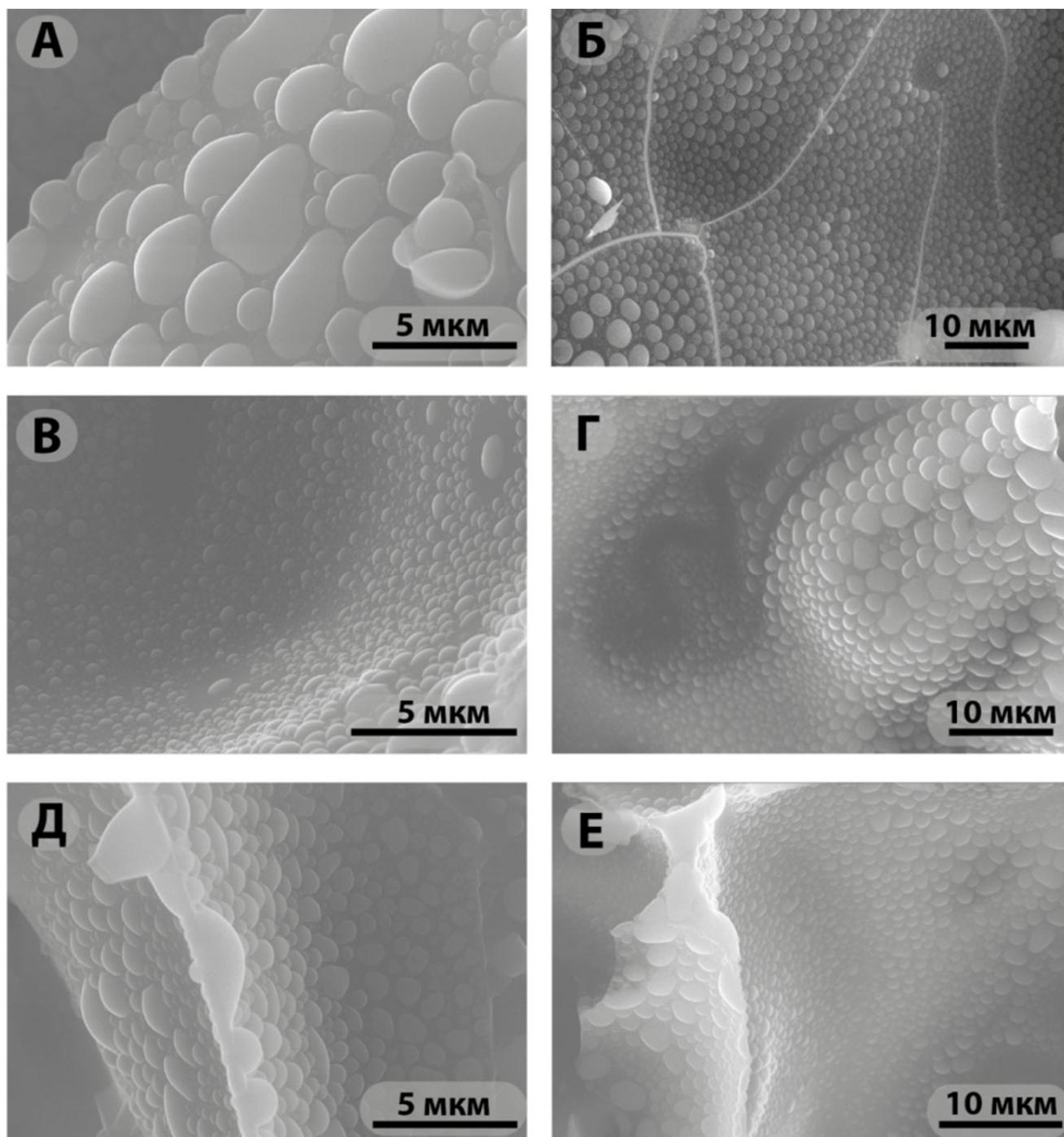


Рисунок 42. СЭМ изображения капель фосфорной кислоты на фосфор-допированном углеродном материале, полученные при разложении производного фосфола в течение 3-х минут.

Материал стабилен при обработке апротонными органическими растворителями (хлороформ, хлористый метилен, толуол), что является важным требованием для ряда практических применений. Прямое смешивание с органическими растворителями не вызывало разрушения гибридного материала, что подтвердило исключительную стабильность таких материалов. Разумеется, было очень интересно проанализировать синтетический процесс и понять природу эффекта стабилизации в полученном материале.

Доказательством того, что капли действительно являются жидкими является следующий эксперимент. В камеру сканирующего электронного микроскопа поместили наноманипулятор с вольфрамовой иглой, имеющей закругление конца около 100 нм, и образец материала с каплями. Иглой манипулятора можно проводить по поверхности образца, одновременно записывая видеоролик. Несколько стоп-кадров видеозаписи представлены на Рисунке 43.

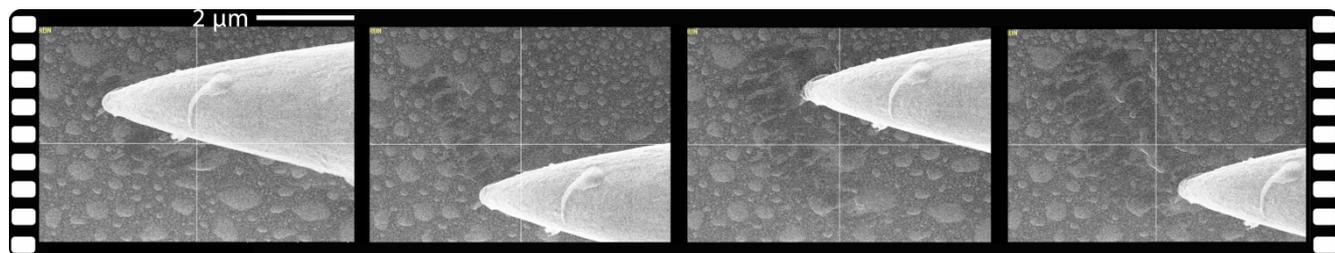


Рисунок 43. Стоп-кадры из видеоролика, показывающего физическое воздействие (размазывание) капель иглой наноманипулятора.

Тест с иглой наноманипулятора показал, что капли действительно ведут себя как жидкие частицы. Они сливаются между собой, смазываются при проведении иглы по поверхности. Чтобы подтвердить, что капли действительно являются фосфорной кислотой образец полученного материала был смешан с дейтерированной водой, профильтрован и фильтрат был проанализирован при помощи ^{31}P -ЯМР. В результате был получен спектр с только одним пиком, имеющим химический сдвиг, соответствующему химическому сдвигу фосфорной кислоты (Рисунок 44).

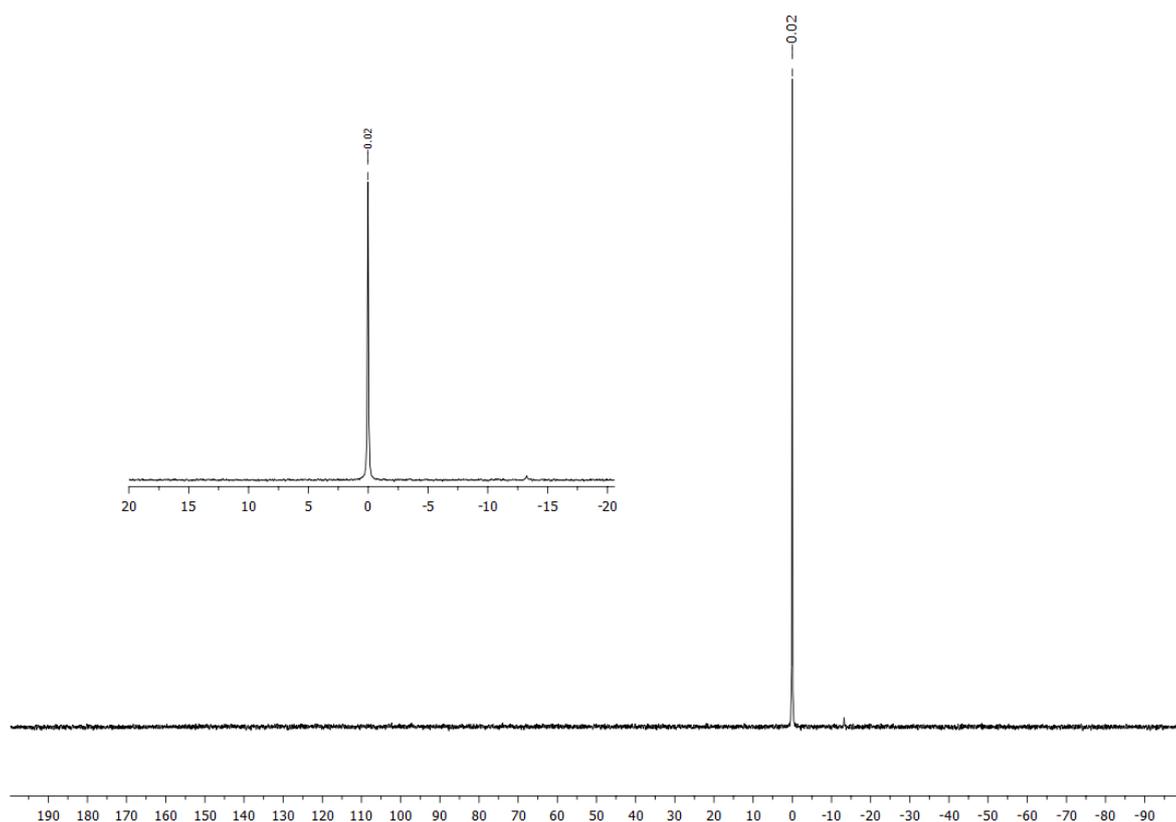


Рисунок 44. ^{31}P -ЯМР спектр раствора после смыва капель с поверхности образца. Соответствует фосфорной кислоте.

С гибридного материала с каплями был зарегистрирован твердотельный ЯМР спектр с вращением под магическим углом. Обнаружены два узких сигнала с хим. сдвигом 0,6 и 2,2 м.д., которые могут соответствовать фосфорной кислоте и гидратированным формам оксида фосфора(V). Также наблюдались широкие сигналы фосфора в районе -10 и -35 м.д., что говорит о пятивалентном фосфоре, включенном в структуру углерода. Интересно, что после смыва капель два узких сигнала почти полностью пропадают, однако, включенный в углерод фосфор все также остается в материале. На Рисунке 45 показаны ЯМР спектры материала до и после промывания водой. Это дополнительно подтверждает гипотезу о фосфоре, включенном в углеродный материал и о смываемых водой каплях фосфорной кислоты на поверхности этого материала.

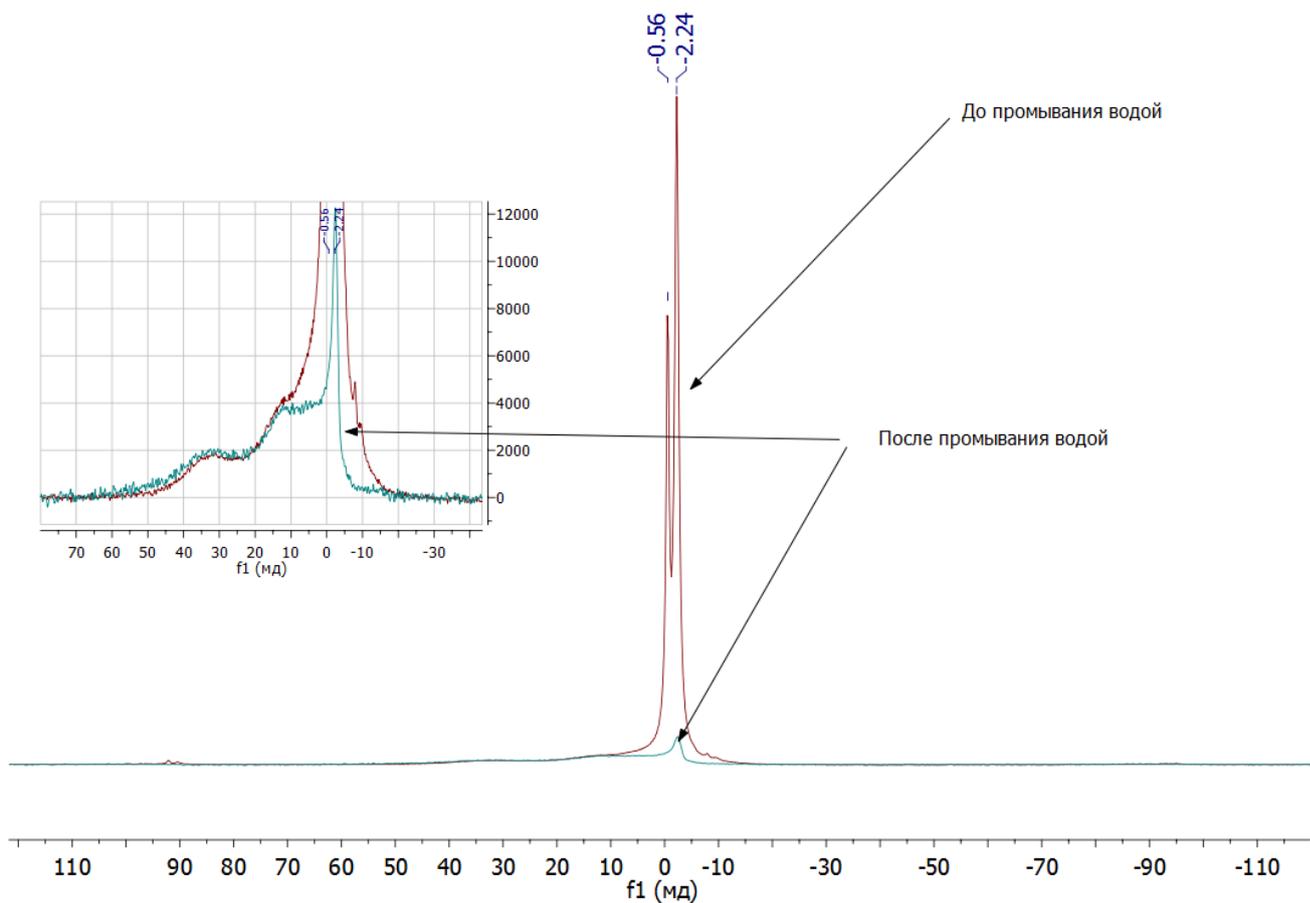


Рисунок 45. Твердотельный ЯМР спектр с вращением под магическим углом фосфор-допированного углерода с каплями до и после промывания его водой.

