

УДК 547: 546УДК.98:541.128

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ, НАНЕСЕННЫЕ НА СИБУНИТ ЛАЗЕРНЫМ ЭЛЕКТРОДИСПЕРГИРОВАНИЕМ, В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИИ СУЗУКИ–МИЯУРЫ

© 2024 г. А. Ф. Шмидт^{a, *}, А. А. Курохтина^a, Е. В. Ларина^a, Н. А. Лагода^a,
Т. А. Григорьева^a, И. Н. Кротова^b, К. И. Маслаков^b, С. А. Николаев^b, С. А. Гуревич^c,
Д. А. Явсин^c, Т. Н. Ростовщикова^b

^aФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664033 Россия

^bФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

^cФГБУН Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 21.08.2024 г.

После доработки 13.09.2024 г.

Принята к публикации 13.09.2024 г.

В работе представлены результаты исследования кинетики реакции Сузуки–Мияуры с арилбромидами в присутствии серии палладиевых предшественников катализатора с низким содержанием металла (10^{-2} – 10^{-1} мас. %), нанесенного на поверхность углеродного носителя (Сибунита) методом лазерного электродиспергирования. Найденные закономерности активности и стабильности синтезированных катализаторов, а также их дифференциальной селективности в совокупности с анализом изменений состояния катализаторов до и после окончания каталитической реакции позволяют сделать вывод об определяющем вкладе в катализ наночастиц и отдельных атомов палладия, находящихся на поверхности углеродного носителя.

Ключевые слова: реакция Сузуки–Мияуры, палладий, гетерогенные катализаторы, лазерное электродиспергирование, кинетика, дифференциальная селективность, механизм, ПЭМ, РФЭС

DOI: 10.31857/S0453881124030085, EDN: RVNKEV

ВВЕДЕНИЕ

Разработка высокоактивных и селективных катализаторов для реакции Сузуки–Мияуры, широко применяемой в производстве современных продуктов тонкого каталитического органического синтеза с учетом требований “зеленой химии” [1–3], ведется в течение нескольких десятков лет. При этом фундаментальный вопрос

о природе активных частиц, ответственных за катализ, без решения которого направленный поиск эффективных каталитических систем невозможен, до сих пор не имеет однозначного ответа [4–6]. На наш взгляд, наиболее корректной в случае реакции Сузуки–Мияуры представляется концепция “коктейля катализаторов”, предполагающая существование нескольких активных форм палладия, находящихся в жидкой фазе или на поверхности гетерогенного (включая наноразмерный) катализатора, вносящих различный вклад в конверсию субстрата в продукты [7, 8]. В случае использования в качестве предшественника катализатора гетерогенных систем решение вопроса о природе и путях формирования каталитически активных форм особенно затруднено тем фактом, что методы и условия синтеза таких предшественников определяют дисперс-

Сокращения и обозначения: ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия; ДМФА – *N,N*-диметилформамид; ДС – дифференциальная селективность; ЛЭД – лазерное электродиспергирование; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ЭДА – энергодисперсионный анализ; ВЕТ – метод расчета удельной площади поверхности Брунауэра–Эммета–Теллера; ВЈН – метод расчета распределения мезопор по размерам Баррета–Джойнера–Халенда; TON – число оборотов катализатора; TOF – частота оборотов катализатора.

ность, строение катализаторов и, соответственно, пути их эволюции в реакционных условиях и механизм действия. К тому же гетерогенные каталитические системы являются плохоопределенными (“poorly defined”) [9] и, как правило, включают активные центры разной природы. Упростить решение задачи можно с помощью специальных методов формирования катализаторов, в которых практически все центры являются однородными по форме, размеру и строению, в совокупности с кинетическими методами, позволяющими получать достоверные данные об особенностях механизма каталитического процесса. В настоящей работе кинетический подход применен для исследования особенностей протекания реакции Сузуки–Мияуры на гетерогенных палладиевых предшественниках катализатора, синтезированных методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД). Этот метод основан на формировании металлических наночастиц в результате деления капель металла, инжесктированных с поверхности мишени под действием лазерного излучения. Последующее нанесение наночастиц в вакууме на поверхность носителей позволяет получать “корочковые” катализаторы [10–12], наилучшим образом соответствующие задачам работы. Специфика метода нанесения определяет их уникальную структуру, включающую однородные по размеру и форме высокодисперсные частицы металла, равномерно распределенные по внешней поверхности носителя. Такие каталитические системы соответствуют характеристикам так называемых одноцентровых катализаторов (single site heterogeneous catalysts [13]) и являются удобной моделью для проведения кинетических исследований, включая исследования механизма катализа.

Полученные этим методом катализаторы на основе палладия с чрезвычайно низким содержанием металла (до 0.001 мас. %) обладают необычно высокой активностью в ряде экологически важных процессов, таких как окисление монооксида углерода, окисление углеводородов и гидрохлорирование [14, 15]. Кроме того, они оказались устойчивы к агрегации даже в условиях повышенных температур [16]. Улучшенные свойства катализаторов, полученных осаждением наночастиц палладия на оксид алюминия и углеродный носитель Сибунит с использованием метода ЛЭД, обнаружены в процессе гидрохлорирования хлорбензола [12, 17, 18]. Этот процесс основан на замещении атомов хлора в хлоруглеводородах на водород и протекает с разрывом связи C–Cl и выделением HCl,

при этом, в отличие от традиционных химически синтезированных катализаторов, отравления катализатора под действием выделяющегося HCl не происходит [17]. Существенное достоинство метода ЛЭД заключается также в возможности анализировать факторы, влияющие на каталитическое поведение образцов с разным содержанием металла, с исключением из рассмотрения размерного эффекта [10, 19]. Размер частиц, формируемых этим методом, определяется только работой выхода электрона данного металла и не зависит от типа носителя и степени заполнения его поверхности. Дисперсность катализаторов, приготовленных другими методами, и, соответственно, каталитические свойства сильно зависят от содержания металла [20].

Недавно была показана возможность использования метода ЛЭД для синтеза низкопроцентных Pd катализаторов на оксидных носителях, демонстрирующих высокую эффективность в реакции Сузуки–Мияуры [21]. При этом кинетические закономерности превращения арилбромидов в этом процессе, а именно чувствительность дифференциальной селективности к составу и строению нанесенного гетерогенного предшественника катализатора, позволили сделать заключение о существенном вкладе гетерогенного механизма катализа на поверхности нанесенных палладийсодержащих систем разных типов [22], в том числе катализаторов на оксиде алюминия, включающих наночастицы Pd⁰, приготовленные методом ЛЭД и традиционным методом пропитки, а также систем на основе PdCl₂, иммобилизованного на поверхности SiO₂ с применением ионной жидкости.

В реакциях кросс-сочетания, к которым также относится реакция Сузуки–Мияуры, в качестве носителей для гетерогенных предшественников катализатора, чаще используют углеродные материалы [23, 24], поэтому в настоящей работе рассмотрены возможности метода ЛЭД для получения высокодисперсных Pd предшественников катализаторов на синтетическом углеродном носителе типа Сибунит [25] с целью определения основных закономерностей протекания реакции Сузуки–Мияуры. Приготовлены серии гетерогенных предшественников катализатора с малым содержанием активного компонента, в которых варьировали величины загрузки палладия и размера гранул Сибунита. При этом наиболее крупные гранулы размером 2 мм служили для получения образцов с наименьшим содержанием палладия (примерно 0.01 мас. %), а бóльшие

количества палладия (около 0.1 мас. %) наносили на мелкие гранулы размером 0.5 мм. Таким образом достигали близкой степени заполнения поверхности носителя частицами металла при его разных содержаниях, поскольку этот фактор также может оказывать влияние на поведение “корочковых” катализаторов [10, 19]. Для образцов с промежуточным содержанием палладия 0.04 мас. % использовали гранулы Сибунита разного размера. Морфологию и строение приготовленных предшественников Pd/C изучали методами низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Кинетические закономерности реакции Сузуки–Мияуры с применением серии полученных палладиевых катализаторов определяли в условиях конкурентного эксперимента с использованием пары конкурирующих арилбромидов. Конкурентный вариант проведения реакции позволял фиксировать частоту (TOF) и число (TON) оборотов катализатора, характеризующих его активность и стабильность/производительность, соответственно [26]. Однако кроме этих традиционных количественных характеристик катализаторов в конкурентной реакции появлялась возможность оценки величины дифференциальной селективности (ДС) реакции по конкурирующим субстратам на основе анализа фазовых траекторий реакций [27] для получения новых данных о превращениях палладия в так называемых “безлигандных” условиях реакции Сузуки–Мияуры и роли применяемых гетерогенных предшественников в катализе. Использование совокупности перечисленных подходов позволило установить взаимосвязь строения и свойств образцов, включающих разное количество палладия в виде наночастиц строго определенного размера, и проанализировать при-

роду истинного катализатора – находящегося на поверхности носителя или переходящего в фазу раствора под влиянием компонентов реакционной среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Наночастицы палладия наносили методом ЛЭД, как описано в работах [21, 22] на синтетический пористый углеродный носитель отечественного производства Сибунит [25]. Использовали гранулы Сибунита размером 2.0, 1.0 и 0.5 мм. Количество осажденного на поверхность гранул палладия регулировали временем нанесения в соответствии с полученными ранее калибровочными зависимостями массы металла от времени нанесения [15]. Дополнительно содержание металла контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Найденные значения приведены в табл. 1 вместе с текстурными характеристиками (удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) и объем пор ($V_{пор}$)) образцов катализаторов и их обозначениями. Например, обозначение 0.007Pd/C-2 соответствует тому, что экспериментально установленное количество нанесенного палладия составляет 0.007 мас. % Pd на гранулах размером 2 мм. Пониженное содержание палладия, определенное экспериментально, по сравнению с расчетными значениями (0.01, 0.05 и 0.1 мас. %) может быть связано с тем, что при нанесении меньшая часть палладия попадает непосредственно на дно кюветы, а не на гранулы носителя.

В качестве образца сравнения использовали нанесенный палладиевый катализатор на Сибуните с размером гранул 0.16–0.25 мм и содержанием Pd 4 мас. % (4Pd/C), приготовленный стан-

Таблица 1. Состав и текстурные характеристики Сибунита (С) с диаметром гранул (D) и образцов Pd/C, полученных методом ЛЭД

| Образец | 0.007Pd/C-2 | 0.04Pd/C-2 | 0.04Pd/C-1 | 0.04Pd/C-0.5 | 0.08Pd/C-0.5 |
|---------------------------------------|-------------|------------|------------|--------------|--------------|
| Pd, мас. %, ААС | 0.007 | 0.041 | 0.040 | 0.038 | 0.081 |
| D^C , мм | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 0.5 | 0.5 |
| $S_{уд}^C$, м ² /г | 359 | 359 | 281 | – | 238 |
| $S_{уд}^{Pd/C}$, м ² /г | 350 | 340 | 342 | – | 320 |
| $V_{пор}^C$, см ³ /г | 0.57 | 0.57 | 0.32 | – | 0.23 |
| $V_{пор}^{Pd/C}$, см ³ /г | 0.55 | 0.51 | 0.41 | – | 0.37 |

дартным методом пропитки из ацетата палладия с последующей термообработкой и восстановлением муравьиной кислотой, как описано в [22].

Характеристика образцов катализаторов

Содержание палладия в образцах анализировали методом ААС на приборе Thermo ice 3000 spectrometer (“Thermo Fisher Scientific”, США) в растворе после обработки полученных катализаторов царской водкой при нагревании.

