

На правах рукописи



Курохтина Анна Аркадьевна

**НОВЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОЖНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИЙ ХЕКА И СУЗУКИ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Иркутский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Шмидт Александр Федорович
(ФГБОУ ВПО «ИГУ»)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кривдин Леонид Борисович
(ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН)

кандидат химических наук
Кашевский Алексей Валерьевич
(ФГБОУ ВПО «ИГУ»)

Ведущая организация: Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 21 декабря 2011 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом – на сайте ИГУ [http:// www.isu.ru/](http://www.isu.ru/)

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, Иркутск, К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет

Автореферат разослан «18» ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., профессор

Л.Б. Белых

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Последние годы наблюдается интенсивный рост числа публикаций, посвященных реакциям кросс-сочетания арилгалогенидов, наибольшее внимание среди которых уделяется реакциям Хека и Сузуки. Такое внимание со стороны исследователей объясняется колоссальными синтетическими возможностями этих реакций, которые уже нашли свое применение не только в исследовательских лабораториях, но и в промышленности. Однако подавляющее число работ в этой области имеет синтетическую направленность, а число публикаций, посвященных исследованию механизмов этих реакций, ограничено. При этом применение традиционных методов исследования к каталитическим системам реакций Хека и Сузуки (кинетических и спектроскопических) наталкивается на значительные трудности, обусловленные сложными сопряженными превращениями катализатора внутри и за пределами их каталитических циклов. Накопленный экспериментальный материал, с одной стороны, убедительно свидетельствует, что в этих реакциях происходят интенсивные процессы формирования-деактивации катализатора, что ведет к нестационарности его концентрации. С другой стороны, установлено, что в ходе реакции сосуществуют несколько потенциально активных форм катализатора, роль которых в катализе не удается определить. Все это привело к серьезным проблемам в понимании механизма катализа, что существенно сдерживает осмысленный поиск новых эффективных каталитических систем, базирующийся на управлении механизмами формирования и деактивации катализатора.

Цель работы. Основной целью работы являлась разработка новых методов исследования механизмов сложных каталитических реакций, способных давать достоверные результаты для реакций, характеризующихся протеканием сложных процессов превращения катализатора за пределами каталитического цикла, и, как следствие, нестационарностью его концентрации. К таким процессам, безусловно, относятся реакции кросс-сочетания арилгалогенидов и, в частности, реакции Хека и Сузуки, которые были выбраны в качестве основных объектов исследования. При этом более изученная реакция Хека в основном использовалась для тестирования разрабатываемых подходов, которые далее применялись для установления механизма реакции Сузуки и ряда других реакций.

Для реализации поставленной цели решались следующие **задачи**:

- проведение традиционного исследования формальной кинетики реакции Сузуки;
- выяснение роли основания в реакции Сузуки;
- изучение роли наноразмерных частиц палладия, формирующихся в ходе реакции Сузуки;
- применение к реакции Сузуки традиционных и модифицированных с учетом ее специфики тестов на гомогенность-гетерогенность;
- установления скорость-определяющих стадий каталитических циклов;
- определение степени обратимости стадий, определяющих селективность ка-

тализатора;

– различие механизмов гомогенного и гетерогенного катализа.

Научная новизна результатов исследований

Установлена дуалистическая роль основания в реакции Сузуки, заключающаяся, с одной стороны, в участии основания в формировании интермедиатов каталитического цикла, способных вступать в стадию трансметаллирования, с другой стороны, в участии в нежелательном процессе образования боратных анионов.

Разработан новый подход к выяснению скорость-определяющих стадий каталитического цикла, базирующийся на анализе интегральных кинетических зависимостей конкурирующих субстратов, который позволил установить природу скорость-определяющих стадий реакции Сузуки с арилбромидами и арилиодидами, а также реакции Хека с арилбромидами.

Установлена степень обратимости стадии взаимодействия катализатора с арилгалогенидами в реакциях Хека и Сузуки.

Разработан новый кинетический подход к различению гомогенного и гетерогенного механизмов катализа, базирующийся на анализе фазовых траекторий конкурентных реакций нескольких субстратов, способный давать корректные результаты в условиях взаимопревращений нескольких потенциально активных каталитических форм. Применение данного подхода позволило получить новые независимые доказательства реализации исключительно гомогенного механизма катализа в реакции Хека и значительного вклада механизма гетерогенного катализа в реакции Сузуки с арилбромидами, которая, в отличие от реакции Хека, оказалась способной протекать на поверхности наноразмерных и более крупных агломератов палладия.

Практическая значимость результатов исследований

Разработанные на базе метода конкурирующих реакций методы установления природы скорость-определяющих стадий каталитических циклов и различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа, способные давать корректные результаты для реакций с нестационарной концентрацией катализатора, позволяют получать информацию о механизмах сложных каталитических реакций, необходимую для оптимизации существующих и поиска новых каталитических систем.