Содержание фосфора в этом материале до смыва составляет 17,6 %, а после – 6,0 % (найдено с помощью ИСП-АЭС). Таким образом, значительная часть фосфора все же остается прочно связанной с материалом и как раз является встроенным фосфором в углеродную плоскость. Также разницу в соотношениях элементов в образцах можно оценить по данным рентгеновского микроанализа, Рисунок 46.

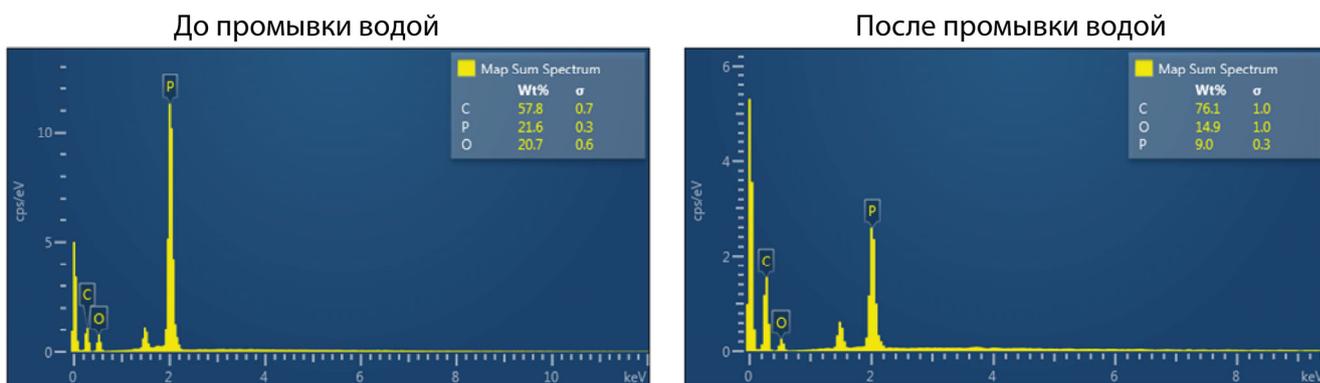


Рисунок 46. ЭДС спектры фосфор-допированного углеродного материала до смывания капель и после.

Для исследования подложки со смывыми каплями хорошо подходит метод комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия). Обнаружено, что в сигнале присутствуют выраженные D и G моды. Характер сигналов известен и соответствует фосфор-допированному графену [198] (Рисунок 47А). Что также коррелирует с результатами ПЭМ, которые показали наличие больших плоских листов в этом материале (Рисунок 47Б).

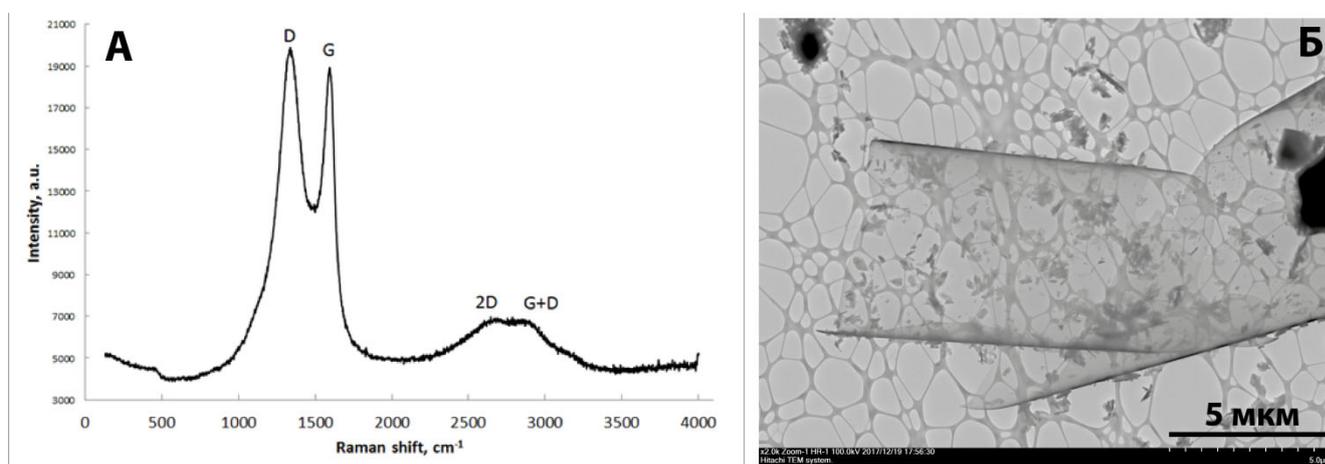


Рисунок 47. Спектр комбинационного рассеяния с фосфор-допированного углеродного материала. Соответствует фосфор-допированному графену (А) [198] и плоские углеродные листы, найденные методом ПЭМ (Б).

Для того, чтобы выяснить электронные состояния атомов фосфора в этом материале был применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии,

благодаря которому можно определить зарядовое состояние фосфора в углеродном материале (Рисунок 48). Найдено, что энергия связывания соответствует окисленному пятивалентному фосфору.

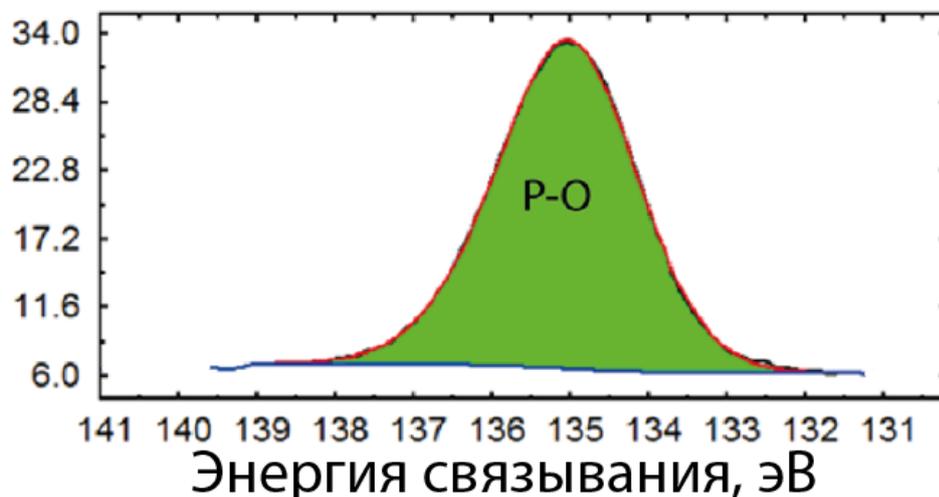


Рисунок 48. РФЭС спектр фосфора в фосфор-допированном углеродном материале с каплями фосфорной кислоты.

Таким образом, показано, что при высокой температуре 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксид претерпевает 2 пути превращения: 1) полное окисление до высших оксидов (CO_2 , H_2O и P_4O_{10}), а также 2) частичное окисление с сшиванием фенильных колец между собой в фосфор-допированный графен (Рисунок 49). Образованный оксид фосфора(V) сорбируется на образованный фосфор-допированный углеродный материал, после чего, из-за высокой гигроскопичности, реагирует с водой из атмосферы с образованием фосфорной кислоты.

Для подтверждения высокого значения энергии сорбции образующихся при окислении компонентов были проведены квантово-механические расчеты методом теории функционала плотности (ТФП). Для этого на начальном этапе был оптимизирован размер графенового фрагмента.

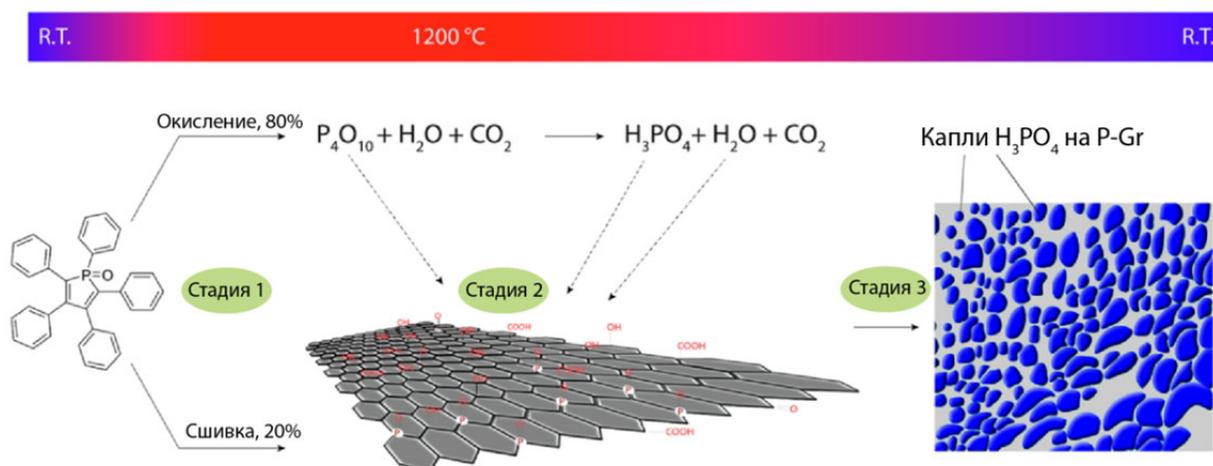


Рисунок 49. Механизм образования подложки и капель из фосфор-органического соединения, инициированный высокой температурой.

Для оптимизации размера графенового фрагмента рассчитывалась энергия сорбции P_4O_{10} к графеновым фрагментам различного размера (от 6 до 128 атомов углерода) по уравнению (2):

$$E_{\text{адс}} = (E_{Gr} + E_{\text{адсорбат}}) - E_{\text{комплекс}} \quad (2)$$

где E_x – полная энергия изолированной молекулы x .

Методом $\omega B97XD$ с базисным набором $def2TZVP$ найдено, что при достижении размера графенового фрагмента в 96 атомов (Рисунок 50) энергия сорбции выходит на «плато» и перестает изменяться. Таким образом, выбранный размер графенового фрагмента имеет 96 атомов углерода. Такой размер листа позволяет корректно рассчитать энергию сорбции полученных оксидов за оптимальное расчетное время. Этот графеновый фрагмент выбран в качестве объекта сравнения. Основным материалом сорбции в расчете был выбран фосфор-допированный графен с окисленным фосфором (т.е. с $P=O$ группой, как ранее найдено методом РФЭС). Обнаружено, что и оксид фосфора(V) и фосфорная кислота имеют довольно высокие значения энергии сорбции к рассматриваемым материалам (Рисунок 50). Для фосфор-допированного графена энергия сорбции увеличивается в ряду сорбатов H_2O , P_4O_{10} и H_3PO_4 и является максимальной для фосфорной кислоты (21,3

ккал/моль), затем идет энергия для P_4O_{10} (18,5 ккал/моль). Однако, на поверхности чистого графена последовательность меняется, и энергия сорбции увеличивается в ряду H_2O , H_3PO_4 и P_4O_{10} . В этом случае энергия сорбции H_3PO_4 составляет 8.0 ккал/моль, а максимальна она для P_4O_{10} (15,4 ккал/моль). Также была рассмотрена сорбируемость воды к графену (4,5 ккал/моль) и фосфор-допированному графену (9,8 ккал/моль) (Рисунок 50А).

Таким образом, теоретические модели объясняют способность капель сохранять устойчивость в столь, казалось бы, невыгодном положении. Поскольку поверхность фосфор-допированного графена покрыта функциональными группами в т.ч. $P=O$ группами, то гидратированная форма высшего оксида фосфора (фосфорная кислота) прочно держится на этих центрах, а поверхностное натяжение формирует капли этой жидкости.

На начальном этапе синтеза этого гибридного материала из-за очень высокой температуры оксид фосфора(V) еще не связан с водой и поэтому основной вклад в образование капель фосфорной кислоты вносит он, а не фосфорная кислота, которая присутствует в процессе синтеза в очень малой концентрации. Оптимизированная молекулярная геометрия (Рисунок 50Б) представлена в виде структуры, где молекула P_4O_{10} размещается параллельно плоскости графена основанием тетраэдра. Перпендикуляр от вершины тетраэдра расположен строго в центре гексагональной графеновой ячейки. Расчетный электростатический потенциал внутримолекулярного комплекса $[P_4O_{10}][\text{графен}]$ показывает увеличение электронной плотности атомов кислорода в молекуле P_4O_{10} (Рисунок 50В). Изменение электронной плотности происходит только на той стороне графена, где находится P_4O_{10} .