Текстурные характеристики исходных носителей и полученных образцов палладиевых катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 Plus (“Micrometrics”, США). Объем пор находили при $P/P_0 = 0.995$. Удельную площадь поверхности и объем пор рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения по методам Бруннауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ) и Баррета–Джойнера–Халенда (ВН) соответственно.

Микрофотографии ПЭМ получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM 2100F/UHR (“JEOL”, Япония) с разрешающей способностью 0.2 нм и максимальной кратностью увеличения $\times 10^6$ раз, снабженном приставкой JED–2300 для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Подготовка образцов для анализа и обработка полученных изображений аналогичны описанным ранее для Pd-модифицированных цеолитов [14]. Межплоскостные расстояния измеряли с помощью обработки микрофотографий в программе Image J 1.47. Идентификацию кристаллической структуры областей упорядоченных атомов проводили с помощью базы данных ICDD.

Анализ образцов до и после катализа методом РФЭС осуществляли на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical”, Великобритания) с использованием монохроматического источника излучения AlK_{α} ($h\nu = 1486.7$ эВ, 150 Вт). Энергии пропускания анализатора составляли 160 эВ для обзорного спектра и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Образцы при исследовании были в хорошем электрическом контакте с держателем, что обеспечивало отсутствие зарядки, поэтому нейтрализатор при съемке спектров не применяли и энергетическую калибровку спектров не проводили.

Каталитические эксперименты

Реакцию Сузуки–Мияуры проводили как описано в [21, 22]. Конкурирующие субстраты –

4-бромацетофенон и бромбензол (по 5 ммоль каждого) – и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (1 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 5 мл ДМФА. Полученный раствор вводили в стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитной мешалкой, содержащий фенолборную кислоту (5 ммоль), ацетат натрия в качестве основания (6.5 ммоль) и палладиевый предшественник катализатора (0.08 ммоль палладия). Начинали реакцию, помещая реактор в предварительно нагретую до 140°C масляную баню при перемешивании (477.5 об/мин). Пробы реакционной смеси для хроматографического анализа периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Продолжительность каталитических реакций составляла 5–7 ч.

Подбор частоты оборотов мешалки для достижения кинетического режима протекания реакции был осуществлен в предварительных экспериментах (интегральные кинетические кривые расходования конкурирующих субстратов при дальнейшем увеличении частоты оборотов перемешивания не изменялись). Материальный баланс рассчитывали в каждой пробе реакционной смеси с учетом количества израсходовавшихся арилгалогенидов и образовавшихся в результате реакции биариллов. Отклонения от теоретического значения не превышали 5%. Расчет материального баланса позволял сделать однозначное заключение о том, что в реакции с применением незамещенного бромбензола и фенолборной кислоты дифенил образуется исключительно в результате их перекрестного сочетания (исключая образование дифенила в реакции окислительного гомосочетания фенолборной кислоты или восстановительного гомосочетания бромбензола).

Все эксперименты проводили без использования инертной атмосферы. Пробы реакционной смеси анализировали на газожидкостном хроматографе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия, ДИП, колонка НР-5 15 м) и хромато-масс-спектрометре GC-MS QP-2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония) с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации – 70 эВ, колонка GsBP-5MS размером 0.25 мкм \times 0.25 мм \times 30 м, газ-носитель – гелий) с программированным нагревом от 100 до 250°C. Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05). Количественный состав проб вычисляли методом внутреннего стандарта

(внутренний стандарт — нафталин) с применением калибровки по аутентичным образцам.

Математическую обработку кинетических данных, аппроксимацию фазовых траекторий и регрессионный анализ получаемых данных осуществляли с помощью средств программы Microsoft Excel 2007 [28]. Значения частоты оборотов катализатора (TOF) рассчитывали как отношение суммарного числа молей продуктов, образующихся из конкурирующих арилбромидов, к числу молей палладия в минуту на этапе максимальной каталитической активности. Значения числа оборотов катализатора (TON) определяли как отношение суммарного числа молей продуктов, образующихся из конкурирующих арилбромидов, к числу молей палладия к моменту окончания (остановки) каталитической реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура катализаторов

Текстурные характеристики исходного Сибунита с гранулами разного размера и приготовленных методом ЛЭД образцов Pd/C сопоставлены в табл. 1. Видно, что нанесение небольших количеств палладия до 0.04 мас. % мало влияет на текстурные свойства крупных гранул носителя, что является закономерным, учитывая малые количества и, как будет показано ниже, высокую дисперсность нанесенного палладия. Введение палладия на более мелкие гранулы (1.0 и 0.5 мм) увеличивает удельную площадь поверхности и объем пор, что, вероятно, обусловлено дополнительным вкладом от высокодисперсных частиц палладия. В результате значения, полученные для Pd/C, оказались сопоставимы между собой, что позволяет в дальнейшем исключить текстурные характеристики образцов как возможный фактор влияния на каталитическую активность. Кроме того, учет этой особенности серии полученных предшественников катализаторов оказывается чрезвычайно важным при интерпретации результатов кинетического исследования (см. ниже).

Типичные ПЭМ-изображения катализаторов ЛЭД приведены на рис. 1 на примере образца 0.08Pd/C-0.5. Из рис. 1а видно, что образец содержит глобулы размером от 100 до 200 нм. Характер изображений свидетельствует о сильно дефектной слоистой структуре sp^2 -углеродного материала. Для отдельных областей упорядоченных атомов на поверхности глобул можно

оценить межплоскостное расстояние, оно составляет 3.6 Å, что близко к таковому в грани C(002) (JNPR 2018, MicroMeso2020). На основании этих данных можно отнести глобулы к матрице носителя (Сибунит). На светлом фоне присутствуют высокодисперсные сферические темные частицы, равномерно распределенные по поверхности носителя, что хорошо заметно на снимках высокого разрешения (рис. 1б–1г). Межплоскостное расстояние для областей упорядоченных атомов на поверхности нанесенных частиц (рис. 1б) равно 2.2 Å, что близко к таковому для плоскостей (111) в металлическом Pd (JCPDS 65-6174, $d = 2.24$ Å). Следовательно, темные наночастицы включают Pd. Полученный вывод согласуется с данными ЭДА (рис. 2а–2г). Гистограммы распределения Pd-частиц по размерам и среднего расстояние между ними приведены на рис. 2д, 2е. Из гистограмм видно, что примерно 70% всех частиц лежат в интервале размеров от 1.5 до 2 нм, средний размер частиц составляет 1.8 нм, а среднее расстояние между двумя индивидуальными частицами равно 2 нм.

На рис. 3 представлены ПЭМ-изображения образцов с различным содержанием палладия на гранулах Сибунита разного размера. Все изображения имеют схожий вид, на поверхности глобул Сибунита равномерно распределены темные частицы палладия. Согласно рассчитанным гистограммам (не приведены) во всех случаях средний размер частиц составляет 1.8 нм, а среднее расстояние между индивидуальными частицами близко к 2 нм. Размер около 2 нм характерен для наночастиц палладия, нанесенных методом ЛЭД на другие носители, в частности, цеолиты и оксид алюминия [14–17, 22]. Независимость размера частиц от содержания металла и выбора носителя является важнейшей особенностью метода ЛЭД [10], что позволяет исключить влияние размерного фактора на каталитическую активность образцов.

На рис. 4 и 5 приведены микрофотографии ПЭМ и данные ПЭМ-ЭДА для пропиточного образца сравнения 4Pd/C. По данным ЭДА (рис. 5), темные частицы (рис. 4а–4в) также соответствуют палладию. Межплоскостное расстояние для областей упорядоченных атомов на их поверхности (рис. 4г, 4д) равно 2.2 Å, что близко к таковому для плоскостей (111) в металлическом Pd (JCPDS 65-6174, $d = 2.24$ Å), как и в случае ЛЭД-образцов. Однако, в отличие от них, в пропиточном образце со значительно большим содержанием Pd присутствуют более

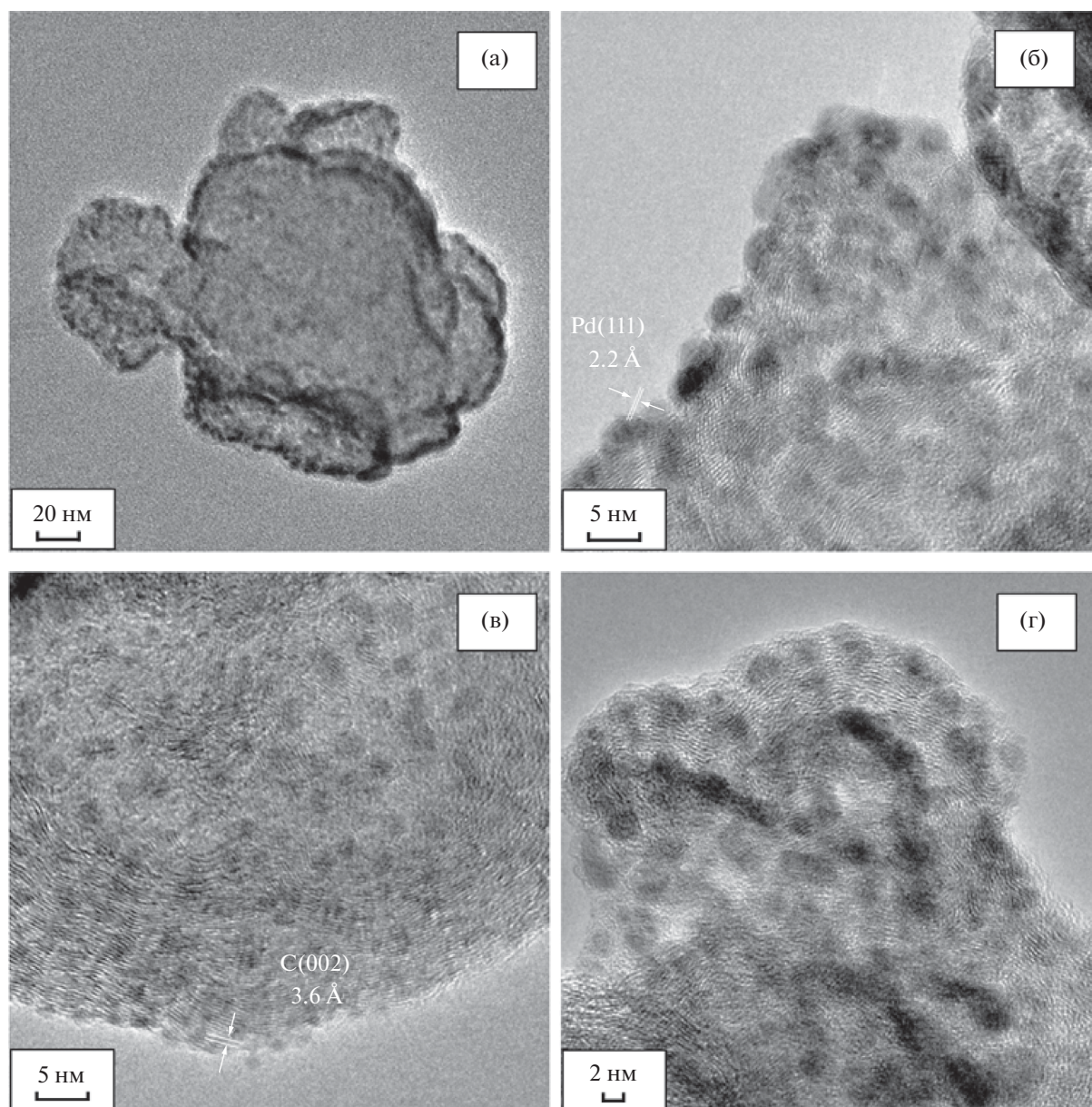


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ различного разрешения (а–г) образца 0.08Pd/C-0.5.