Личный вклад автора. Автором выполнена вся экспериментальная работа. Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и написании статей.

Апробация работы. Материалы по теме диссертации были представлены на Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов» (Москва, 2008), V Всероссийской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов» (пос. Новомихайловский-2, 2008), VIII International Conference, dedicated to the 70th anniversary of the birth of Professor Kirill I. Zamaraev «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Новосибирск,

2009), XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009),; 3rd International school-conference for young scientists on catalysis «Catalysts design» (Екатеринбург, 2009), Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области индустрии наносистем и материалов» (Белгород, 2009), IV Семинаре памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации» (пос. Листвянка, 2010), Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2011), XXV Международной Всероссийской Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Новосибирск, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 16 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка использованной литературы; общий объем 182 страницы машинописного текста, включая 3 таблицы, 55 рисунков, 22 схемы и список цитируемой литературы из 258 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор литературных данных, касающихся исследований механизмов реакций Хека и Сузуки, и применяемых для этого методов. Многолетние интенсивные исследования реакции Хека показали, что в системе образуется несколько форм палладия, способных превращаться друг в друга непосредственно в ходе каталитической реакции (Схема 1). Анализ литературы показывает, что после длительной дискуссии практически всеми исследователями каталитически активными были признаны координационно-ненасыщенные комплексы нольвалентного палладия в растворе (Схема 1, $\text{Pd}(0)_{\text{раств}}$). При этом некоторые вопросы механизма реакции Хека продолжают дискутироваться в литературе, в частности, вопрос о природе скорость-определяющей стадии ее каталитического цикла.

Интенсивные исследования механизма реакции Сузуки ведутся относительно недавно, вследствие чего имеется значительно меньше данных о ее механизме. В частности, непонятной оставалась роль необходимого для осуществления реакции основания, а также вопросы о природе скорость-определяющей стадии каталитического цикла и, в особенности,

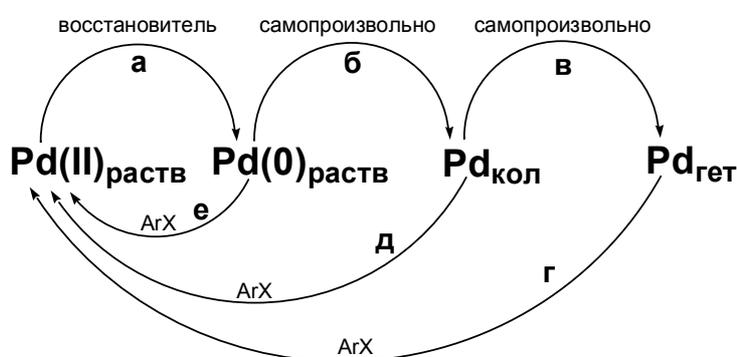


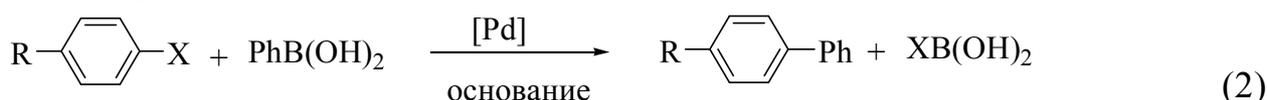
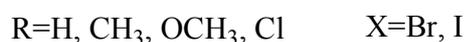
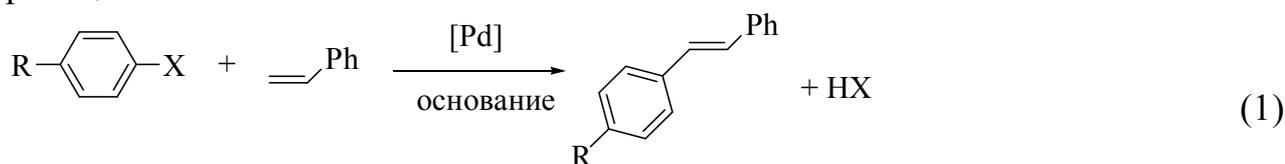
Схема 1. Взаимопревращения катализатора в ходе реакции Хека.

вопрос о природе истинного катализатора реакции. Несмотря на то, что обзор литературных данных позволял предположить, что схема превращений ка-

тализатора, установленная для реакции Хека (Схема 1), справедлива и в случае родственной реакции Сузуки, оставалась неясной роль различных форм палладия в катализе.

Главным итогом анализа литературы стала констатация того, что использование традиционных методов исследования механизмов каталитических реакций приводит исследователей к взаимоисключающим выводам, делая очевидной необходимость разработки новых подходов к исследованию механизмов сложных каталитических процессов, способных давать корректные результаты в условиях интенсивного протекания процессов формирования-деактивации катализатора в ходе каталитической реакции.