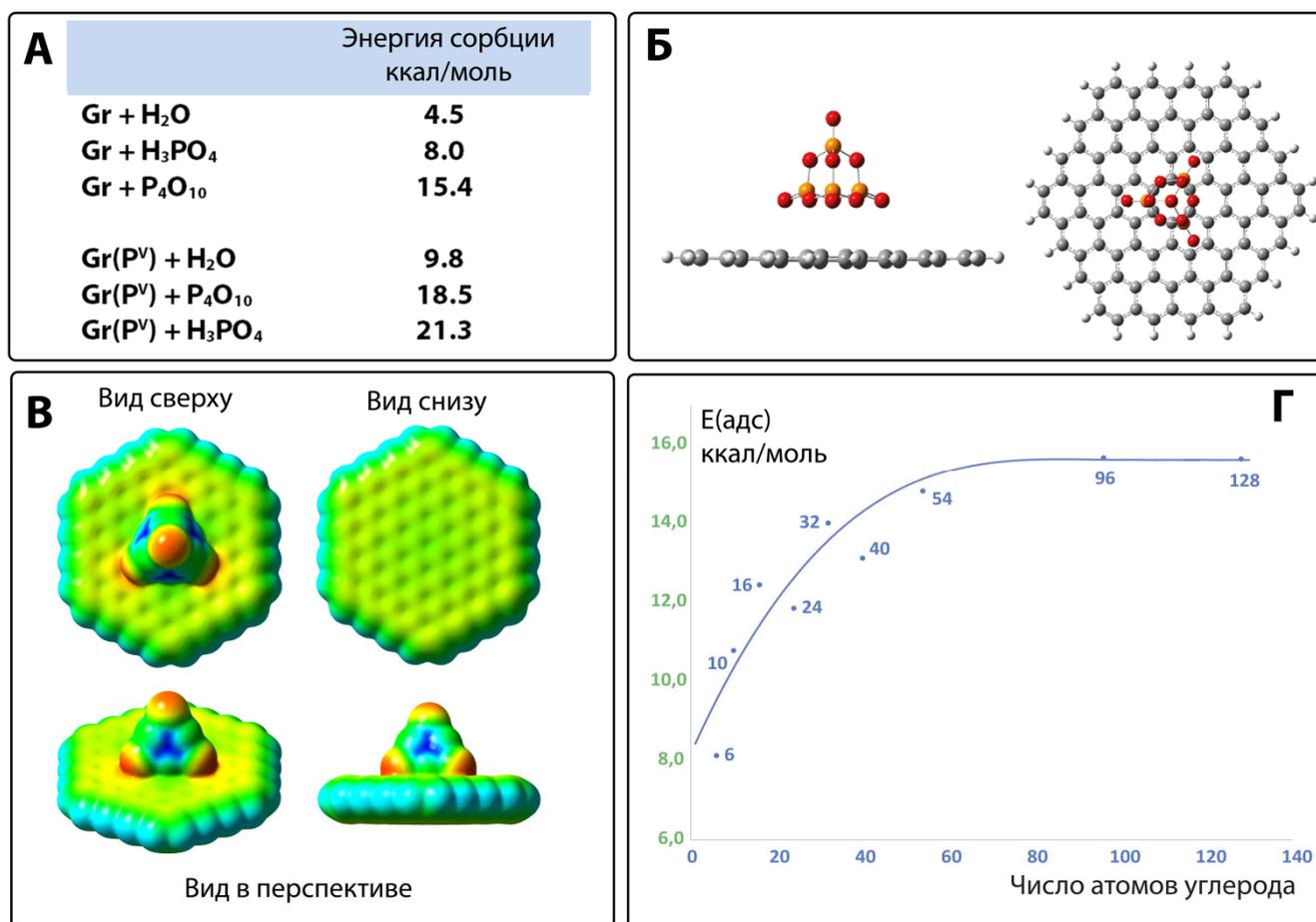


Рисунок 50. Энергии сорбции воды, фосфорной кислоты и оксида фосфора(V) к графену и графену с углеродом, замещенным на P=O группу (А); оптимизированная геометрия системы P_4O_{10} на плоскости графена (Б); электростатический потенциал комплекса $[\text{P}_4\text{O}_{10}][\text{графен}]$ (С) и график оптимизации числа углеродов графена для расчета методом ТФП.

Таким образом, P=O центры фосфор-допированного графена играют ключевую роль в стабилизации капель фосфорной кислоты из-за сильного связывания H_3PO_4 . Окисленные центры P(V) выполняют роль «места посадки» в каскадном синтетическом процессе и играют ключевое значение в сборке/стабилизации капель на поверхности. Был проведен специальный эксперимент для иллюстрации роли такого фосфор-допированного углеродного материала для стабилизации капель на поверхности. Вода удалялась обработкой в вакууме при высокой температуре, в образце исчезала структура капель, а фосфорная кислота превращалась в оксид фосфора, что было продемонстрировано при помощи

микроскопического исследования (Рисунок 51А,В). Однако при воздействии воздуха происходило улавливание паров воды на P_4O_{10} (известно, что оксид фосфора захватывает водяные пары). В результате снова образовалась капельная структура (Рисунок 51Б,Г).

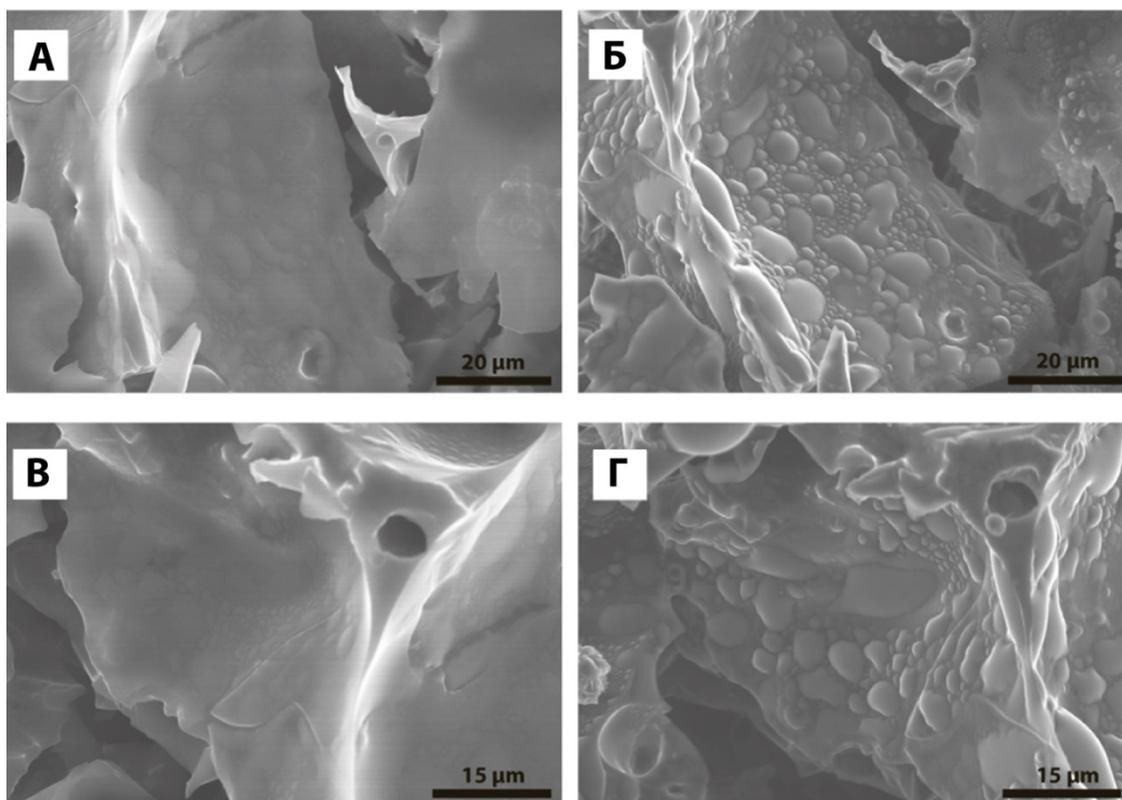


Рисунок 51. Капли на поверхности после высушивания при нагреве в вакууме (А, В) и после выдерживания на воздухе (Б, Г).

В качестве контрольного эксперимента поверхность обычных углеродных материалов (пиролитический графит, оксид графена и графит) обрабатывалась P_4O_{10} и H_3PO_4 в различных условиях. Ни один из примеров не дал жидких капель на поверхности, что являлось ожидаемым результатом о сложности получения стабильных систем «жидкость на твердом», упомянутым ранее.

Таким образом, представлен простой способ получения фосфор-допированного углеродного материала с окисленным фосфором в структуре. В роли сопутствующих объектов появляются высокостабильные микро- и наноразмерные капли фосфорной кислоты, которые, тем не менее, хорошо смываются водой.

3.3.3 Получение нового палладиевого комплекса с 1,2,3,4,5-пентафенилфосфолом в качестве лиганда

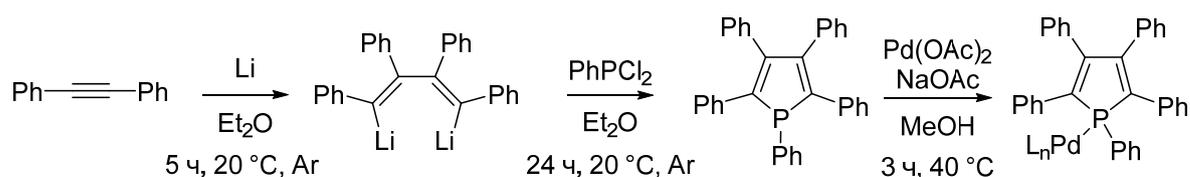
В противоположность простоте синтеза 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксида получить неокисленную форму этого фосфола крайне сложно. Он окисляется довольно быстро в растворе на воздухе [199]. Однако, неокисленная форма фосфола может представлять определенный интерес, поскольку может выступать в роли лиганда для палладия, причем достаточно объемного, что может оказать решающее действие, например, в реакции Бахвальда-Хартвига (C-N кросс-сочетание) [200,201]. Поэтому возник вопрос – возможно ли существование комплекса вида Pd(ppp) (ppp – 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол) и как его получить? Для этого на начальном этапе произведен расчет энергии связи Pd-P в интересующей нас системе и сравнен в энергией этой же связи в случае с трифенилфосфином. Расчеты проводили методом B3LYP с использованием базисного набора def2TZVP с эмпирической поправкой D3. Результаты представлены в таблице 5. Также приведена энергия образования связи с растворителем (метанолом) в этих же случаях, поскольку палладий в неизолированной молекуле не может не координировать растворитель.

Таблица 5. Энергии связывания палладия с 1,2,3,4,5-пентафенилфосфолом, трифенилфосфином и их производных с метанолом и дифенилацетиленом.

Реакция	ΔE , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль
$\text{Pd} + \text{ppp} \rightarrow \text{Pd}(\text{ppp})$	-53,1	-52,6	-43,2
$\text{Pd}(\text{ppp}) + \text{MeOH} \rightarrow \text{Pd}(\text{ppp})(\text{MeOH})$	-16,9	-15,3	-6,2
$\text{Pd} + \text{PPh}_3 \rightarrow \text{Pd}(\text{PPh}_3)$	-51,3	-50,5	-45,0
$\text{Pd}(\text{PPh}_3) + \text{PPh}_3 \rightarrow \text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$	-42,4	-40,7	-32,6
$\text{Pd}(\text{PPh}_3) + \text{MeOH} \rightarrow \text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{MeOH})$	-16,4	-14,9	-5,9
$\text{Pd}(\text{ppp}) + \text{tolan} \rightarrow \text{Pd}(\text{ppp})(\text{tolan})$	-32,2	-31,1	-18,2

Были сравнены энергии образования исследуемого комплекса и комплекса Pd с трифенилфосфином. Расчеты показали, что в комплексе Pd(PPh₃)₂ энергия отрыва первого лиганда составляет -42,4 ккал/моль, а энергия отрыва второго лиганда -51,3 ккал/моль. Также найдена энергия связи MeOH-Pd в комплексе с Pd(PPh₃)(MeOH). Эта энергия оказалась равной -16,4 ккал/моль, что сравнимо с результатом, полученным для исследуемого комплекса Pd(ppp)(MeOH) (-16,9 ккал/моль). Энтальпия и свободная энергия Гиббса реакций образования комплексов Pd(ppp) и Pd(PPh₃), а также Pd(PPh₃)₂ сопоставимы. Как видно из таблицы 4 все процессы образования комплексов являются и экзергоническими, и экзотермическими. Теоретические расчеты показали возможность существования такого комплекса. Следующим этапом был предложен синтез этого соединения.

Поскольку, как сказано ранее, фосфол довольно активно окисляется, было решено провести синтез комплекса с металлом в режиме “one-pot”. К реакционной смеси ppp, приготовленной на первой стадии, в инертной атмосфере добавляли ацетат палладия и ацетат натрия. В роли растворителя и восстановителя выступал метанол, реакционная смесь перемешивалась при 40 °С в течение 3 часов. В результате реакции образовался коричневый осадок, после чего раствор центрифугировался, осадок промывался метанолом (схема 5).



L –молекулы растворителя.

Схема 5. Синтез палладиевого комплекса с 1,2,3,4,5-пентафенилфосфолом.

Полученный комплекс Pd(ppp) был зафиксирован (Рисунок 52А) с помощью масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле. Ошибка определения массы между смоделированным и экспериментальным спектром составляла 0,18 м.д., что меньше критического значения в 5 м.д. и подтверждает, что зарегистрированное вещество соответствует брутто-формуле с соответствующим

ющей массой. Важно отметить, что m/z на спектре относится к иону $\text{Pd}(\text{ppp})\text{-H}^+$, протонированному комплексу, поскольку незаряженные частицы в масс-спектре не видны. Билигандный комплекс типа $\text{Pd}(\text{ppp})_2$ в этих случаях не наблюдался. Также не наблюдались значения m/z , которые могли бы соответствовать комплексу ионизированного $\text{Pd}(\text{ppp})(\text{MeOH})$, что вполне ожидаемо и согласуется с приведенными теоретическими расчетами, указывающими на лабильность метанола как второго лиганда.

Высокую устойчивость комплекса подтверждает повторный масс-спектр, снятый через 6 месяцев хранения вещества на воздухе (Рисунок 52Б). Этот спектр был зарегистрирован методом ион-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием (ФП-ИЦР), который дает сверхвысокое разрешение сигналов исследуемого вещества. На спектре наблюдается тонкая структура расщепления, что наряду с разницей смоделированного и экспериментального спектра в 0,91 м.д. дополнительно подтверждает состав комплекса $\text{Pd}(\text{ppp})$. Таким образом, рассчитанный теоретически комплекс впервые был получен экспериментально. Синтез был воспроизведен трижды, и комплекс продемонстрировал свою высокую устойчивость, как в растворе, так и в сухом виде более 10 дней.