крупные частицы и их агрегаты. Хотя распределение частиц по размерам (рис. 4е) мономодальное со средним размером около 15 нм, их расположение на поверхности менее равномерное по сравнению с образцами ЛЭД, что отчетливо видно на микрофотографиях (рис. 4а–4в) и карте распределения Pd (рис. 5е). Помимо индивидуальных частиц, на поверхности образца присутствует незначительное количество достаточно крупных агрегатов Pd-частиц, размер которых варьируется от 40 до 100 нм. Доля агрегатов составляет примерно 5% от общего числа индивидуальных частиц.

Исходные образцы носителя Сибунита и катализаторы Pd/C изучали методом РФЭС. В обзорных РФЭС-спектрах в основном наблюдаются линии углерода, палладия и кислорода. Содержание кислорода на поверхности Сибунитов по данным РФЭС не превышает 1–2 ат. %. Достоверно определить содержание кислорода на поверхности катализаторов Pd/C не представляется возможным из-за наложения на линию O1s более интенсивной линии Pd3p_{5/2}. Спектры C1s исходных Сибунитов (не приведены) сходны и демонстрируют характерную для sp²-углерода ассиметричную линию с энергией связи (E_{св})

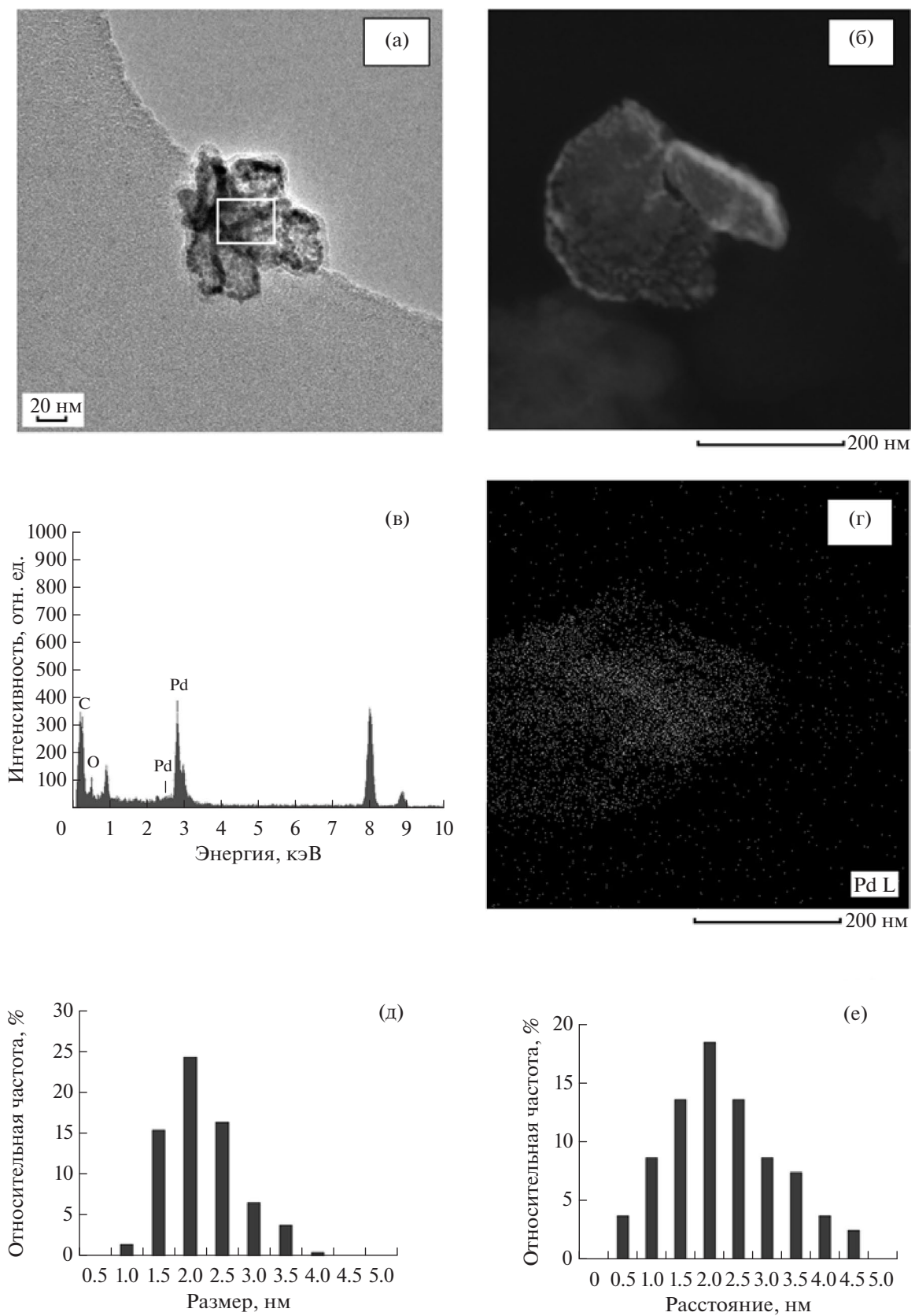


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ образца 0.08Pd/C-0.5 (а, б); спектр ЭДА (в) выделенной на снимке (а) области; карта распределения Pd (г) на снимке (б); гистограммы распределений частиц Pd по размерам (д) и расстояний между ближайшими частицами (е).

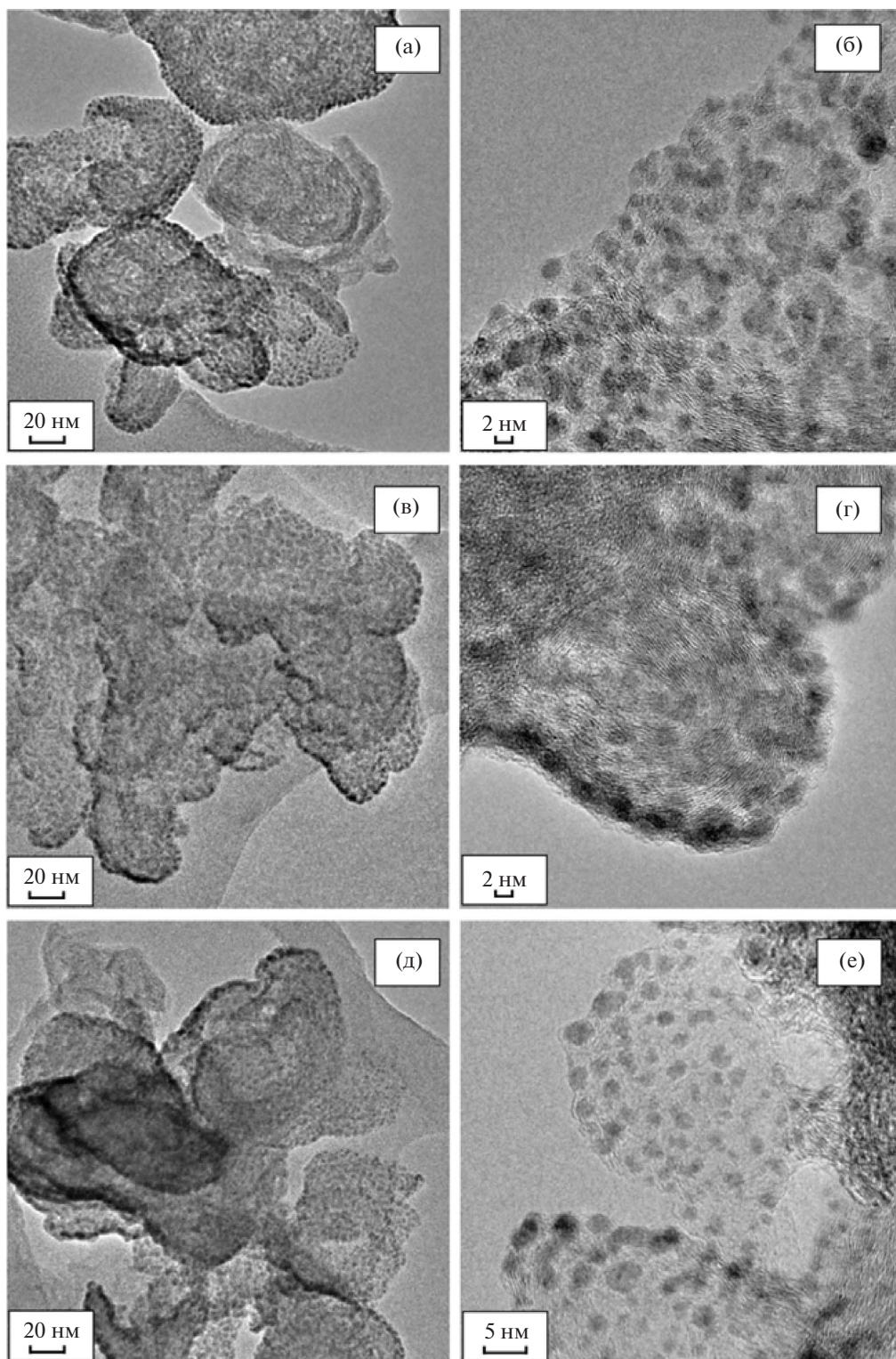


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ образцов 0.04Pd/C-1 (а, б); 0.007Pd/C-2 (в, г); 0.04Pd/C-2 (д, е).

284.4–284.5 эВ и сателлитами ароматического углерода при энергиях связи около 291 и 294 эВ. В то же время эти спектры существенно шире, чем спектр C1s ВОПГ и других материалов на

основе графита, что указывает на неидеальную дефектную структуру sp^2 -углерода в Сибуните. Спектры C1s образцов, полученных методом ЛЭД, отличаются от спектров исходных носите-