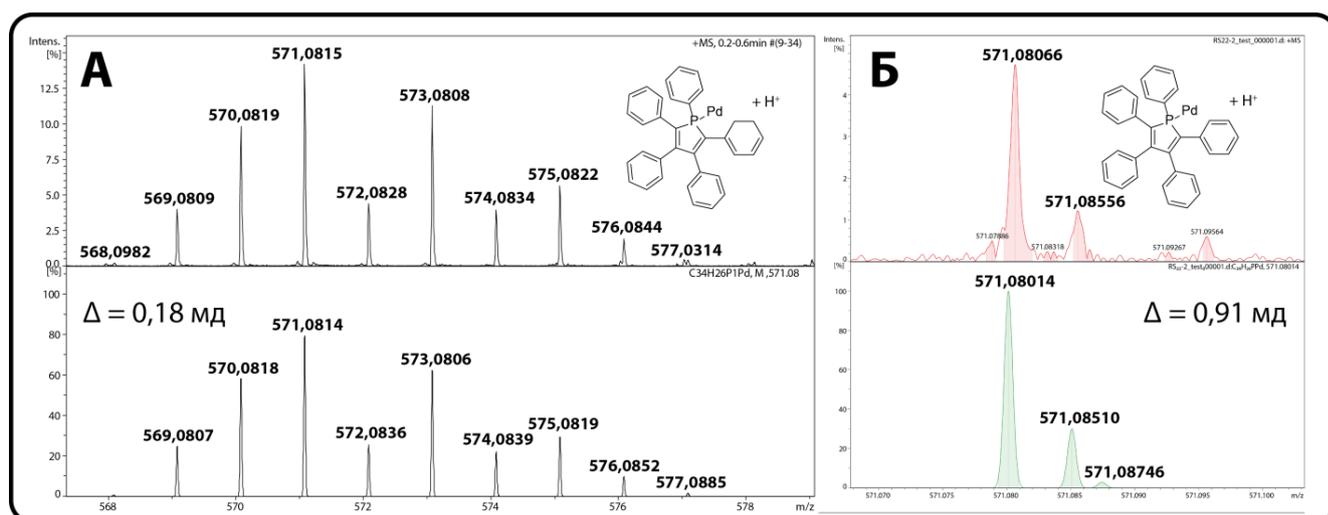


Рисунок 52. Масс-спектры $\text{Pd}(\text{ppp})$ высокого и сверхвысокого разрешения, снятые методом ИЭР-МС (А) и (Б) с разницей в 6 месяцев.

Поскольку синтез шел «one-pot», то в процессе синтеза в реакционной смеси присутствовал остаток дифенилацетилен. Как оказалось, он тоже способен координироваться на атоме палладия в Pd(ppp), что было зафиксировано методом ИЭР-МС (Рисунок 53). Энергия образования комплекса Pd(ppp) с дифенилацетиленом (тривиальное название которого толан) в систему Pd(ppp)(tolan) дает довольно прочное связывание $\Delta E = -32,2$ ккал/моль и $\Delta G = -18,2$ ккал/моль (таблица 5).

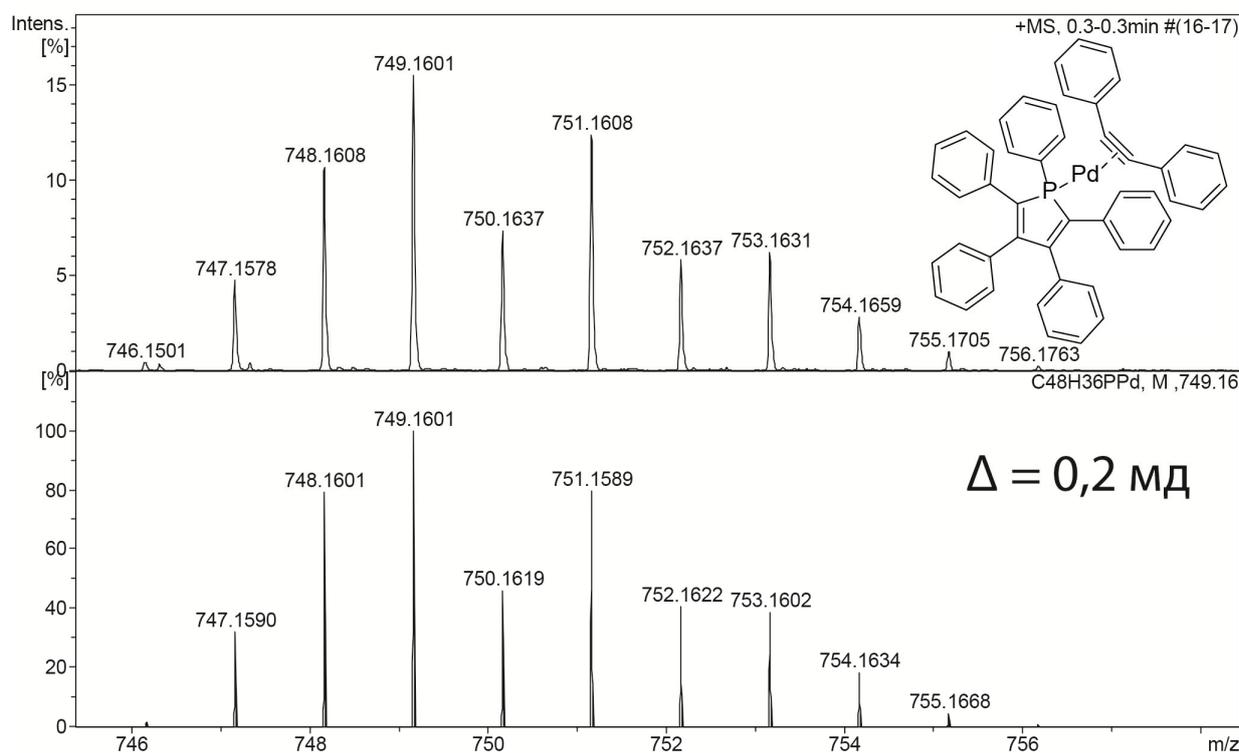


Рисунок 53. Масс-спектр комплекса Pd(ppp)(tolan), зарегистрированный методом ИЭР-МС и расчетный спектр.

Таким образом, координация палладия на 1,2,3,4,5-пентафенилфосфоле стабилизирует эту молекулу от дальнейшего окисления, а полученный комплекс может храниться месяцами и способен найти применение в металлокомплексном катализе в качестве гомогенного катализатора или предшественника катализатора. Эти комплексы, однако, неактивны в реакции C-N кросс-сочетания (реакция Бахвальда-Хартвига), что было проверено в настоящей работе. Сам же по себе этот фосфол быстро окисляется, а атом фосфора становится

пятивалентным из трехвалентного. В следствие чего использование этого гетероциклического соединения в качестве предшественника для синтеза фосфор-допированного углеродного материала приводит лишь к образованию материала с полностью окисленными атомами фосфора в структуре.

3.3.4 Синтез фосфор-допированного углеродного материала из шестичленного фосфор-гетероциклического соединения

Однако, пятивалентный фосфор может не обладать необходимыми нам свойствами удерживания палладия в ходе реакции и сохранению активности катализатора при вторичном и последующем использовании. Поэтому важно получить трехвалентный фосфор, встроенный в графеновую плоскость.

Для синтеза такого материала методом пиролиза следует выбрать другое фосфоргетероциклическое соединение уже без кислорода в своем составе. Прекрасным кандидатом в качестве исходного вещества для приготовления материала является 2,4,6-трифенилфосфорин (Рисунок 54).

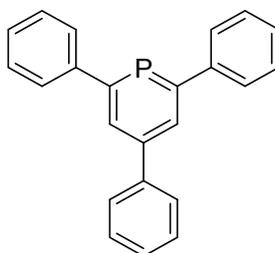


Рисунок 54. Структура 2,4,6-трифенилфосфорин.

Это соединение не содержит в своем составе кислорода и, кроме того, не окисляется на воздухе, поэтому с ним работать относительно просто. Пиролиз этого соединения проводился согласно описанной выше процедуре за одним исключением. Пиролизуемое вещество помещалось не в стакан, а в кварцевую колбу, предварительно несколько раз продутую аргоном и затем вакуумированную. В результате был получен углеродный материал, в котором, по данным РФЭС присутствовал сигнал неокисленного фосфора ($P2p_{3/2}$ и $P2p_{1/2}$ 130,1 и 131,4 eV соответственно) наряду с окисленным (134,6 eV) (Рисунок 55). Следы кремния на

спектре ЭДС возникли из-за микросколов кварцевого реактора при перегреве в процессе синтеза. Распределение фосфора в сфероподобном полученном материале довольно равномерное.

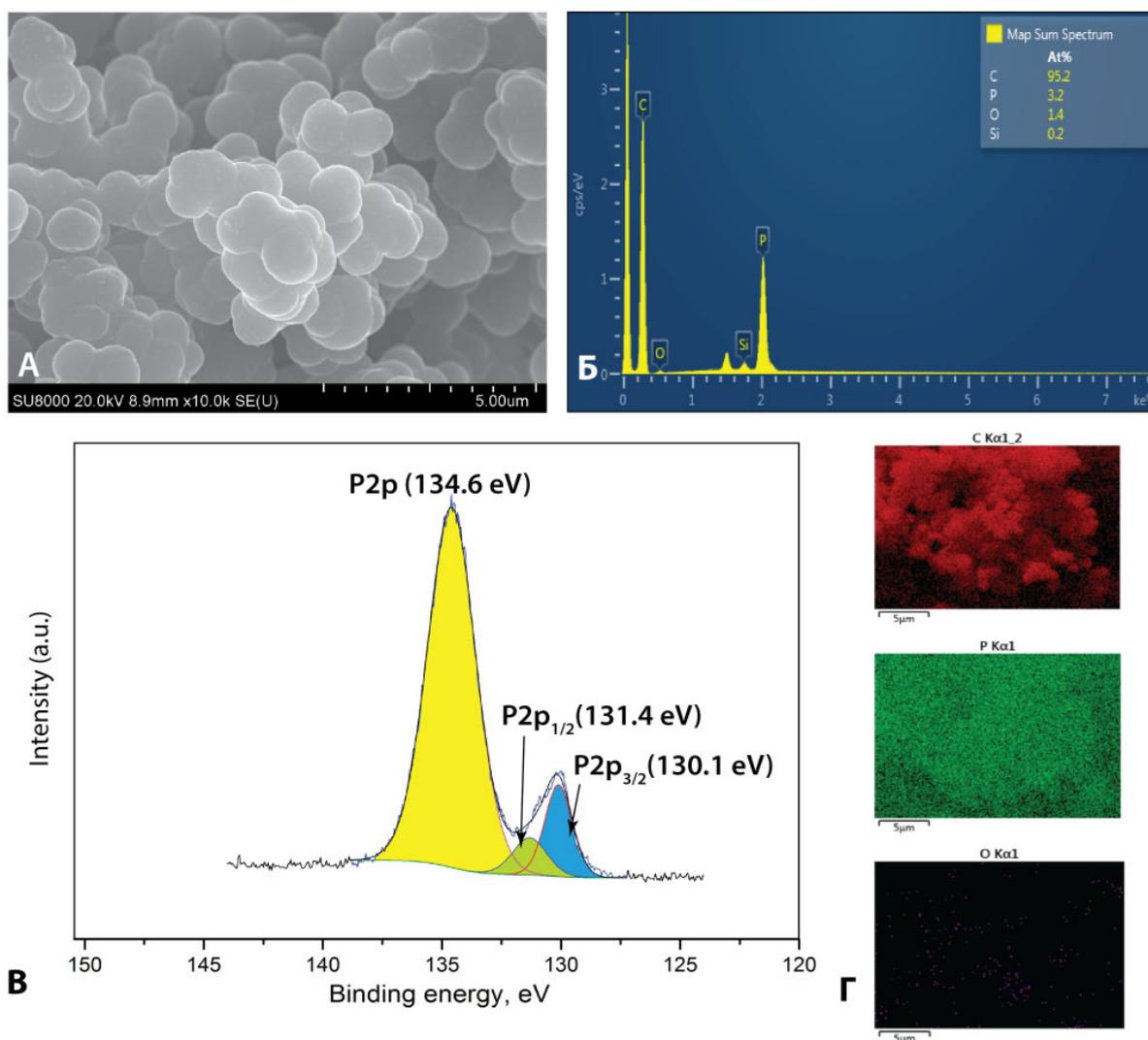


Рисунок 55. Микрофотография (А), спектр ЭДС (Б), спектр РФЭС (В) и карты распределения элементов (Г) углеродного материала, полученного термическим разложением 2,4,6-трифенилфосфорина.

Однако, этот сигнал восстановленного фосфора, наиболее вероятно, соответствует связи P-P – молекулярному фосфору [202, 203]. Сигнал окисленного фосфора также указывает на группу P=O, встроенную в углерод. Можно предположить, что при столь высоких температурах происходит разрыв связи P-C у исходного соединения и в газовой фазе фосфор конденсируется сам с собой с образованием простого вещества. Часть фосфора остается встроенной в

углеродную плоскость в виде трехвалентного, однако, из-за быстрого окисления на воздухе P(III) переходит в P(V), что и было продемонстрировано методом РФЭС. Также, возможно, произошло окисление фосфора при переносе образца в камеру спектрометра.

Из этого можно сделать вывод, что получить стабильный трехвалентный фосфор – задача нетривиальная. Более того, дальнейшая работа с ним требует жесткого контроля, исключающего контакт кислорода воздуха, что на порядок усложняет проведение эксперимента с такими материалами.

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

Как следует из литературного обзора, системы Pd/C действуют одинаково в реакциях кросс-сочетания. Всегда наблюдается стадия личинга и переосаждения. Повторное использование нанесенного на углерод катализатора постепенно приводит к тому, что происходит вымывание всех активных центров. Это приводит к потере активности катализатора при последующем использовании. Поэтому следующим этапом исследования стала проверка каталитической активности катализаторов на полученном фосфор-допированном углеродном материале и сравнение этой активности с обычными катализаторами вида «палладий на углероде».

На фосфор-допированный углерод (PC) был нанесен палладий из Pd_2dba_3 в количестве 1 масс.%. В качестве образца сравнения получен 1 масс.% Pd/графит. Активность катализаторов была сравнена в реакциях Хека и Сузуки (Таблицы 6 и 7) в течение 3-х циклов. После каждого цикла катализатор доставался, промывался, сушился. Как следует из проведенных экспериментов, модифицированная подложка в случае реакции кросс-сочетания не влияет на степень прохождения реакции.

Таблица 6. Сравнение активности палладиевых катализаторов на простых и фосфор-допированных (PC) подложках в реакции Сузуки

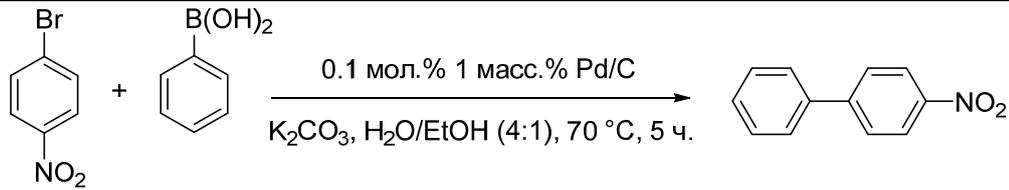
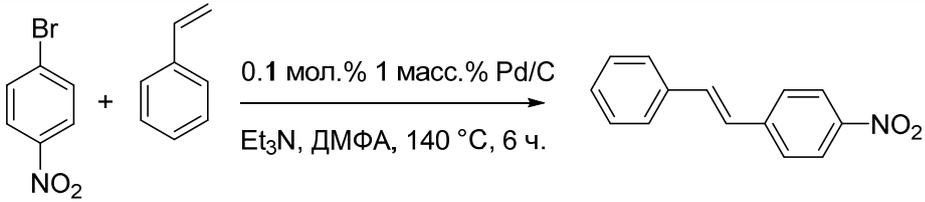
			
	Цикл 1	Цикл 2	Цикл 3
Pd/PC	100 %	83 %	48 %
Pd/графит	100 %	79 %	51 %
Pd/C (коммерческий)	100 %	88 %	37 %

Таблица 7. Сравнение активности палладиевых катализаторов на простых и фосфор-допированных (PC) подложках в реакции Хека

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

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

Выводы

1) Предложен и протестирован метод обнаружения наночастиц в растворах и реакционных смесях с помощью электронной микроскопии. Метод основан на прикреплении наночастиц к углеродным пленкам, широко используемым в качестве покрытия медных сеток для ПЭМ. Экспериментальная процедура была усовершенствована за счет использования разработанного в работе 3D-печатного держателя, который снижает риски повреждения тонкого углеродного покрытия улавливающей частицы сетки и позволяет проводить пробоотбор в том числе в инертной атмосфере.

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

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

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

5) Проведен синтез и исследование фосфор-допированных углеродных материалов. Показано, что использование этих материалов в качестве подложки

для палладиевых катализаторов в реакциях Хека и Сузуки не приводит к существенному улучшению каталитической активности. Установлено, что независимо от типа подложки происходило вымывание палладиевых частиц в раствор с поверхности носителя, а затем растворенная форма палладия участвовала в каталитическом цикле. Роль подложки для гетерогенного предшественника катализатора преимущественно заключается в стабилизации и сохранении частиц, способных переходить в раствор.

Список сокращений и условных обозначений

СВЧ – сверхвысокочастотное излучение

нм – нанометр

CNT – углеродные нанотрубки

GO – оксид графена

MWCNT – многостенные углеродные нанотрубки

RGO – восстановленный оксид графена

CNFs – углеродные нановолокна

QM/MM – гибридный подход молекулярного моделирования, заключающийся в комбинировании квантовой механики и молекулярной механики

PEPPSI – стабилизация и инициация прекатализатора, усиленная пиридином

NHC – N-гетероциклический карбен

ИЖ – ионная жидкость

CVD – химическое газофазное осаждение

PC – фосфор-допированный графен

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ADF-HR-STEM – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в темном поле высокого разрешения

XAS – рентгеновская абсорбционная спектроскопия

HAADF – высокоугловое темное поле

КОА – катализатор с одиночными атомами

TON – число оборотов катализатора

TOF – число оборотов катализатора в единицу времени

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

NMP – N-метил-2-пироллидон

ДМФА – диметилформамид

ДРС – динамическое рассеяние света

ИЭР-МС – масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением

ИСП-АЭС – атомная эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связной плазмой

ХИАД-МС – масс-спектрометрия с химической ионизацией при атмосферном давлении

NGC – наноглобулярный углерод

PPPO – 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол оксид

PPP – 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол

ТФП – теория функционала плотности

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю, Академику РАН Ананикову Валентину Павловичу за всестороннюю поддержку в научной работе.

Особая благодарность:

к.х.н. Еремину Д.Б., к.х.н. Пенцаку Е.О., к.х.н. Гордееву Е.Г. к.х.н. Кашину А.С., к.б.н. Егоровой К.С. за совместную работу, полезные научные дискуссии и поддержку.

к.х.н. Бурькиной Ю.В, асп. Денисовой Е.А за регистрацию масс-спектров и ценные советы.

инж.-иссл. Фахрутдинову А.Н. за регистрацию ЯМР спектров и ценные советы.

к.х.н. Чумакову Р.Г. за регистрацию РФЭС спектров.

к.х.н. Ереминой О.Е. за регистрацию Раман-спектров.

к.х.н. Дегтяревой Е.С., к.х.н. Сейткалиевой М.М, инж.-иссл. Ерохину К.С., к.х.н. Галкину К.И., к.х.н. Приме Д.О. к.х.н. Ромашову Л.В., к.х.н. Кучерову Ф.А., к.х.н. Костюковичу А.Ю. к.х.н. Миняеву М.Е., ст.лаб. Новикову П. В., к.х.н. Дуракову С.А, инж. Ильюшенковой В.В., инж. Ерофеевой А.В., асп. Аверочкину Г.М., асп. Куликовской Н.С, асп. Шлапакову Н.С., асп. Карлинскому Б.Я., асп. Патель Е.Д., асп. Вавиной А.В., асп. Ондар Е.Э., студентам Черепановой В.А. и Шайдуллину Р.Р. за дружескую поддержку, создание рабочей обстановки, помощь в работе и ценные советы.

А также Алиевой С.И., Десятчикову Н.М., Михайлову М.В. и Безруковой Е.А. за дружескую поддержку в период написания работы

Список литературы

- [1] Sheth P., Sandhu H., Singhal D., Malick W., Shah N., Kislalioglu M. S. Nanoparticles in the pharmaceutical industry and the use of supercritical fluid technologies for nanoparticle production // *Curr. Drug. Deliv.* - 2012 - T. 9. - № 3. - С. 269-284.
- [2] Parveen S., Misra R., Sahoo S. K. Nanoparticles: a boon to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging // *Nanomedicine.* - 2012 - T. 8. - № 2. - С. 147-166.
- [3] Vance M. E., Kuiken T., Vejerano E. P., McGinnis S. P., Hochella M. F., Jr., Rejeski D., Hull M. S. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory // *Beilstein J. Nanotechnol.* - 2015 - T. 6. - С. 1769-1780.
- [4] Shi J., Kantoff P. W., Wooster R., Farokhzad O. C. Cancer nanomedicine: progress, challenges and opportunities // *Nat. Rev. Cancer.* - 2017 - T. 17. - № 1. - С. 20-37.
- [5] Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles // *Chem. Rev.* - 2018 - T. 118. - № 10. - С. 4981-5079.
- [6] Rani M., Shanker U., Jassal V. Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review // *J. Environ. Manage.* - 2017 - T. 190. - С. 208-222.
- [7] Dhakshinamoorthy A., Asiri A. M., Garcia H. Metal Organic Frameworks as Versatile Hosts of Au Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis // *ACS Catalysis.* - 2017 - T. 7. - № 4. - С. 2896-2919.
- [8] Hooshmand S. E., Heidari B., Sedghi R., Varma R. S. Recent advances in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction using efficient catalysts in eco-friendly media // *Green Chemistry.* - 2019 - T. 21. - № 3. - С. 381-405.
- [9] Ananikov V. P., Beletskaya I. P. Preparation of metal "nanosalts" and their application in catalysis: heterogeneous and homogeneous pathways // *Dalton Trans.* - 2011 - T. 40. - № 16. - С. 4011-4023.
- [10] Trzeciak A. M., Ziólkowski J. J. Monomolecular, nanosized and heterogenized palladium catalysts for the Heck reaction // *Coordination Chemistry Reviews.* - 2007 - T. 251. - № 9-10. - С. 1281-1293.

-
- [11] Eremin D. B., Ananikov V. P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2017 - T. 346. - C. 2-19.
- [12] 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 - T. 78. - № 22. - C. 11117-11125.
- [13] Crabtree R. H. Resolving heterogeneity problems and impurity artifacts in operationally homogeneous transition metal catalysts // *Chem. Rev.* - 2012 - T. 112. - № 3. - C. 1536-1554.
- [14] de Vries J. G. A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species // *Dalton Trans.* - 2006 - № 3. - C. 421-429.
- [15] Astruc D., Lu F., Aranzas J. R. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2005 - T. 44. - № 48. - C. 7852-7872.
- [16] Miyaura N., Suzuki A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds // *Chem. Rev.* - 1995 - T. 95. - № 7. - C. 2457-2483.
- [17] Stille J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles [New Synthetic Methods(58)] // *Angewandte Chemie International Edition in English*. - 1986 - T. 25. - № 6. - C. 508-524.
- [18] Nicolaou K. C., Bulger P. G., Sarlah D. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2005 - T. 44. - № 29. - C. 4442-4489.
- [19] Johansson Seechurn C. C., Kitching M. O., Colacot T. J., Snieckus V. Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 2012 - T. 51. - № 21. - C. 5062-5085.
- [20] El-Sayed M. A. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes // *Acc Chem Res.* - 2001 - T. 34. - № 4. - C. 257-264.

-
- [21] Trzeciak A. M., Augustyniak A. W. The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2019 - T. 384. - C. 1-20.
- [22] Leyva-Perez A. Sub-nanometre metal clusters for catalytic carbon-carbon and carbon-heteroatom cross-coupling reactions // *Dalton Trans.* - 2017 - T. 46. - № 46. - C. 15987-15990.
- [23] Hii K.K., Hellgardt K. Catalysis in Flow: Why Leaching Matters, in *Organometallic Flow Chemistry. Topics in Organometallic Chemistry*, T. 57 (eds. Noël T.), Springer, - 2015, c. 249-262.
- [24] McGlacken G. P., Fairlamb I. J. S. Palladium-Catalysed Cross-Coupling and Related Processes: Some Interesting Observations That Have Been Exploited in Synthetic Chemistry // *European Journal of Organic Chemistry*. - 2009 - T. 2009. - № 24. - C. 4011-4029.
- [25] Reay A. J., Fairlamb I. J. Catalytic C-H bond functionalisation chemistry: the case for quasi-heterogeneous catalysis // *Chem Commun (Camb)*. - 2015 - T. 51. - № 91. - C. 16289-16307.
- [26] Widegren J. A., Finke R. G. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2003 - T. 198. - № 1-2. - C. 317-341.
- [27] Ananikov V. P., Beletskaya I. P. Toward the Ideal Catalyst: From Atomic Centers to a “Cocktail” of Catalysts // *Organometallics*. - 2012 - T. 31. - № 5. - C. 1595-1604.
- [28] Mizoroki T., Mori K., Ozaki A. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. - 1971 - T. 44. - № 2. - C. 581-581.
- [29] Heck R. F., Nolley J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides // *The Journal of Organic Chemistry*. - 1972 - T. 37. - № 14. - C. 2320-2322.

-
- [30] Beletskaya I. P. The cross-coupling reactions of organic halides with organic derivatives of tin, mercury and copper catalyzed by palladium // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 1983 - T. 250. - № 1. - C. 551-564.
- [31] Beletskaya I. P., Cheprakov A. V. The heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis // *Chem Rev.* - 2000 - T. 100. - № 8. - C. 3009-3066.
- [32] Reetz M. T., Westermann E., Lohmer R., Lohmer G. A highly active phosphine-free catalyst system for Heck reactions of aryl bromides // *Tetrahedron Letters*. - 1998 - T. 39. - № 46. - C. 8449-8452.
- [33] Reetz M. T., de Vries J. G. Ligand-free Heck reactions using low Pd-loading // *Chem Commun (Camb)*. - 2004 - № 14. - C. 1559-1563.
- [34] de Vries A. H., Mulders J. M., Mommers J. H., Henderickx H. J., de Vries J. G. Homeopathic ligand-free palladium as a catalyst in the heck reaction. A comparison with a palladacycle // *Org Lett.* - 2003 - T. 5. - № 18. - C. 3285-3288.
- [35] Reetz M. T., Maase M. Redox-Controlled Size-Selective Fabrication of Nanostructured Transition Metal Colloids // *Advanced Materials*. - 1999 - T. 11. - № 9. - C. 773-777.
- [36] Rocaboy C., Gladysz J. A. Thermomorphing fluorine imine and thioether palladacycles as precursors for highly active Heck and Suzuki catalysts; evidence for palladium nanoparticle pathways // *New Journal of Chemistry*. - 2003 - T. 27. - № 1. - C. 39-49.
- [37] Nowotny M., Hanefeld U., Koningsveld H. v., Maschmeyer T. Cyclopalladated imine catalysts in Heck arylation: search for the catalytic species // *Chemical Communications*. - 2000 - № 19. - C. 1877-1878.
- [38] Beletskaya I. P., Kashin A. N., Karlstedt N. B., Mitin A. V., Cheprakov A. V., Kazankov G. M. NC-palladacycles as highly effective cheap precursors for the phosphine-free Heck reactions // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2001 - T. 622. - № 1-2. - C. 89-96.
- [39] Reetz M. T., Westermann E. Phosphine-Free Palladium-Catalyzed Coupling Reactions: The Decisive Role of Pd Nanoparticles // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2000 - T. 39. - № 1. - C. 165-168.