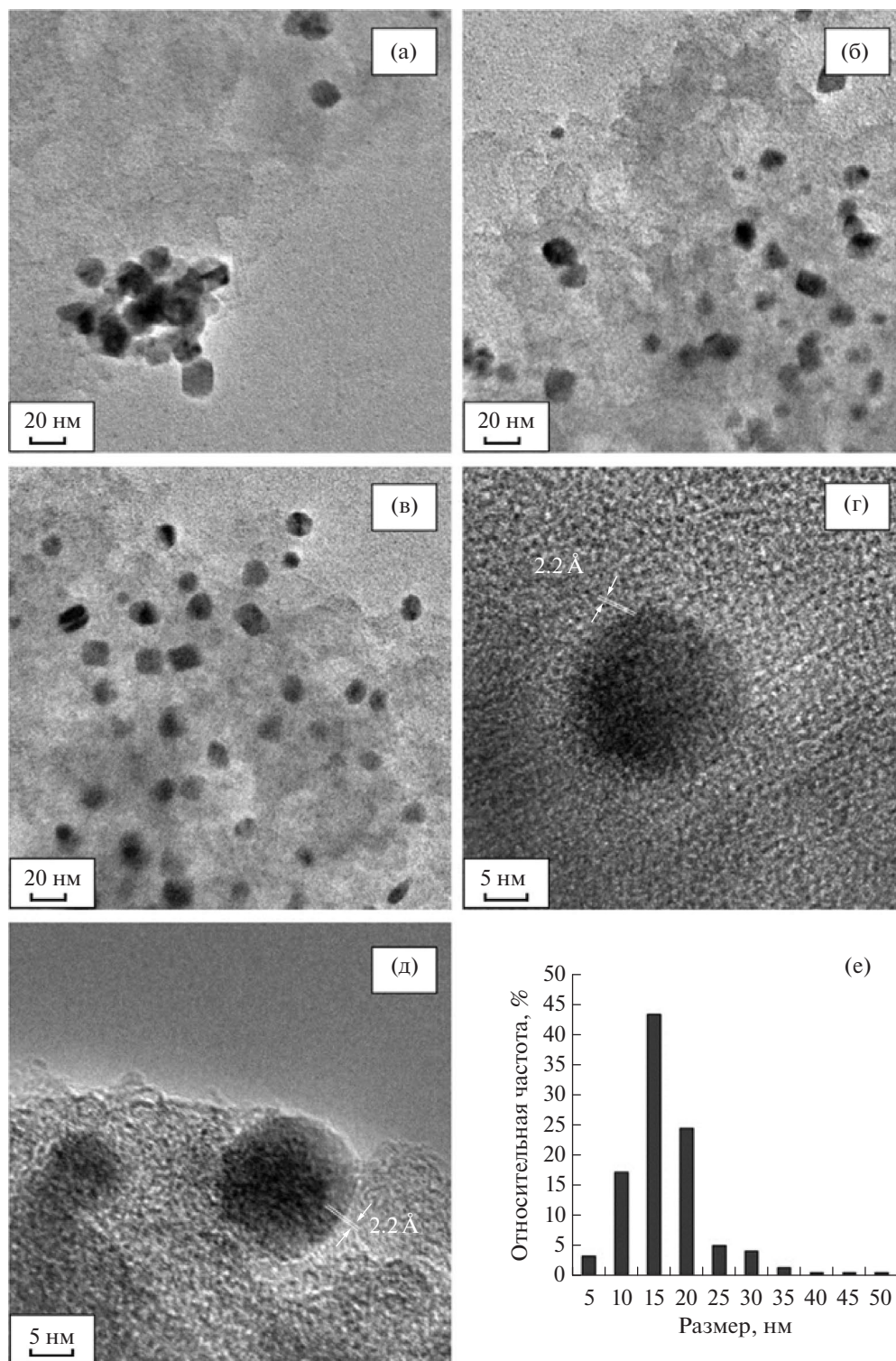


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ образца сравнения 4Pd/C, полученного методом пропитки (а-д), и гистограмма распределения в нем частиц по размерам (е).

лей заметным плечом со стороны меньших значений E_{CB} . Появление этого плеча можно связать со взаимодействием палладия с углеродным носителем с образованием карбидоподобного со-

стояния углерода, которому соответствуют меньшие энергии связи C1s-спектра по сравнению с sp^2 -углеродом. Кроме того, в C1s-спектрах образцов, приготовленных методом ЛЭД, наблюда-

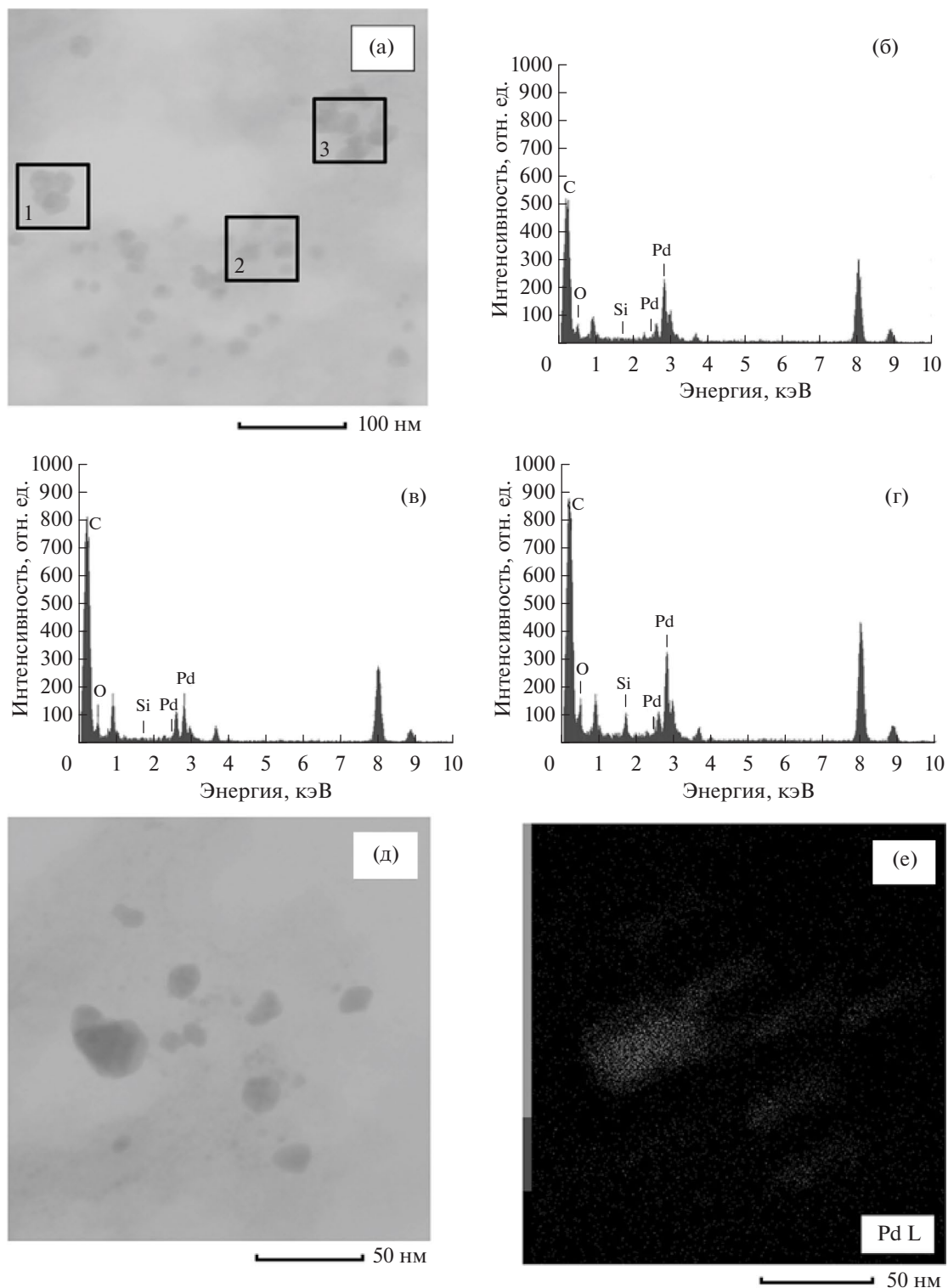


Рис. 5. Микрофотография ПЭМ (а), спектры ЭДА (б–г) отмеченных локаций 1, 2 и 3, изображение и карта ПЭМ-ЭДА распределения Pd (д–е) для образца 4Pd/C, полученного методом пропитки.

ется усиление сигнала в области 286–288 эВ, что, вероятно, обусловлено присутствием кислородсодержащих функциональных групп (C–O, O=C–O и др.). Появление таких групп, напри-

мер, может быть связано с адсорбцией кислородсодержащих молекул на поверхности палладия при нахождении образцов на воздухе. Спектр C1s образца 4Pd/C отличается от спектров

образцов, полученных методом ЛЭД, пониженной интенсивностью плеча со стороны меньших энергий связи, что можно объяснить как более низким содержанием палладия на поверхности образца по данным РФЭС, так и меньшей долей палладия, взаимодействующего с углеродом.

На рис. 6 представлены РФЭ-спектры Pd3d двух ЛЭД-катализаторов с разным содержанием палладия и образца сравнения 4Pd/C. Большее значение $E_{св}$ линии Pd3d_{5/2} (около 335.6 эВ) относительно значения, характерного для металлической фольги (335.1–335.2 эВ), может быть связано как с высокой дисперсностью частиц палладия [17, 29], так и с образованием твердых

растворов или даже карбидоподобных состояний палладия на границе с углеродом [10, 15, 30, 31]. Приведенное выше качественное сравнение C1s-спектров носителей и катализаторов также подтверждает образование карбидоподобного состояния при взаимодействии Pd с углеродом поверхности.

РФЭ-спектры Pd3d были разложены на 4 компоненты, соответствующие металлическому палладию (Pd⁰, энергия связи Pd3d_{5/2} около 335.1 эВ), палладию в карбидоподобном состоянии (PdC_x) или твердому раствору углерода в Pd с $E_{св} = 335.6–335.7$ эВ, а также оксиду палладия PdO и атомам палладия в окисленном состоянии Pd²⁺ с соответствующими $E_{св}$ около 336.7 и 338.4 эВ.

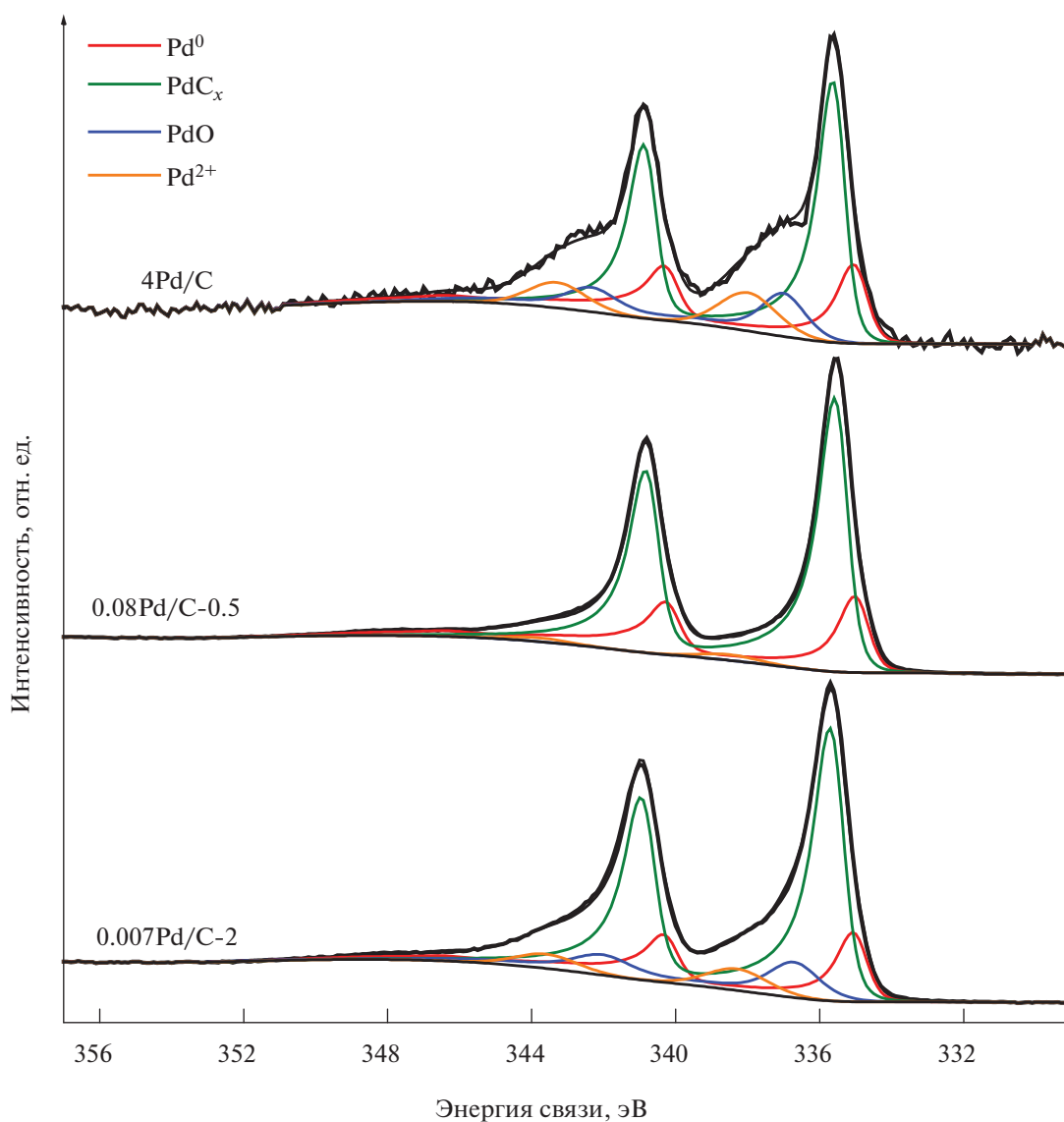


Рис. 6. РФЭ-спектры Pd3d образцов 0.007Pd/C-2, 0.08Pd/C-0.5 и 4Pd/C.