-
- [40] Rosner T., Le Bars J., Pfaltz A., Blackmond D. G. Kinetic studies of Heck coupling reactions using palladacycle catalysts: experimental and kinetic modeling of the role of dimer species // *J Am Chem Soc.* - 2001 - T. 123. - № 9. - C. 1848-1855.
- [41] Schmidt A. F., Kurokhtina A. A., Larina E. V., Yarosh E. V., Lagoda N. A. Direct Kinetic Evidence for the Active Anionic Palladium(0) and Palladium(II) Intermediates in the Ligand-Free Heck Reaction with Aromatic Carboxylic Anhydrides // *Organometallics.* - 2017 - T. 36. - № 17. - C. 3382-3386.
- [42] Schmidt A. F., Kurokhtina A. A., Larina E. V. Kinetic aspects of operando studies: state-of-the-art and unexplored possibilities // *Mendeleev Communications.* - 2017 - T. 27. - № 3. - C. 213-223.
- [43] Bumagin N. A., Bykov V. V., Beletskaya I. P. Synthesis of diaryls from phenylboronic acid and aryl iodides in an aqueous medium // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science.* - 1989 - T. 38. - № 10. - C. 2206-2206.
- [44] Wallow T. I., Novak B. M. Highly Efficient and Accelerated Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-Free Palladium Sources // *The Journal of Organic Chemistry.* - 1994 - T. 59. - № 17. - C. 5034-5037.
- [45] Vries Johannes G. d., Vries André H. M. d. The Power of High-Throughput Experimentation in Homogeneous Catalysis Research for Fine Chemicals // *European Journal of Organic Chemistry.* - 2003 - T. 2003. - № 5. - C. 799-811.
- [46] Na Y., Park S., Han S. B., Han H., Ko S., Chang S. Ruthenium-catalyzed Heck-type olefination and Suzuki coupling reactions: studies on the nature of catalytic species // *J Am Chem Soc.* - 2004 - T. 126. - № 1. - C. 250-258.
- [47] Arvela R. K., Leadbeater N. E., Sangi M. S., Williams V. A., Granados P., Singer R. D. A reassessment of the transition-metal free suzuki-type coupling methodology // *J Org Chem.* - 2005 - T. 70. - № 1. - C. 161-168.
- [48] Alimardanov A., Schmieder-van de Vondervoort L., de Vries A. H. M., de Vries J. G. Use of “Homeopathic” Ligand-Free Palladium as Catalyst for Aryl-Aryl Coupling Reactions // *Advanced Synthesis & Catalysis.* - 2004 - T. 346. - № 13-15. - C. 1812-1817.

-
- [49] Reetz M. T., Breinbauer R., Wanninger K. Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and bimetallic clusters // *Tetrahedron Letters*. - 1996 - T. 37. - № 26. - C. 4499-4502.
- [50] Botella L., Nájera C. Cross-coupling reactions with boronic acids in water catalysed by oxime-derived palladacycles // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2002 - T. 663. - № 1-2. - C. 46-57.
- [51] Lu F., Ruiz J., Astruc D. Palladium–dodecanethiolate nanoparticles as stable and recyclable catalysts for the Suzuki–Miyaura reaction of aryl halides under ambient conditions // *Tetrahedron Letters*. - 2004 - T. 45. - № 51. - C. 9443-9445.
- [52] Biffis A., Zecca M., Basato M. Palladium metal catalysts in Heck C-C coupling reactions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2001 - T. 173. - № 1-2. - C. 249-274.
- [53] Liu Y., Khemtong C., Hu J. Synthesis and catalytic activity of a poly(N,N-dialkylcarbodiimide)/palladium nanoparticle composite: a case in the Suzuki coupling reaction using microwave and conventional heating // *Chem Commun (Camb)*. - 2004 - № 4. - C. 398-399.
- [54] Hu J., Liu Y. Pd nanoparticle aging and its implications in the Suzuki cross-coupling reaction // *Langmuir*. - 2005 - T. 21. - № 6. - C. 2121-2123.
- [55] Veerakumar P., Thanasekaran P., Lu K.-L., Lin K.-C., Rajagopal S. Computational Studies of Versatile Heterogeneous Palladium-Catalyzed Suzuki, Heck, and Sonogashira Coupling Reactions // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. - 2017 - T. 5. - № 10. - C. 8475-8490.
- [56] Yin L., Liebscher J. Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts // *Chem Rev*. - 2007 - T. 107. - № 1. - C. 133-173.
- [57] Chinchilla R., Nájera C. The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry // *Chem Rev*. - 2007 - T. 107. - № 3. - C. 874-922.
- [58] Pagliaro M., Pandarus V., Ciriminna R., Béland F., Demma Carà P. Heterogeneous versus Homogeneous Palladium Catalysts for Cross-Coupling Reactions // *ChemCatChem*. - 2012 - T. 4. - № 4. - C. 432-445.

-
- [59] Phan N. T. S., Van Der Sluys M., Jones C. W. On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Couplings – Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review // *Advanced Synthesis & Catalysis*. - 2006 - T. 348. - № 6. - C. 609-679.
- [60] Amoroso F., Colussi S., Del Zotto A., Llorca J., Trovarelli A. Room-Temperature Suzuki–Miyaura Reaction Catalyzed by Pd Supported on Rare Earth Oxides: Influence of the Point of Zero Charge on the Catalytic Activity // *Catalysis Letters*. - 2013 - T. 143. - № 6. - C. 547-554.
- [61] Sanjaykumar S. R., Mukri B. D., Patil S., Madras G., Hegde M. S. $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$: Recyclable, ligand free palladium(II) catalyst for Heck reaction // *Journal of Chemical Sciences*. - 2011 - T. 123. - № 1. - C. 47-54.
- [62] Khalili D., Banazadeh A. R., Etemadi-Davan E. Palladium Stabilized by Amino-Vinyl Silica Functionalized Magnetic Carbon Nanotube: Application in Suzuki–Miyaura and Heck–Mizoroki Coupling Reactions // *Catalysis Letters*. - 2017 - T. 147. - № 10. - C. 2674-2687.
- [63] Li W., Yue Q., Deng Y., Zhao D. Ordered mesoporous materials based on interfacial assembly and engineering // *Adv Mater*. - 2013 - T. 25. - № 37. - C. 5129-5152, 5128.
- [64] Likholobov 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 // *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*. - 1995 - T. 54. - № 2. - C. 381-411.
- [65] Plaksin G. V., Baklanova O. N., Lavrenov A. V., Likholobov V. A. Carbon materials from the Sibunit family and methods for controlling their properties // *Solid Fuel Chemistry*. - 2014 - T. 48. - № 6. - C. 349-355.
- [66] Kirilin A. V., Hasse B., Tokarev A. V., Kustov L. M., Baeva G. N., Bragina G. O., Stakheev A. Y., Rautio A.-R., Salmi T., Etzold B. J. M., Mikkola J.-P., Murzin D. Y. Aqueous-phase reforming of xylitol over Pt/C and Pt/TiC-CDC catalysts: catalyst char-

acterization and catalytic performance // *Catal. Sci. Technol.* - 2014 - T. 4. - № 2. - C. 387-401.

[67] Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. Chemistry of carbon nanotubes // *Chem Rev.* - 2006 - T. 106. - № 3. - C. 1105-1136.

[68] Andreev A. S., Kazakova M. A., Ishchenko A. V., Selyutin A. G., Lapina O. B., Kuznetsov V. L., d'Espinoze de Lacaillerie J.-B. Magnetic and dielectric properties of carbon nanotubes with embedded cobalt nanoparticles // *Carbon.* - 2017 - T. 114. - C. 39-49.

[69] Golovin V. A., Maltseva N. V., Gribov E. N., Okunev A. G. New nitrogen-containing carbon supports with improved corrosion resistance for proton exchange membrane fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy.* - 2017 - T. 42. - № 16. - C. 11159-11165.

[70] Tokareva I. V., Mishakov I. V., Korneev D. V., Vedyagin A. A., Golokhvast K. S. Nanostructuring of the carbon macrofiber surface // *Nanotechnologies in Russia.* - 2015 - T. 10. - № 1-2. - C. 158-164.

[71] Felpin F.-X., Ayad T., Mitra S. Pd/C: An Old Catalyst for New Applications – Its Use for the Suzuki–Miyaura Reaction // *European Journal of Organic Chemistry.* - 2006 - T. 2006. - № 12. - C. 2679-2690.

[72] Felpin F.-X. Ten Years of Adventures with Pd/C Catalysts: From Reductive Processes to Coupling Reactions // *Synlett.* - 2014 - T. 25. - № 08. - C. 1055-1067.

[73] Cini E., Petricci E., Taddei M. Pd/C Catalysis under Microwave Dielectric Heating // *Catalysts.* - 2017 - T. 7. - № 12.

[74] Chen X., Zhou X.-Y., Wang L.-G. Recycled Pd/C-Catalyzed Heck Reaction of 2-Iodoanilines under Ligand-Free Conditions // *Synthesis.* - 2017 - T. 49. - № 24. - C. 5364-5370.

[75] Seki M. Practical Synthesis of Multifunctional Compounds through Pd/C-Catalyzed Coupling Reactions // *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan.* - 2006 - T. 64. - № 8. - C. 853-866.

-
- [76] Schils D., Stappers F., Solberghe G., van Heck R., Coppens M., Van den Heuvel D., Van der Donck P., Callewaert T., Meeussen F., De Bie E., Eersels K., Schouteden E. Ligandless Heck Coupling between a Halogenated Aniline and Acrylonitrile Catalyzed by Pd/C: Development and Optimization of an Industrial-Scale Heck Process for the Production of a Pharmaceutical Intermediate // *Organic Process Research & Development*. - 2008 - T. 12. - № 3. - C. 530-536.
- [77] Degani M., Dighe M., Lonkar S. Mechanistic Insights into Palladium Leaching in Novel Pd/C-Catalyzed Boron-Heck Reaction of Arylboronic Acid // *Synlett*. - 2013 - T. 24. - № 03. - C. 347-350.
- [78] Freundlich J. S., Landis H. E. An expeditious aqueous Suzuki–Miyaura method for the arylation of bromophenols // *Tetrahedron Letters*. - 2006 - T. 47. - № 25. - C. 4275-4279.
- [79] Schmidt B., Riemer M. Suzuki-Miyaura coupling of halophenols and phenol boronic acids: systematic investigation of positional isomer effects and conclusions for the synthesis of phytoalexins from pyrinae // *J Org Chem*. - 2014 - T. 79. - № 9. - C. 4104-4118.
- [80] Yuan Y.-Q., Guo S.-R. Remarkably Facile Heck Reactions in Aqueous Two-Phase System Catalyzed by Reusable Pd/C Under Ligand-Free Conditions // *Synthetic Communications*. - 2012 - T. 42. - № 7. - C. 1059-1069.
- [81] Horikoshi S., Serpone N. Role of microwaves in heterogeneous catalytic systems // *Catalysis Science & Technology*. - 2014 - T. 4. - № 5.
- [82] Hattori T., Tsubone A., Sawama Y., Monguchi Y., Sajiki H. Palladium on Carbon-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Reaction Using an Efficient and Continuous Flow System // *Catalysts*. - 2015 - T. 5. - № 1. - C. 18-25.
- [83] García-Suárez E. J., Lara P., García A. B., Ojeda M., Luque R., Philippot K. Efficient and recyclable carbon-supported Pd nanocatalysts for the Suzuki–Miyaura reaction in aqueous-based media: Microwave vs conventional heating // *Applied Catalysis A: General*. - 2013 - T. 468. - C. 59-67.

-
- [84] Giacalone F., Campisciano V., Calabrese C., La Parola V., Liotta L. F., Aprile C., Gruttadauria M. Supported C60-IL-PdNPs as extremely active nanocatalysts for C–C cross-coupling reactions // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2016 - T. 4. - № 43. - C. 17193-17206.
- [85] Bowman M. D., Schmink J. R., McGowan C. M., Kormos C. M., Leadbeater N. E. Scale-Up of Microwave-Promoted Reactions to the Multigram Level Using a Sealed-Vessel Microwave Apparatus // *Organic Process Research & Development*. - 2008 - T. 12. - № 6. - C. 1078-1088.
- [86] Lakshminarayana B., Mahendar L., Ghosal P., Satyanarayana G., Subrahmanyam C. Nano-sized Recyclable PdO Supported Carbon Nanostructures for Heck Reaction: Influence of Carbon Materials // *ChemistrySelect*. - 2017 - T. 2. - № 9. - C. 2700-2707.
- [87] Labulo A. H., Martincigh B. S., Omondi B., Nyamori V. O. Advances in carbon nanotubes as efficacious supports for palladium-catalysed carbon–carbon cross-coupling reactions // *Journal of Materials Science*. - 2017 - T. 52. - № 16. - C. 9225-9248.
- [88] 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 // *Chemistry - A European Journal*. - 2000 - T. 6. - № 5. - C. 843-848.
- [89] Biffis A., Zecca M., Basato M. Metallic Palladium in the Heck Reaction: Active Catalyst or Convenient Precursor? // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2001 - T. 2001. - № 5. - C. 1131-1133.
- [90] Polynski M. V., Ananikov V. P. Modeling Key Pathways Proposed for the Formation and Evolution of “Cocktail”-Type Systems in Pd-Catalyzed Reactions Involving ArX Reagents // *ACS Catalysis*. - 2019 - T. 9. - № 5. - C. 3991-4005.
- [91] Köhler K., Heidenreich R. G., Krauter J. G. E., Pietsch J. Highly Active Palladium/Activated Carbon Catalysts for Heck Reactions: Correlation of Activity, Catalyst Properties, and Pd Leaching // *Chemistry - A European Journal*. - 2002 - T. 8. - № 3. - C. 622-631.

-
- [92] Genelot M., Dufaud V., Djakovitch L. Carbonylative Sonogashira Coupling in the Synthesis of Ynones: A Study of “Boomerang” Phenomena // *Advanced Synthesis & Catalysis*. - 2013 - T. 355. - № 13. - C. 2604-2616.
- [93] Vriamont C., Devillers M., Riant O., Hermans S. Catalysis with Gold Complexes Immobilised on Carbon Nanotubes by pi-pi Stacking Interactions: Heterogeneous Catalysis versus the Boomerang Effect // *Chemistry*. - 2013 - T. 19. - № 36. - C. 12009-12017.
- [94] Sabater S., Mata J. A., Peris E. Catalyst Enhancement and Recyclability by Immobilization of Metal Complexes onto Graphene Surface by Noncovalent Interactions // *ACS Catalysis*. - 2014 - T. 4. - № 6. - C. 2038-2047.
- [95] Mori K., Mizoroki T., Ozaki A. Arylation of Olefin with Iodobenzene Catalyzed by Palladium // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. - 1973 - T. 46. - № 5. - C. 1505-1508.
- [96] Zvereva E. E., Katsyuba S. A., Dyson P. J., Aleksandrov A. V. Solvation of Palladium Clusters in an Ionic Liquid: A QM/MM Molecular Dynamics Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2016 - T. 120. - № 8. - C. 4596-4604.
- [97] Canseco-Gonzalez D., Gniewek A., Szulmanowicz M., Muller-Bunz H., Trzeciak A. M., Albrecht M. PEPPSI-type palladium complexes containing basic 1,2,3-triazolylidene ligands and their role in Suzuki-Miyaura catalysis // *Chemistry*. - 2012 - T. 18. - № 19. - C. 6055-6062.
- [98] Szulmanowicz M. S., Gniewek A., Gil W., Trzeciak A. M. Palladium(II) Complexes with Small N-Heterocyclic Carbene Ligands as Highly Active Catalysts for the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction // *ChemCatChem*. - 2013 - T. 5. - № 5. - C. 1152-1160.
- [99] Górna M., Szulmanowicz M. S., Gniewek A., Tylus W., Trzeciak A. M. Recyclable Pd(0)-Pd(II) composites formed from Pd(II) dimers with NHC ligands under Suzuki-Miyaura conditions // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2015 - T. 785. - C. 92-99.

-
- [100] Mieczyska E., Borkowski T., Cypriak M., Pospiech P., Trzeciak A. M. Palladium supported on triazolyl-functionalized polysiloxane as recyclable catalyst for Suzuki–Miyaura cross-coupling // *Applied Catalysis A: General*. - 2014 - T. 470. - C. 24-30.
- [101] Borkowski T., Dobosz J., Tylus W., Trzeciak A. M. Palladium supported on Al_2O_3 – CeO_2 modified with ionic liquids as a highly active catalyst of the Suzuki–Miyaura cross-coupling // *Journal of Catalysis*. - 2014 - T. 319. - C. 87-94.
- [102] Wirwis A., Gil W., Pernak J., Trzeciak A. M. The effect of Al_2O_3 and ionic liquids in palladium catalyzed arylation of cyclohexene. Interaction of $\text{Hg}(0)$ with immobilized palladium // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2016 - T. 411. - C. 188-195.
- [103] Sigeev A. S., Peregudov A. S., Cheprakov A. V., Beletskaya I. P. The Palladium Slow-Release Pre-Catalysts and Nanoparticles in the “Phosphine-Free” Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura Reactions // *Advanced Synthesis & Catalysis*. - 2015 - T. 357. - № 2-3. - C. 417-429.
- [104] Kashin A. N., Ganina O. G., Cheprakov A. V., Beletskaya I. P. The Direct Non-Perturbing Leaching Test in the Phosphine-Free Suzuki-Miyaura Reaction Catalyzed by Palladium Nanoparticles // *ChemCatChem*. - 2015 - T. 7. - № 14. - C. 2113-2121.
- [105] Leyva-Perez A., Oliver-Meseguer J., Rubio-Marques P., Corma A. Water-stabilized three- and four-atom palladium clusters as highly active catalytic species in ligand-free C-C cross-coupling reactions // *Angew Chem Int Ed Engl*. - 2013 - T. 52. - № 44. - C. 11554-11559.
- [106] Oliver-Meseguer J., Cabrero-Antonino J. R., Dominguez I., Leyva-Perez A., Corma A. Small gold clusters formed in solution give reaction turnover numbers of 10(7) at room temperature // *Science*. - 2012 - T. 338. - № 6113. - C. 1452-1455.
- [107] Oliver-Meseguer J., Liu L., Garcia-Garcia S., Canos-Gimenez C., Dominguez I., Gavara R., Domenech-Carbo A., Concepcion P., Leyva-Perez A., Corma A. Stabilized naked sub-nanometric Cu clusters within a polymeric film catalyze C-N, C-C, C-O, C-S, and C-P bond-forming reactions // *J Am Chem Soc*. - 2015 - T. 137. - № 11. - C. 3894-3900.

-
- [108] Bartholomew C. H. Mechanisms of catalyst deactivation // *Applied Catalysis A: General*. - 2001 - T. 212. - № 1-2. - C. 17-60.
- [109] Munnik P., de Jongh P. E., de Jong K. P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts // *Chem Rev.* - 2015 - T. 115. - № 14. - C. 6687-6718.
- [110] Barau A., Budarin V., Caragheorgheopol A., Luque R., Macquarrie D. J., Prella A., Teodorescu V. S., Zaharescu M. A Simple and Efficient Route to Active and Dispersed Silica Supported Palladium Nanoparticles // *Catalysis Letters*. - 2008 - T. 124. - № 3-4. - C. 204-214.
- [111] Campelo J. M., Lee A. F., Luque R., Luna D., Marinas J. M., Romero A. A. Preparation of highly active and dispersed platinum nanoparticles on mesoporous Al-MCM-48 and their activity in the hydroisomerisation of n-octane // *Chemistry*. - 2008 - T. 14. - № 19. - C. 5988-5995.
- [112] Chen X., Zhu H. Y., Zhao J. C., Zheng Z. F., Gao X. P. Visible-light-driven oxidation of organic contaminants in air with gold nanoparticle catalysts on oxide supports // *Angew Chem Int Ed Engl.* - 2008 - T. 47. - № 29. - C. 5353-5356.
- [113] Hoar T. P., Schulman J. H. Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle // *Nature*. - 1943 - T. 152. - № 3847. - C. 102-103.
- [114] Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., O'Connor C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles // *Chem Rev.* - 2004 - T. 104. - № 9. - C. 3893-3946.
- [115] Eriksson S. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis // *Applied Catalysis A: General*. - 2004 - T. 265. - № 2. - C. 207-219.
- [116] Yashima M., Falk L. K., Palmqvist A. E., Holmberg K. Structure and catalytic properties of nanosized alumina supported platinum and palladium particles synthesized by reaction in microemulsion // *J Colloid Interface Sci.* - 2003 - T. 268. - № 2. - C. 348-356.

-
- [117] Serp P., Kalck P., Feurer R. Chemical vapor deposition methods for the controlled preparation of supported catalytic materials // *Chem Rev.* - 2002 - T. 102. - № 9. - C. 3085-3128.
- [118] Ishida T., Nagaoka M., Akita T., Haruta M. Deposition of gold clusters on porous coordination polymers by solid grinding and their catalytic activity in aerobic oxidation of alcohols // *Chemistry.* - 2008 - T. 14. - № 28. - C. 8456-8460.
- [119] 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 // *Journal of Catalysis.* - 2007 - T. 246. - № 2. - C. 351-361.
- [120] 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 // *Journal of Applied Electrochemistry.* - 2007 - T. 38. - № 2. - C. 259-268.
- [121] Pentsak E. O., Kashin A. S., Polynski M. V., Kvashnina K. O., Glatzel P., Ananikov V. P. Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems // *Chem Sci.* - 2015 - T. 6. - № 6. - C. 3302-3313.
- [122] Yakukhnov S. A., Pentsak E. O., Galkin K. I., Mironenko R. M., Drozdov V. A., Likholobov V. A., Ananikov V. P. Rapid “Mix-and-Stir” Preparation of Well-Defined Palladium on Carbon Catalysts for Efficient Practical Use // *ChemCatChem.* - 2018 - T. 10. - № 8. - C. 1869-1873.
- [123] Zalesskiy S. S., Ananikov V. P. Pd₂(dba)₃ as a Precursor of Soluble Metal Complexes and Nanoparticles: Determination of Palladium Active Species for Catalysis and Synthesis // *Organometallics.* - 2012 - T. 31. - № 6. - C. 2302-2309.
- [124] Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A. B., Chandra V., Kim N., Kemp K. C., Hobza P., Zboril R., Kim K. S. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications // *Chem Rev.* - 2012 - T. 112. - № 11. - C. 6156-6214.

-
- [125] Maiti U. N., Lee W. J., Lee J. M., Oh Y., Kim J. Y., Kim J. E., Shim J., Han T. H., Kim S. O. 25th anniversary article: Chemically modified/doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures & nanodevices // *Adv Mater.* - 2014 - T. 26. - № 1. - C. 40-66.
- [126] Kong X. K., Chen C. L., Chen Q. W. Doped graphene for metal-free catalysis // *Chem Soc Rev.* - 2014 - T. 43. - № 8. - C. 2841-2857.
- [127] Wang X., Sun G., Routh P., Kim D. H., Huang W., Chen P. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications // *Chem Soc Rev.* - 2014 - T. 43. - № 20. - C. 7067-7098.
- [128] Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts // *Coordination Chemistry Reviews.* - 2016 - T. 312. - C. 99-148.
- [129] Denis P. A. Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur // *Chemical Physics Letters.* - 2010 - T. 492. - № 4-6. - C. 251-257.
- [130] Denis P. A. Concentration dependence of the band gaps of phosphorus and sulfur doped graphene // *Computational Materials Science.* - 2013 - T. 67. - C. 203-206.
- [131] Strelko V. V., Kuts V. S., Thrower P. A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions // *Carbon.* - 2000 - T. 38. - № 10. - C. 1499-1503.
- [132] Wang H.-m., Wang H.-x., Chen Y., Liu Y.-j., Zhao J.-x., Cai Q.-h., Wang X.-z. Phosphorus-doped graphene and (8, 0) carbon nanotube: Structural, electronic, magnetic properties, and chemical reactivity // *Applied Surface Science.* - 2013 - T. 273. - C. 302-309.
- [133] Some S., Kim J., Lee K., Kulkarni A., Yoon Y., Lee S., Kim T., Lee H. Highly air-stable phosphorus-doped n-type graphene field-effect transistors // *Adv Mater.* - 2012 - T. 24. - № 40. - C. 5481-5486.

-
- [134] Sun Z., Yan Z., Yao J., Beitler E., Zhu Y., Tour J. M. Growth of graphene from solid carbon sources // *Nature*. - 2010 - T. 468. - № 7323. - C. 549-552.
- [135] Yen W.-C., Medina H., Huang J.-S., Lai C.-C., Shih Y.-C., Lin S.-M., Li J.-G., Wang Z. M., Chueh Y.-L. Direct Synthesis of Graphene with Tunable Work Function on Insulators via In Situ Boron Doping by Nickel-Assisted Growth // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2014 - T. 118. - № 43. - C. 25089-25096.
- [136] Lee Y.-J., Radovic L. R. Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics // *Carbon*. - 2003 - T. 41. - № 10. - C. 1987-1997.
- [137] Liu Z. W., Peng F., Wang H. J., Yu H., Zheng W. X., Yang J. Phosphorus-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O₂ reduction in an alkaline medium // *Angew Chem Int Ed Engl*. - 2011 - T. 50. - № 14. - C. 3257-3261.
- [138] Latorre-Sanchez M., Primo A., Garcia H. P-doped graphene obtained by pyrolysis of modified alginate as a photocatalyst for hydrogen generation from water-methanol mixtures // *Angew Chem Int Ed Engl*. - 2013 - T. 52. - № 45. - C. 11813-11816.
- [139] Kaukonen M., Krashennnikov A. V., Kauppinen E., Nieminen R. M. Doped Graphene as a Material for Oxygen Reduction Reaction in Hydrogen Fuel Cells: A Computational Study // *ACS Catalysis*. - 2013 - T. 3. - № 2. - C. 159-165.
- [140] Zhang C., Mahmood N., Yin H., Liu F., Hou Y. Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries // *Adv Mater*. - 2013 - T. 25. - № 35. - C. 4932-4937.
- [141] Karthika P., Rajalakshmi N., Dhathathreyan K. S. Phosphorus-doped exfoliated graphene for supercapacitor electrodes // *J Nanosci Nanotechnol*. - 2013 - T. 13. - № 3. - C. 1746-1751.
- [142] Ahn H. J., Kim I. H., Yoon J. C., Kim S. I., Jang J. H. p-Doped three-dimensional graphene nano-networks superior to platinum as a counter electrode for dye-sensitized solar cells // *Chem Commun (Camb)*. - 2014 - T. 50. - № 19. - C. 2412-2415.
- [143] Panchakarla L. S., Subrahmanyam K. S., Saha S. K., Govindaraj A., Krishnamurthy H. R., Waghmare U. V., Rao C. N. R. Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene // *Advanced Materials*. - 2009. - C. NA-NA.