Таблица 2. Атомное соотношение Pd : С и доли атомов палладия в различных состояниях в расчете на его общее количество на поверхности исходных и отработанных образцов катализаторов Pd/С по данным РФЭС

| Образец | Отношение Pd : С | v(Pd), % | | | |
|---------------|------------------|-----------------|------------------|-----|------------------|
| | | Pd ⁰ | PdC _x | PdO | Pd ²⁺ |
| 0.007Pd/С-2 | 0.14 | 19 | 62 | 12 | 7 |
| 0.04Pd/С-0.5 | 0.43 | 21 | 76 | 0 | 3 |
| 0.04Pd/С-0.5* | 0.012 | 10 | 90 | 0 | 0 |
| 0.04Pd/С-1 | 0.57 | 36 | 52 | 8 | 4 |
| 0.04Pd/С-1* | 0.005 | 7 | 91 | 0 | 2 |
| 0.04Pd/С-2 | 0.60 | 30 | 59 | 8 | 3 |
| 0.08Pd/С-0.5 | 0.81 | 26 | 72 | 0 | 2 |
| 0.08Pd/С-0.5* | 0.01 | 4 | 87 | 8 | 1 |
| 4Pd/С | 0.006 | 22 | 52 | 14 | 12 |

*Образцы, выделенные из реакционной смеси по окончании каталитической реакции.

Окисленный палладий в форме Pd²⁺, вероятно, координирован с атомами кислорода поверхностных групп носителя или находится в виде гидроксида. Такое отнесение соответствуют литературным и ранее полученным нами результатам [10, 15, 17, 32].

Результаты разложения спектров для всех катализаторов, приготовленных методом ЛЭД, и пропиточного катализатора сравнения представлены в табл. 2 вместе с атомными отношениями Pd : С на поверхности образцов по данным РФЭС. Кроме этого в табл. 2 приведены сведения для ряда образцов, выделенных из реакционной среды после окончания каталитического процесса.

Как следует из табл. 2, во всех образцах преобладающими являются неокисленные состояния палладия: металлическое и карбидоподобное. Максимальная доля окисленных форм (26%) наблюдается в пропиточном катализаторе 4Pd/С, в образцах ЛЭД близкая доля окисленного палладия 19% соответствует образцу 0.007Pd/С-2 с минимальным содержанием Pd. Металлическое состояние в большей степени сохраняется в катализаторе 0.08Pd/С-0.5 с максимальным содержанием Pd, доля окисленных состояний составляет только 2%. Сохранение металлического состояния в образцах ЛЭД с высокой степенью заполнения поверхности типично для таких катализаторов [10, 14, 19].

Из данных табл. 2 также следует, что отношение Pd : С в образцах ЛЭД меняется в пределах 0.14–0.81, т.е. при увеличении содержания палладия на порядок оно повышается примерно в 6 раз. Эти величины много больше соответствующего значения 0.006 для пропиточного катализатора, в состав которого входит 4 мас. % Pd. Такой результат подтверждает “корочковое” строение образцов ЛЭД, где вся активная фаза сосредоточена на внешней поверхности носителя. Это отличает их от полученного методом пропитки 4Pd/С, где вводимый компонент распределен по всему объему носителя, и его содержание на внешней поверхности в слое до 5–10 нм оказывается весьма низким.

В то же время следует отметить, что в синтезированных ранее методом ЛЭД палладиевых катализаторах для реакции Сузуки–Мияуры на оксиде алюминия при близком содержании металла (0.03 мас. %) его количество на поверхности оказывалось значительно выше, а атомное отношение Pd : Al превышало 6 [22], что на порядок превосходит значения для Pd/С (табл. 2). Причиной этого может являться капсулирование металла углеродом или его уход вглубь Сибунита из-за большей мягкости последнего по сравнению с оксидным носителем. С таким предположением согласуется, в том числе, большая доля палладия в карбидоподобном состоянии во всех синтезируемых образцах Pd/С (табл. 2).

Таким образом, использование метода ЛЭД позволило получить серию образцов палладиевых катализаторов, для которых текстурные свойства и размеры осажденных на его поверхности наноразмерных частиц активного компонента не зависели от содержания металла и размера глобул носителя. Приготовленные образцы, а также пропиточный образец сравнения протестированы в условиях конкурентной реакции Сузуки–Мияуры с применением пары арилбромидов, представляющих собой разумный компромисс между дорогостоящими арилиодидами и малореакционноспособными арилхлоридами (схема 1).

Значения ТОФ, используемые нами для сравнения активности палладиевых катализаторов, практически для всех представителей синтезированных методом ЛЭД образцов оказались достаточно близкими (рис. 7а). Существенное отличие наблюдали только для образца 0.007Pd/C-2, активность которого была примерно в 2 раза выше по сравнению с остальными представителями серии ЛЭД, и при этом приближалась к таковой для пропиточного образца 4Pd/C. Поскольку текстурные характеристики и размеры частиц палладия для всех образцов были очень близки (табл. 1, рис. 1, 3), очевидно, причина такой существенной разницы в каталитической активности не связана с этими факторами. На наш взгляд, большая скорость реакции в случае 0.007Pd/C-2 и 4Pd/C согласуется с повышенной по сравнению с другими образцами долей окисленного палладия при низком общем содержании металла на поверхности, оцениваемой как отношение палладия к углероду (табл. 2). Более высокие значения каталитической активности в присутствии гетерогенных предшественников катализатора, содержащих палладий в окисленном состоянии,

довольно характерны для реакции Сузуки–Мияуры, что, в частности, объяснялось более легким переходом палладия в раствор и протеканием катализа на истинно растворенных формах [33]. Отметим, что облегчение перехода в раствор окисленного палладия имело бы аналогичный эффект и в случае катализа на формирующихся *in situ* “растворенных” (не находящихся на поверхности носителя) наноразмерных частицах палладия [34, 35]. Однако, учитывая результаты анализа ДС катализаторов и сложный характер их трансформаций в условиях процесса, можно предположить и альтернативные причины повышенной активности катализаторов 0.007Pd/C-2 и 4Pd/C. В частности, ультрамалые кластеры и/или даже отдельные атомы палладия (single atom catalysts), присутствующие на поверхности катализаторов, могут обеспечивать рост активности (рис. 7а). Более высокая удельная каталитическая активность атомарно диспергированных металлов в реакциях кросс-сочетания была отмечена в работах [36, 37]. Из приведенных на рис. 7а данных для образцов с одинаковым содержанием Pd (0.04 мас. %) следует, что размер гранул носителя практически не влияет на активность образцов.

В отличие от этого, стабильность работы тестируемых катализаторов изменяется в широких пределах (рис. 7б) в зависимости от содержания Pd и размера гранул Сибунита. Важно отметить, что для образцов 0.04Pd/C-0.5 и 0.007Pd/C-2 значения ТОН достигали величин порядка 10^4 , что, согласно [9], позволяет отнести указанные предшественники к наиболее передовым гетерогенным каталитическим системам (“advanced heterogeneous catalytic system”) с хорошей перспективой практического применения для получения продуктов реакции Сузуки–Мияуры.

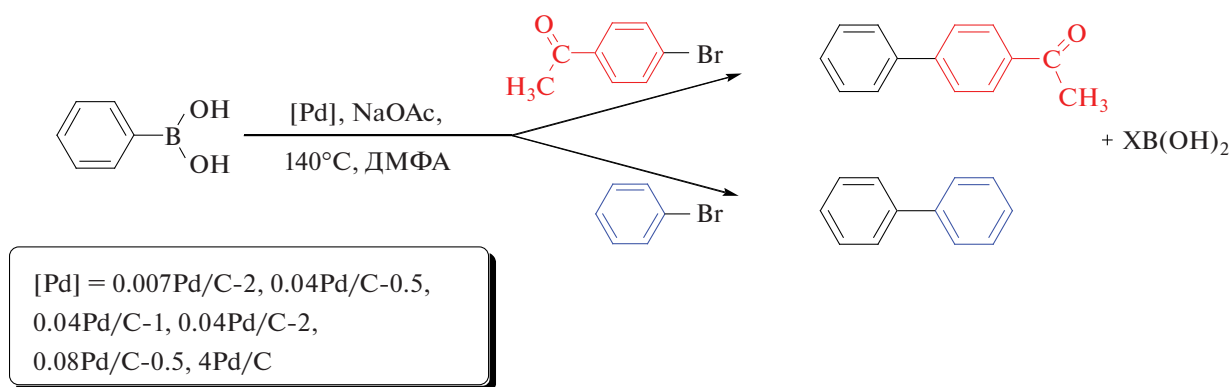


Схема 1. Реакция Сузуки–Мияуры в условиях конкуренции пары арилбромидов.

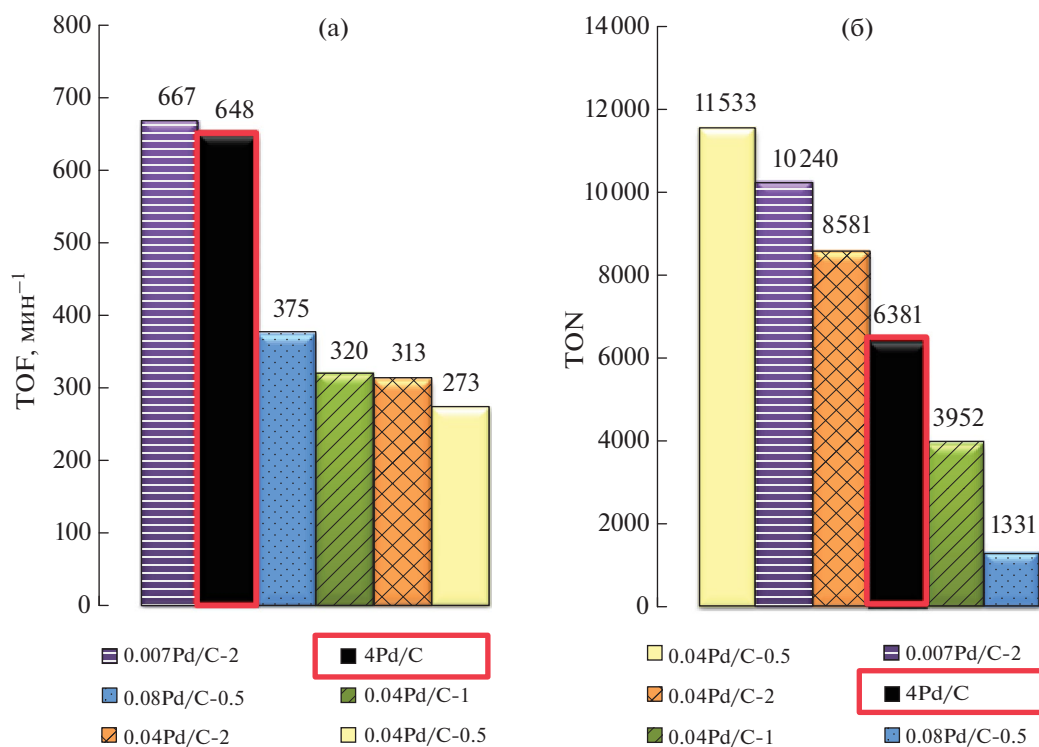


Рис. 7. Значения TOF (а) и TON (б), рассчитанные для реакции Сузуки-Мияуры (схема 1) в присутствии ряда образцов Pd/C, полученных методом ЛЭД, а также образца сравнения, приготовленного методом пропитки (на рисунке в красной рамке).