-
- [144] Wang H., Maiyalagan T., Wang X. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications // *ACS Catalysis*. - 2012 - T. 2. - № 5. - C. 781-794.
- [145] Shao Y., Zhang S., Engelhard M. H., Li G., Shao G., Wang Y., Liu J., Aksay I. A., Lin Y. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications // *Journal of Materials Chemistry*. - 2010 - T. 20. - № 35.
- [146] Lin Z., Waller G., Liu Y., Liu M., Wong C.-P. Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Pyrolysis of Graphene Oxide and Urea, and its Electrocatalytic Activity toward the Oxygen-Reduction Reaction // *Advanced Energy Materials*. - 2012 - T. 2. - № 7. - C. 884-888.
- [147] Cai W., Zhou J., Li G., Zhang K., Liu X., Wang C., Zhou H., Zhu Y., Qian Y. B,N-Co-doped Graphene Supported Sulfur for Superior Stable Li-S Half Cell and Ge-S Full Battery // *ACS Appl Mater Interfaces*. - 2016 - T. 8. - № 41. - C. 27679-27687.
- [148] Yadav R., Dixit C. K. Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. - 2017 - T. 2. - № 2. - C. 141-149.
- [149] Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Ganesh K. J., Cai W., Ferreira P. J., Pirkle A., Wallace R. M., Cychosz K. A., Thommes M., Su D., Stach E. A., Ruoff R. S. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene // *Science*. - 2011 - T. 332. - № 6037. - C. 1537-1541.
- [150] Li X., Geng D., Zhang Y., Meng X., Li R., Sun X. Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries // *Electrochemistry Communications*. - 2011 - T. 13. - № 8. - C. 822-825.
- [151] Kashid R. V., Zamri Yusop M., Takahashi C., Kalita G., Panchakarla L. S., Joag D. S., More M. A., Tanemura M. Field emission characteristics of pristine and N-doped graphene measured by in-situ transmission electron microscopy // *Journal of Applied Physics*. - 2013 - T. 113. - № 21.

-
- [152] Qu L., Liu Y., Baek J. B., Dai L. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells // ACS Nano. - 2010 - T. 4. - № 3. - C. 1321-1326.
- [153] Zhuang S., Nunna B. B., Mandal D., Lee E. S. A review of nitrogen-doped graphene catalysts for proton exchange membrane fuel cells-synthesis, characterization, and improvement // Nano-Structures & Nano-Objects. - 2018 - T. 15. - C. 140-152.
- [154] Chen Z., Vorobyeva E., Mitchell S., Fako E., Ortuno M. A., Lopez N., Collins S. M., Midgley P. A., Richard S., Vile G., Perez-Ramirez J. A heterogeneous single-atom palladium catalyst surpassing homogeneous systems for Suzuki coupling // Nat Nanotechnol. - 2018 - T. 13. - № 8. - C. 702-707.
- [155] Somorjai G. A., Carrazza J. Structure sensitivity of catalytic reactions // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. - 1986 - T. 25. - № 1. - C. 63-69.
- [156] Che M. Bennet C.O. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals // Advances in Catalysis, - 1989 – T. 36. – C. 55-172.
- [157] Gates, B. C.; Guzzi, L.; Knozinger, H. Metal clusters in Catalysis. Studies in Surface Science Catalysis; Elsevier: New York, 1986; Vol. 29.
- [158] Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles // Chem Rev. - 2018 - T. 118. - № 10. - C. 4981-5079.
- [159] Thomas J. M., Midgley P. A. The Merits of Static and Dynamic High-Resolution Electron Microscopy (HREM) for the Study of Solid Catalysts // ChemCatChem. - 2010 - T. 2. - № 7. - C. 783-798.
- [160] Yang J. C., Small M. W., Grieshaber R. V., Nuzzo R. G. Recent developments and applications of electron microscopy to heterogeneous catalysis // Chem Soc Rev. - 2012 - T. 41. - № 24. - C. 8179-8194.
- [161] Roldan Cuenya B., Behafarid F. Nanocatalysis: size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity // Surface Science Reports. - 2015 - T. 70. - № 2. - C. 135-187.

-
- [162] Otten M. T. High-angle annular dark-field imaging on a TEM/STEM system // *J Electron Microsc Tech.* - 1991 - T. 17. - № 2. - C. 221-230.
- [163] Incoherent imaging of crystals using thermally scattered electrons // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences.* - 1997 - T. 449. - № 1936. - C. 273-293.
- [164] Petek U., Ruiz-Zepeda F., Bele M., Gaberšček M. Nanoparticles and Single Atoms in Commercial Carbon-Supported Platinum-Group Metal Catalysts // *Catalysts.* - 2019 - T. 9. - № 2.
- [165] Molnar A. Efficient, selective, and recyclable palladium catalysts in carbon-carbon coupling reactions // *Chem Rev.* - 2011 - T. 111. - № 3. - C. 2251-2320.
- [166] Fihri A., Bouhrara M., Nekoueishahraki B., Basset J. M., Polshettiwar V. Nanocatalysts for Suzuki cross-coupling reactions // *Chem Soc Rev.* - 2011 - T. 40. - № 10. - C. 5181-5203.
- [167] Thathagar M. B., ten Elshof J. E., Rothenberg G. Pd nanoclusters in C-C coupling reactions: proof of leaching // *Angew Chem Int Ed Engl.* - 2006 - T. 45. - № 18. - C. 2886-2890.
- [168] Bruno N. C., Tudge M. T., Buchwald S. L. Design and Preparation of New Palladium Precatalysts for C-C and C-N Cross-Coupling Reactions // *Chem Sci.* - 2013 - T. 4. - C. 916-920.
- [169] Fu F., Xiang J., Cheng H., Cheng L., Chong H., Wang S., Li P., Wei S., Zhu M., Li Y. A Robust and Efficient Pd₃ Cluster Catalyst for the Suzuki Reaction and Its Odd Mechanism // *ACS Catalysis.* - 2017 - T. 7. - № 3. - C. 1860-1867.
- [170] Qiao B., Wang A., Yang X., Allard L. F., Jiang Z., Cui Y., Liu J., Li J., Zhang T. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x // *Nat Chem.* - 2011 - T. 3. - № 8. - C. 634-641.
- [171] Wu K.-C., Tung Y.-L., Chen Y.-L., Chen Y.-W. Catalytic oxidation of carbon monoxide over gold/iron hydroxide catalyst at ambient conditions // *Applied Catalysis B: Environmental.* - 2004 - T. 53. - № 2. - C. 111-116.

-
- [172] Wei H., Liu X., Wang A., Zhang L., Qiao B., Yang X., Huang Y., Miao S., Liu J., Zhang T. FeOx-supported platinum single-atom and pseudo-single-atom catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes // *Nat Commun.* - 2014 - T. 5. - C. 5634.
- [173] Yan H., Cheng H., Yi H., Lin Y., Yao T., Wang C., Li J., Wei S., Lu J. Single-Atom Pd(1)/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene // *J Am Chem Soc.* - 2015 - T. 137. - № 33. - C. 10484-10487.
- [174] Vile G., Albani D., Nachtegaal M., Chen Z., Dontsova D., Antonietti M., Lopez N., Perez-Ramirez J. A stable single-site palladium catalyst for hydrogenations // *Angew Chem Int Ed Engl.* - 2015 - T. 54. - № 38. - C. 11265-11269.
- [175] Kyriakou G., Boucher M. B., Jewell A. D., Lewis E. A., Lawton T. J., Baber A. E., Tierney H. L., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E. C. Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations // *Science.* - 2012 - T. 335. - № 6073. - C. 1209-1212.
- [176] Zhang L., Wang A., Miller J. T., Liu X., Yang X., Wang W., Li L., Huang Y., Mou C.-Y., Zhang T. Efficient and Durable Au Alloyed Pd Single-Atom Catalyst for the Ullmann Reaction of Aryl Chlorides in Water // *ACS Catalysis.* - 2014 - T. 4. - № 5. - C. 1546-1553.
- [177] Zhang H., Watanabe T., Okumura M., Haruta M., Toshima N. Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster // *Nat Mater.* - 2011 - T. 11. - № 1. - C. 49-52.
- [178] Jones J., Xiong H., DeLaRiva A. T., Peterson E. J., Pham H., Challa S. R., Qi G., Oh S., Wiebenga M. H., Pereira Hernandez X. I., Wang Y., Datye A. K. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping // *Science.* - 2016 - T. 353. - № 6295. - C. 150-154.
- [179] Yao Y., Huang Z., Xie P., Wu L., Ma L., Li T., Pang Z., Jiao M., Liang Z., Gao J., He Y., Kline D. J., Zachariah M. R., Wang C., Lu J., Wu T., Li T., Wang C.,

Shahbazian-Yassar R., Hu L. High temperature shockwave stabilized single atoms // Nat Nanotechnol. - 2019 - T. 14. - № 9. - C. 851-857.

[180] Sun X., Dawson S. R., Parmentier T. E., Malta G., Davies T. E., He Q., Lu L., Morgan D. J., Carthey N., Johnston P., Kondrat S. A., Freakley S. J., Kiely C. J., Hutchings G. J. Facile synthesis of precious-metal single-site catalysts using organic solvents // Nat Chem. - 2020 - T. 12. - № 6. - C. 560-567.

[181] Huang R., Cheng Y., Ji Y., Gorte R. J. Atomic Layer Deposition for Preparing Isolated Co Sites on SiO₂ for Ethane Dehydrogenation Catalysis // Nanomaterials (Basel). - 2020 - T. 10. - № 2.

[182] Lu Z., Liu X., Zhang B., Gan Z., Tang S., Ma L., Wu T., Nelson G. J., Qin Y., Turner C. H., Lei Y. Structure and reactivity of single site Ti catalysts for propylene epoxidation // Journal of Catalysis. - 2019 - T. 377. - C. 419-428.

[183] Marcinkowski M. D., Darby M. T., Liu J., Wimble J. M., Lucci F. R., Lee S., Michaelides A., Flytzani-Stephanopoulos M., Stamatakis M., Sykes E. C. H. Pt/Cu single-atom alloys as coke-resistant catalysts for efficient C-H activation // Nat Chem. - 2018 - T. 10. - № 3. - C. 325-332.

[184] Li T., Liu J., Song Y., Wang F. Photochemical Solid-Phase Synthesis of Platinum Single Atoms on Nitrogen-Doped Carbon with High Loading as Bifunctional Catalysts for Hydrogen Evolution and Oxygen Reduction Reactions // ACS Catalysis. - 2018 - T. 8. - № 9. - C. 8450-8458.

[185] Märkl G. 2,4,6-Triphenylphosphabenzol // *Angewandte Chemie*. - 1966 - T. 78. - № 18-19. - C. 907-908.

[186] Chernyshov A. A., Veligzhanin A. A., Zubavichus Y. V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2009 - T. 603. - № 1-2. - C. 95-98.

-
- [187] Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J Synchrotron Radiat.* - 2005 - T. 12. - № Pt 4. - C. 537-541.
- [188] Ankudinov A. L., Rehr J. J. Relativistic calculations of spin-dependent x-ray-absorption spectra // *Physical Review B.* - 1997 - T. 56. - № 4. - C. R1712-R1716.
- [189] Eremina O. E., Sidorov A. V., Shekhovtsova T. N., Goodilin E. A., Veselova I. A. Novel Multilayer Nanostructured Materials for Recognition of Polycyclic Aromatic Sulfur Pollutants and Express Analysis of Fuel Quality and Environmental Health by Surface Enhanced Raman Spectroscopy // *ACS Appl Mater Interfaces.* - 2017 - T. 9. - № 17. - C. 15058-15067.
- [190] Simplify3D, Version 3.1.1, 2016, Simplify3D, LLC, www.simplify3d.com.
- [191] Bigioni T. P., Lin X. M., Nguyen T. T., Corwin E. I., Witten T. A., Jaeger H. M. Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers // *Nat Mater.* - 2006 - T. 5. - № 4. - C. 265-270.
- [192] Loh N. D., Sen S., Bosman M., Tan S. F., Zhong J., Nijhuis C. A., Kral P., Matsudaira P., Mirsaidov U. Multistep nucleation of nanocrystals in aqueous solution // *Nat Chem.* - 2017 - T. 9. - № 1. - C. 77-82.
- [193] Egerton R. F., Li P., Malac M. Radiation damage in the TEM and SEM // *Micron.* - 2004 - T. 35. - № 6. - C. 399-409.
- [194] Miao L., Bhethanabotla V. R., Joseph B. Melting of Pd clusters and nanowires: A comparison study using molecular dynamics simulation // *Physical Review B.* - 2005 - T. 72. - № 13.
- [195] Galushko A., Gordeev E., Kashin A. S., Zubavichus Y. V., Ananikov V. Visualization of catalyst dynamics and development of a practical procedure to study complex “cocktail”-type catalytic systems // *Faraday Discussions.* - 2020.
- [196] Horikoshi, S., Schiffmann, R. F., Fukushima, J., Serpone, N. *Microwave Chemical and Materials Processing* // Springer Singapore, 2018; C. 219.
- [197] Lohse D., Zhang X. Surface nanobubbles and nanodroplets // *Reviews of Modern Physics.* - 2015 - T. 87. - № 3. - C. 981-1035.

-
- [198] Li R., Wei Z., Gou X., Xu W. Phosphorus-doped graphene nanosheets as efficient metal-free oxygen reduction electrocatalysts // RSC Advances. - 2013 - T. 3. - № 25.
- [199] Braye E. H., Hübel W., Caplier I. New Unsaturated Heterocyclic Systems. I // Journal of the American Chemical Society. - 1961 - T. 83. - № 21. - C. 4406-4413.
- [200] Driver M. S., Hartwig J. F. A Second-Generation Catalyst for Aryl Halide Amination: Mixed Secondary Amines from Aryl Halides and Primary Amines Catalyzed by (DPPF)PdCl₂ // Journal of the American Chemical Society. - 1996 - T. 118. - № 30. - C. 7217-7218.
- [201] Wolfe J. P., Wagaw S., Buchwald S. L. An Improved Catalyst System for Aromatic Carbon–Nitrogen Bond Formation: The Possible Involvement of Bis(Phosphine) Palladium Complexes as Key Intermediates // Journal of the American Chemical Society. - 1996 - T. 118. - № 30. - C. 7215-7216.
- [202] Zhu X., Yuan Z., Wang X., Jiang G., Xiong J., Yuan S. Hydrothermal synthesis of red phosphorus @reduced graphene oxide nanohybrid with enhanced electrochemical performance as anode material of lithium-ion battery // Applied Surface Science. - 2018 - T. 433. - C. 125-132.
- [203] Sun J., Lee H.-W., Pasta M., Sun Y., Liu W., Li Y., Lee H. R., Liu N., Cui Y. Carbothermic reduction synthesis of red phosphorus-filled 3D carbon material as a high-capacity anode for sodium ion batteries // Energy Storage Materials. - 2016 - T. 4. - C. 130-136.