Необходимо заметить, что для пропиточного образца 4Pd/C, демонстрирующего высокую каталитическую активность, стабильность работы оказалась значительно ниже в сравнении не только с высокоактивным катализатором 0.007Pd/C-2, но и с образцами 0.04Pd/C-0.5 и 0.04Pd/C-2, активность которых была существенно более низкой (рис. 7а). Наблюдаемые закономерности еще раз подтверждают сложный характер превращений катализаторов в условиях каталитической реакции и взаимосвязь основного каталитического цикла реакции Сузуки-Мияуры с процессами дезактивации каталитически активных соединений, учет которых необходим, в том числе при разработке эффективных каталитических систем для практического осуществления процесса. В случае гипотезы гомогенного механизма катализа (гетерогенный предшественник катализатора выступает в роли источника растворенных молекулярных комплексов палладия) основным маршрутом дезактивации является агрегация малостабильных комплексов Pd⁰. Возможные маршруты дезактивации в случае определяющего вклада в катализ гетерогенного механизма на активных центрах, находящихся на поверхности носителя гетеро-

генного предшественника катализатора, менее изучены. Однако в качестве одного из наиболее вероятных можно предположить аналогичный агрегации частиц палладия в растворе рост размеров частиц металла на поверхности носителя гетерогенного предшественника, экспериментальные подтверждения которого были нами найдены (см. ниже).

Для установления роли образцов Pd/C в качестве истинных катализаторов или источников каталитически активных соединений в растворе нами использован разработанный и апробированный ранее подход [27, 38] к анализу закономерностей дифференциальной селективности (ДС) по конкурирующим в реакции Сузуки-Мияуры арилбромидам (схема 1). В настоящее время для этого каталитического процесса наиболее общепринятой можно считать концепцию так называемого “коктейля катализаторов” [7, 8], суть которой заключается в адаптивной способности каталитической системы в зависимости от условий изменять относительные вклады в катализ различных форм палладия, формирующихся *in situ* из предшественника катализатора. Образование нескольких типов палладийсодержа-

ших соединений в реакциях кросс-сочетания арилгалогенидов, в том числе реакции Сузуки–Мияуры, а именно истинно растворенных молекулярных комплексов палладия, одиночных атомов на поверхности, коллоидных и грубодисперсных частиц палладия, происходит в той или иной степени при любых условиях процесса (температура, концентрации и состав компонентов реакции) [4, 7, 8, 36, 39, 40] (схема 2). Однако, характер распределения палладия между различными потенциально активными формами проявляет высокую чувствительность к условиям проведения процесса. Корректный вывод о природе активных частиц, вносящих основной вклад в конверсию субстрата, может быть сформулирован только для оговоренных с достаточной точностью комбинаций условий процесса. Ранее для реакции Сузуки–Мияуры с арилбромидами в качестве субстратов в отсутствие сильных органических лигандов (т.н. “безлигандные” условия катализа) нами были получены данные о значимом вкладе гетерогенного процесса, включая

катализ на поверхности наноразмерных частиц, присутствующих в нанесенном предшественнике катализатора [22, 41]. Такой вывод был сделан на основании зависимости величины ДС конкурентной реакции двух или более субстратов от природы палладиевого предшественника катализатора. В этих работах величины ДС сравнивали для серий гетерогенных палладиевых предшественников катализаторов, отличающихся текстурными свойствами носителя, а также размерами наночастиц палладия. В отличие от каталитической активности, величина ДС, связанная с отношением мгновенных скоростей превращения конкурирующих субстратов, не зависит от количества активного катализатора, которое в подавляющем большинстве случаев не контролируется экспериментально и динамически меняется в ходе реакции. В силу этого отличия величин ДС при варьировании условий эксперимента однозначно указывают на изменение исключительно природы истинного катализатора. В случае протекания катализа в растворе

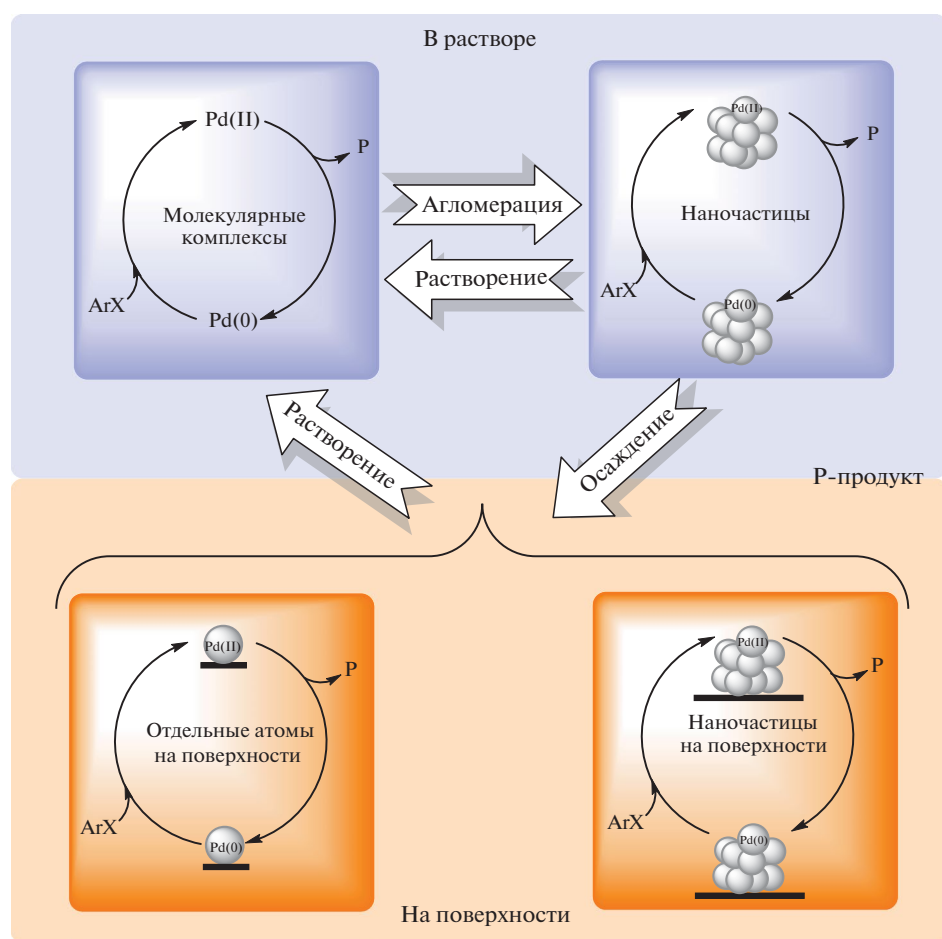


Схема 2. Взаимные превращения различных форм палладия в каталитических системах реакции Сузуки–Мияуры.

с участием молекулярных комплексов палладия (при условии сохранения постоянным состава потенциальных лигандов для таких комплексов, стабилизированных эндогенными галогенид-ионами, анионами основания и/или растворителем [4, 33]), текстурные свойства подложки гетерогенного предшественника, а также размер и/или форма находящихся на ней палладиевых частиц, из которых и формируются молекулярные комплексы, не способны оказывать влияние на ДС. В то же время в случае участия в катализе частиц палладия на поверхности гетерогенного предшественника одинаковые значения ДС при варьировании их размера и/или текстурных свойств носителя являются маловероятными.

Поскольку применение метода ЛЭД позволило получить серию предшественников катализатора, в которых текстурные свойства, размер наночастиц палладия и расстояния между ними оказывались достаточно близкими, при протекании катализа на их поверхности следует ожидать и близких значений ДС. Для оценки величин ДС использован метод построения фазовых траекторий реакции, представляющих собой зависимости концентраций конкурирующих субстратов или образующихся из них продуктов друг от друга [27, 38, 42]. В таком случае наклон фазовой траектории в любой точке представляет собой отношение скоростей расщепления субстратов или накопления продуктов в данный момент времени. Величина отношения скоростей конкурирующих реакций, определяемая из вида фазовой траектории, является однозначно связанной с величиной ДС по какому-либо продукту в ее традиционном понимании, т.е. отношением скоростей накопления данного продукта к сумме скоростей накопления всех (в случае пары конкурирующих реакций — двух) продуктов. Следовательно, отношение скоростей, а, значит, и наклон фазовой траектории в любой ее точке, может быть использован для характеристики величины ДС. Благодаря связи наклона фазовой траектории в любой ее точке с отношением скоростей и ДС, совпадение фазовых траекторий при варьировании условий проведения реакции указывает (с некоторыми ограничениями, см. [27]) на неизменность величин ДС при разных конверсиях субстратов, в то время как различающиеся фазовые траектории однозначно свидетельствуют о различающихся величинах ДС.

Фазовые траектории, построенные в координатах концентраций биариллов, образующихся из конкурирующих бромбензола и 4-бромаце-

тофенона в реакции Сузуки–Мияуры с фенилборной кислотой (схема 1), представлены на рис. 8. Анализ вида фазовых траекторий позволяет сделать заключение о том, что на начальном этапе реакции величины ДС для всех образцов Pd/C, включая пропиточный, оказываются близкими, однако при дальнейшем протекании реакции ход фазовой траектории пропиточного образца начинает отличаться в сторону достаточно выраженного увеличения селективности по бифенилу (продукт сочетания бромбензола и фенилборной кислоты) от фазовых траекторий реакций в присутствии катализаторов, полученных методом ЛЭД. Следует отметить, что аналогичные отклонения в сторону увеличения скорости образования бифенила по сравнению с катализаторами, приготовленными методом ЛЭД, наблюдались и для других пропиточных образцов (не приведены в статье) [21, 22]. Совпадение величин ДС на начальном этапе каталитического процесса хорошо согласуется с возможным вкладом обладающих высокой активностью отдельных атомов палладия и малых кластеров, которые присутствуют на поверхности всех используемых предшественников. В то же время быстрое уменьшение количества таких центров

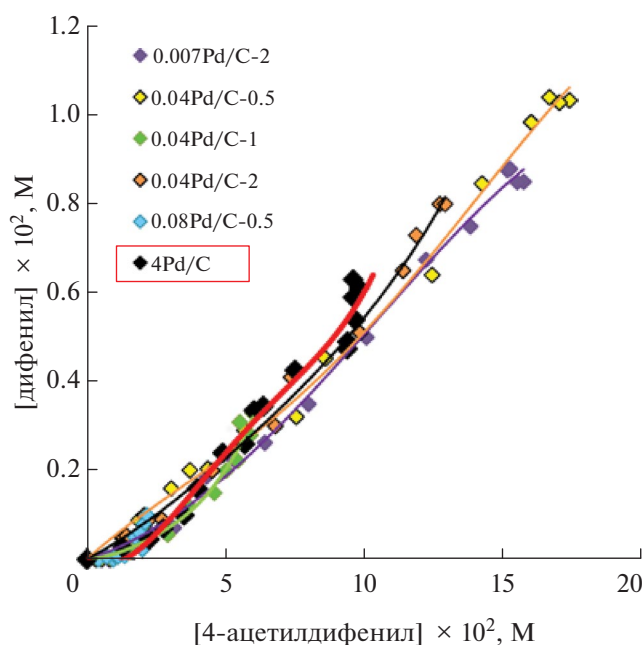


Рис. 8. Фазовые траектории реакции Сузуки-Мияуры с фенилборной кислотой (схема 1), построенные в координатах концентраций биариллов, образующихся из конкурирующих 4-бромацетифенона и бромбензола, в присутствии образцов Pd/C, полученных методом ЛЭД, а также образца сравнения, приготовленного методом пропитки (на рисунке в красной рамке).

за счет интенсивного растворения и/или укрупнения в результате взаимодействия с компонентами реакционной системы, в первую очередь с арилгалогенидом [4, 8, 33, 36], приводит к повышению вклада в катализ более крупных наноразмерных частиц палладия гетерогенного предшественника. Такая гипотеза согласуется с близкой формой фазовых траекторий, а, следовательно, и величин ДС для представителей серии синтезированных методом ЛЭД предшественников, имеющих практически одинаковые

размеры частиц палладия (~ 1.8 нм, рис. 1, 3), в то время как для пропиточного образца, размеры частиц металла в котором существенно отличаются (средний размер ~ 15 нм, рис. 4), наклон фазовой траектории меняется, не совпадая с таковым для полученных методом ЛЭД образцов. Таким образом, с учетом описанных выше закономерностей каталитической активности и стабильности работы исследуемых образцов (рис. 7а, 7б соответственно), вид фазовых траекторий, на наш взгляд, согласуется с определяю-

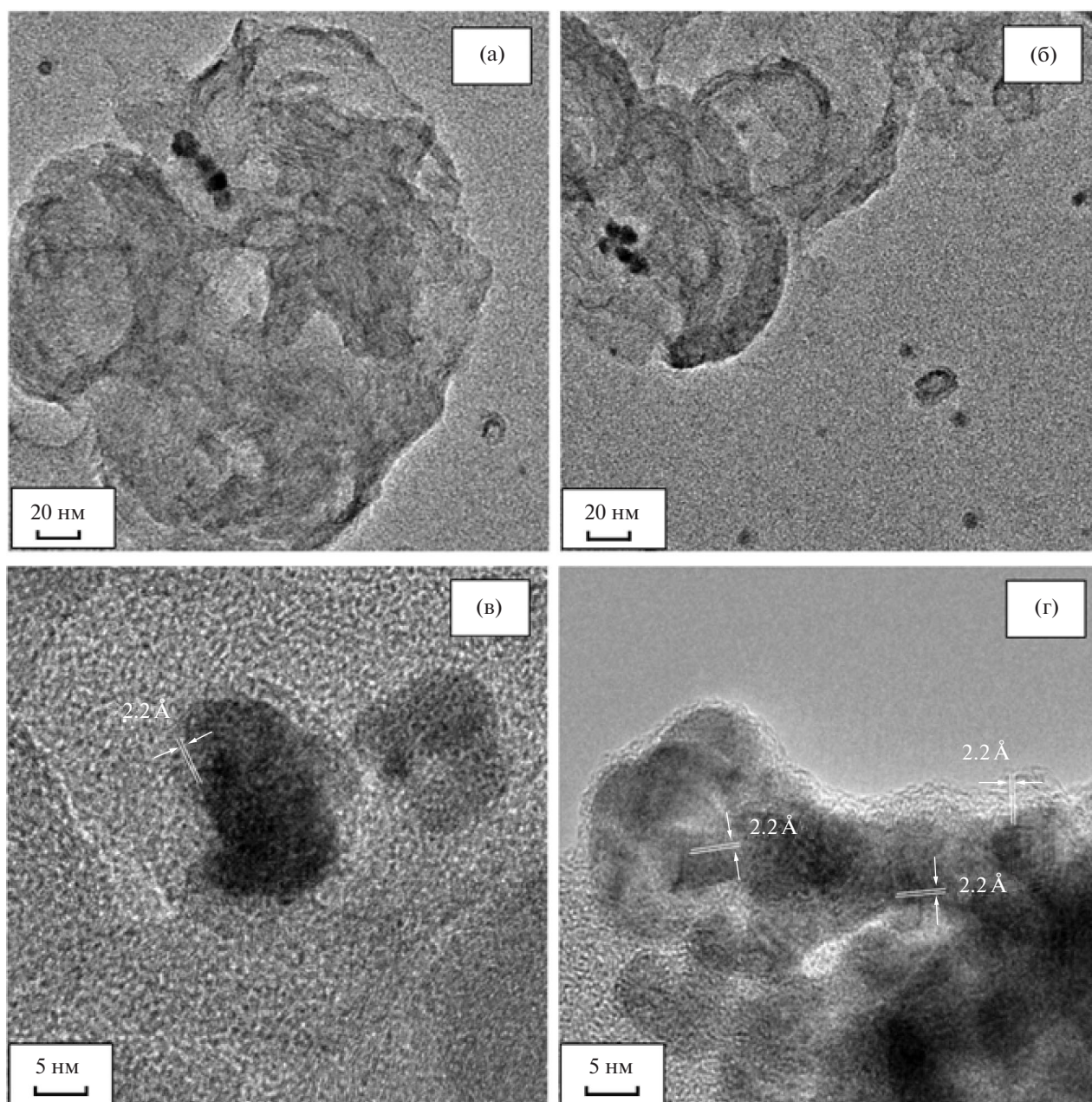


Рис. 9. Микрофотографии ПЭМ различного разрешения (а–г) образца 0.08Pd/C-0.5, выделенного из реакционной смеси по окончании каталитической реакции.

шим вкладом гетерогенного механизма катализа на поверхности используемых в реакции гетерогенных предшественников катализатора.

Анализ образцов Pd/C, выделенных по окончании реакции, подтверждает существенные изменения в сравнении с исходными предшественниками катализаторов. В качестве примера на рис. 9 и 10 приведены фотографии ПЭМ и данные ПЭМ-ЭДА для образца 0.08Pd/C-0.5 после каталитических испытаний. Они существенно отличаются от изображений исходного образца (рис. 1, 2). Прежде всего, из рисунков видно, что в отработанном катализаторе палладий заполняет поверхность Сибунита неравномер-

но. Это также отчетливо показывает сравнение карт распределения палладия до и после катализа (рис. 2г и 10г). На снимках отработанных образцов видны как агрегаты близко расположенных частиц, так и отдельные более крупные в сравнении с исходными образцами частицы. Ввиду близкого расположения таких частиц строго оценить их размер не удастся, но можно уверенно утверждать, что он меняется от нескольких до десятков нм. Интересным представляется тот факт, что отдельные частицы видны не только на поверхности носителя, но и вне ее (рис. 10а, 10б), чего не наблюдалось на изображениях исходных образцов. Можно предположить, что такие ча-

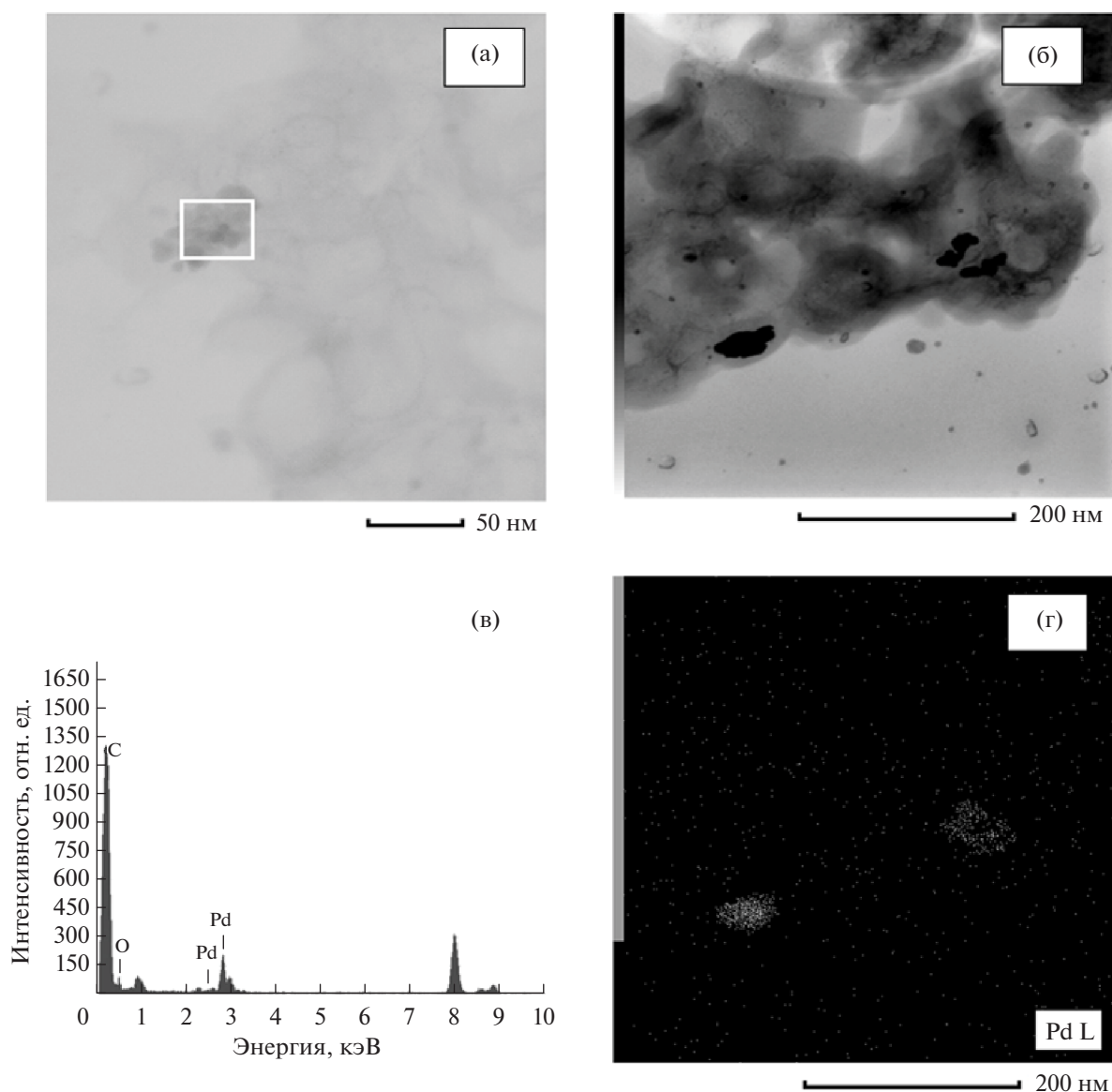


Рис. 10. Микрофотографии ПЭМ (а, б) образца 0.08Pd/C-0.5, выделенного из реакционной смеси по окончании каталитической реакции; спектр ЭДА (в) с выделенной на снимке (а) области; карта распределения Pd (г) на снимке (б).

стицы формируются в реакционном растворе за счет агрегации отдельных атомов палладия, вымывающихся с поверхности носителя под действием реагентов. Подобного присутствия отдельных частиц Pd в катализаторах на оксиде алюминия, приготовленных также с использованием метода ЛЭД и испытанных в аналогичной каталитической реакции Сузуки-Мияуры, ранее не фиксировали [21, 22]. Последнее может быть связано с более прочным закреплением палладия на поверхности оксида алюминия с формированием достаточно прочных связей Pd–O_x–Al [17].

Результаты разложения на компоненты спектров Pd3d отработанных образцов (табл. 2) свидетельствуют о сохранении в них после катализа преимущественно неокисленного состояния Pd, включая карбидоподобное. Доля окисленного состояния меняется незначительно, однако существенно уменьшается общее количество палладия на поверхности Сибунита. Причиной этого, наряду с укрупнением частиц палладия, может быть переход металла в фазу раствора и/или его дополнительное капсулирование либо уход вглубь носителя на глубину, превышающую толщину анализируемого методом РФЭС слоя (5–10 нм). Наблюдаемые изменения строения образцов Pd/C в результате протекания реакции Сузуки–Мияуры существенно отличаются от таковых для катализаторов на оксиде алюминия, также полученных методом ЛЭД [21], в которых по окончании реакции поверхность носителя оставалась равномерно покрытой высокодисперсными наночастицами палладия. Однако в них росла доля окисленного палладия, в то время как в используемых в настоящей работе катализаторах на Сибуните сохраняется металлическое состояние палладия (доля окисленных форм не увеличивается, табл. 2). Тем не менее, несмотря на существенные различия в стабильности получаемых методом ЛЭД катализаторов на окиси алюминия и Сибуните, количественные показатели их активности (TOF) и производительности (TON) в реакции Сузуки–Мияуры с арилбромидом оказываются близкими и при этом достаточно высокими для гетерогенных предшественников (рис. 7а, 7б, [9, 21]), указывая на высокие перспективы практического применения синтезируемых таким образом катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, совокупность данных о структурных характеристиках серии палладиевых предшественников катализатора, наносимых на

поверхность Сибунита методом ЛЭД, и закономерностях их каталитической активности, стабильности и дифференциальной селективности по конкурирующим арилбромидом, в том числе при сравнении с таковыми для образца Pd/C, приготовленного методом пропитки, на наш взгляд, позволяет сделать заключение об определяющем вкладе в катализ реакции Сузуки–Мияуры наночастиц и отдельных атомов палладия, находящихся на поверхности гетерогенного предшественника. При этом полученные результаты не исключают характерную для подобных реакционных систем “коктейльного” типа возможность участия в катализе растворяющихся с поверхности углеродной подложки форм палладия наряду с находящимися на поверхности частицами, однако вклад таких соединений в катализ в данном случае не является доминирующим. Протекание процессов растворения, повторного осаждения палладия на поверхность гетерогенной подложки приводит к дезактивации активных частиц металла путем их агломерации. Тем не менее, использование синтезированных методом ЛЭД образцов позволяет достигать высоких значений каталитической активности и производительности в реакции Сузуки–Мияуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез материалов осуществлен в рамках темы государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, тема № 0040-2019-0010. Структурные исследования проведены в МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7, с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Каталитические эксперименты выполнены по проекту создания новой лаборатории в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (код темы: FZZE-2024-0004; соглашение № 075-03-2024-086) с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность сотрудникам МГУ имени М.В. Ломоносова Максимова С.В. за проведение микроскопических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valentini F., Di Erasmo B., Ciani M., Chen S., Gu Y., Vaccaro L.* // Green Chem. 2024. V. 26. P. 4871.
2. *Buskes M.J., Blanco M.-J.* // Molecules. 2020. V. 25. Article № 3493.
3. *Devendar P., Qu R.-Y., Kang W.-M., He B., Yang G.-F.* // J. Agric. Food Chem. 2018. V. 66. P. 8914.
4. *Biffis A., Centomo P., del Zotto A., Zecca M.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 2249.
5. *Шмидт А.Ф., Курохтина А.А.* // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 6. С. 760. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A.* // Kinet. Catal. 2012. V. 53. P. 714.)
6. *Bourouina A., Meille V., de Bellefon C.* // Catalysts. 2019. V. 9. P. 60.
7. *Ananikov V.P., Beletskaya I.P.* // Organometallics. 2012. V. 31. P. 1595.
8. *Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P.* // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2021. V. 31. P. 100502.
9. *Eremín D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I. V., Ananikov V. P.* // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 13. P. 6071.
10. *Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* // Жур. Физ. Хим. 2021. Т. 95. № 3. С. 348. (*Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Shilina M.I., Golubina E.V., Maslakov K.I., Krotova I.N., Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Udalova O.V., Kozhevín V.M., Yavsin D.A., Gurevich S.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2021. V. 95. № 3. P. 451.)
11. *Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Веселов Г.Б., Ведягин А.А.* // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 506. № 1. С. 48. (*Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Veselov G.B., Vedyagin A.A.* // Doklady Physical Chemistry. 2022. V. 506. № 1. P. 123.)
12. *Lokteva E.S., Peristyú A.A., Kavalerskaya N.E., Golubina E.V., Yashina L.V., Rostovshchikova T.N., Gurevich S.A., Kozhevín V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V.* // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. № 3. P. 495.
13. *Thomas J.M.* // Proc. R. Soc. A. 2012. V. 468. P. 1884.
14. *Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н., Маслаков К.И., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Шилина М.И.* // Изв. АН Сер Хим. 2022. № 6. С. 1179. (*Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Krotova I.N., Maslakov K.I., Udalova O.V., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Shilina M.I.* // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 6. P. 1179.)
15. *Bryzhin A.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N.* // ChemCatChem. 2020. V. 12. № 17. P. 4396.
16. *Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Veselov G.B., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A.* // Materials. 2023. V. 16. Art. 16093501.
17. *Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Качевский С.А., Голубина Е.В., Смирнов В.В., Стахеев А.Ю., Телегина Н.С., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 784. (*Lokteva E.S., Rostovshchikova T.N., Kachevskii S.A., Golubina E.V., Smirnov V.V., Stakheev A.Yu., Telegina N.S., Gurevich S.A., Kozhevín V.M., Yavsin D.A.* // Kinet. Catal. 2008. V. 49. № 5. P. 748.)
18. *Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Egorova T.B., Gurevich S.A., Kozhevín V.M., Yavsin D.A., Yermakov A.Ye.* // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. № 11. P. 1685.
19. *Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Shilina M.I., Gurevich S.A., Kozhevín V.M., Yavsin D.A., Slavinskay E.M.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 536. Art. 147656.
20. *Lou Y., Xu J., Zhang Y., Pan C., Dong Y., Zhu Y.* // Mater. Today Nano. 2020. V. 12. Art. 100093.
21. *Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Krotova I.N., Zelikman V.M., Rostovshchikova T.N., Tarkhanova I.G.* // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 177.
22. *Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Явсин Д.А., Гуревич С.А., Зеликман В.М., Кротова И.Н., Ростовщикова Т.Н., Тарханова И.Г.* // Кинетика и Катализ. Т. 64. № 1. С. 39. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Yavsin D.A., Gurevich S.A., Zelikman V.M., Krotova I.N., Rostovshchikova T.N., Tarkhanova I.G.* // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 1. P. 32.)
23. *Galushko A.S., Plyushenkova V.V., Burykina J.V., Shaydullin R.R., Pentsak E.O., Ananikov V.P.* // Inorganics. 2023. V. 11. № 6. P. 260.
24. *Felplin F.X., Ayad T., Mitra S.* // Eur. J. Org. Chem. 2006. № 12. P. 2679.
25. *Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.* // Химия твердого топлива. 2014. Т. 48. № 6. С. 26. (*Plaksin G.V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Likholobov V.A.* // Solid Fuel Chem. 2014. V. 48. № 6. P. 349.)
26. *Beletskaya I.P., Cheprakov A.V.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 3009.
27. *Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 555. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V.* // Kinet. Catal. 2019. V. 60. P. 551.)
28. *Excel for Scientists and Engineers: Numerical Methods.* E.J. Billo. John Wiley & Sons, 2007. 480 p.
29. *Stonkus O.A., Kibis L.S., Podyacheva O.Y., Slavinskaya E.M., Zaikovskii V.I., Hassan A.H., Hampel S., Leonhardt A., Ismagilov Z.R., Noskov A.S., Boronin A.I.* // ChemCatChem. 2014. V. 6. P. 2115.
30. *Teschner D., Révay Z., Borsodi J., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Milroy D., Jackson S.D., Torres D., Sautet P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 9274.

31. *Slavinskaya E.M., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Gulyaev R.V., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I.* // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 6650.
32. *Pillo T., Zimmermann R., Steiner P., Hüfner S.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. V. 9. P. 3987.
33. *Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S.* // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 1876.
34. *Pryjomska-Ray I., Gniewek A., Trzeciak A.M., Ziótkowski J.J., Tylus W.* // *Top. Catal.* 2006. V. 40. P. 173.
35. *Reimann S., Stötzel J., Frahm R., Kleist W., Grunwaldt J.D., Baiker A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 11. P. 3921.
36. *Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. № 16. P. 9092.
37. *Galushko A.S., Ananikov V.P.* // *ACS Catal.* 2024. V. 14. № 1. P. 161.
38. *Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V.* // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 3439.
39. *Schmidt A.F., Al Halaiqa A., Smirnov V.V.* // *Synlett.* 2006. № 18. P. 2861.
40. *Appleby K.M., Dzotsi E., Scott N.W.J., Dexin G., Jeddi N., Whitwood A.C., Pridmore N.E., Hart S., Duckett S.B., Fairlamb I.J.S.* // *Organometallics.* 2021. V. 40. № 21. P. 3560.
41. *Kurokhtina A.A., Larina E.V., Schmidt A.F., Malai-ka A., Krzyżyńska B., Rechnia P., Kozłowski M.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 379. P. 327.
42. *Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В.* // *Кинетика и катализ.* 2012. Т. 53. № 1. С. 86. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V.* // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. № 1. P. 84.)

Highly Dispersed Pd Nanoparticles Deposited on Sibunite by Laser Electrodispersion in Suzuki-Miyaura Catalytic Reaction

A. F. Schmidt^{1, *}, A. A. Kurokhtina¹, E. V. Larina¹, N. A. Lagoda¹, T. A. Grigorieva¹,
I. N. Krotova², K. I. Maslakov², S. A. Nikolaev², S. A. Gurevich³, D. A. Yavsin³,
T. N. Rostovshchikova²

¹*Irkutsk State University, Chemical Department, K. Marx Str., 1, Irkutsk, 664003 Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Leninskie Gory 1 build 3., GSP-1, Moscow, 119991 Russia*

³*Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, Polytekhnicheskaya st., 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

The paper presents the results of the study of the Suzuki-Miyaura reaction catalysis with aryl bromides using palladium catalyst precursors with a low metal content (10^{-2} – 10^{-1} wt %), deposited by laser electrodispersion of palladium on the surface of a carbon support (Sibunite). The analysis of the patterns of activity and stability of the synthesized catalysts, as well as their differential selectivity, along with an analysis of the changes in the state of the catalysts before the catalytic reaction and after its completion, allowed us to conclude that catalysis occurs with the participation of palladium nanoparticles and single atoms located on the surface of the carbon support.

Keywords: Suzuki–Miyaura reaction, palladium, heterogeneous catalysts, laser electrodispersion, kinetics, differential selectivity, mechanism, TEM, XPS