Во второй главе приводятся результаты собственных исследований автора. На первом этапе работы было изучено влияние различных параметров проведения реакции на кинетику реакции Сузуки, причем такое исследование проводилось в сравнении с более глубоко изученной родственной реакцией Хека. В качестве модельных были выбраны реакции бромбензола со стиролом (1) и бромбензола с фенилборной кислотой (2). Во всех экспериментах в реакции (2) конверсия бромбензола в разные моменты времени совпадала с выходом дифенила, что полностью исключает возможность протекания восстановительного гомосочетания арилбромидов и окислительного гомосочетания арилборной кислоты, наблюдаемые рядом авторов в более жестких условиях реакции.



2. Роль основания и нерастворимых форм катализатора в реакции Сузуки

2.1.1. Сравнительное кинетическое исследование реакций Хека и Сузуки

При проведении реакций Хека (1) и Сузуки (2) с бромбензолом в аналогичных условиях установлено, что в реакции Сузуки величина выхода продуктов проявляла меньшую чувствительность к концентрации арилбромидов, ответственного за удержание палладия в растворе (Схема 1, г, д, е); отсутствовал период автоускорения в начале реакции при использовании гетерогенного предшественника катализатора; катализатор имел большее время жизни и был способен активировать арилбромиды при комнатной температуре.

Наблюдаемые различия имеют, наш взгляд, принципиальное значение в связи с тем, что для реакции Хека на сегодняшний день считается наиболее вероятным не гетерогенный, а именно гомогенный механизм катализа. Эти дан-

ные указывают на то, что процессы агломерации палладия (Схема 1, б, в) в реакции Сузуки играют не столь негативную роль, как в реакции Хека. Все это ставило под сомнение исключительно гомогенный характер катализа реакции Сузуки, постулируемый многими исследователями.

УФ-мониторинг реакции Сузуки при 140°C показал наличие полосы поглощения в области 360 нм, которой не наблюдалось в реакции Хека. Интенсивность полосы поглощения проходила через максимум в ходе реакции (Рис. 1). Протекание реакции Сузуки при 22°C сопровождалось появлением такой же полосы поглощения, которая оставалась стабильной в течение 68 часов протекания реакции. Кроме того, плечо при 360 нм регистрировалось и при использовании гетерогенного Pd/C в качестве предшественника катализатора.

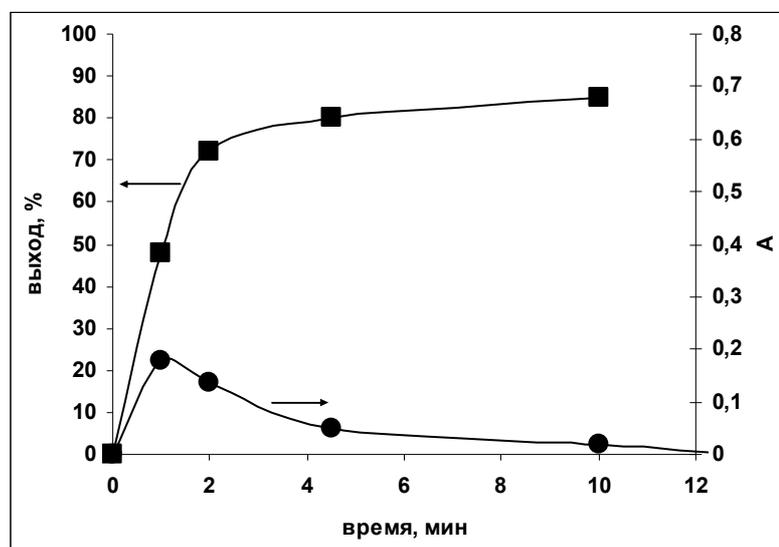


Рис. 1. Зависимости выхода дифенила (■, ГЖХ) и интенсивности поглощения при 360 нм (●, УФ) в ходе реакции (2) с бромбензолом (ДМФА-вода, PdCl₂, NaOAc, 140°C).

Согласно имеющимся в литературе экспериментальным и расчетным данным, а также результатам специальных экспериментов (см. раздел 2.1.3.) поглощение при 360 нм вызвано поверхностным плазмонным резонансом формирующихся *in situ* наночастиц палладия. С помощью использования методики «операндо-спектроскопии» удалось показать, что остановка каталитической реакции и исчезновение поглощения при 360 нм происходят практически одновременно (Рис. 1). Последнее можно объяснить участием в катализе «растворенных» наночастиц (т.е. гетерогенным катализом на поверхности наночастиц). Однако с учетом опыта исследований реакции Хека этот вывод требовал дополнительных экспериментальных доказательств.

2.1.2. Модифицированные тесты на гомогенность-гетерогенность с отделением твердой фазы катализатора в ходе каталитической реакции

Одними из основных аргументов при обосновании гипотез гомогенного или гетерогенного механизмов катализа реакций Хека и Сузуки являются результаты тестирования этих реакций на гомогенность-гетерогенность. Однако, в случае протекания процессов взаимопревращения нескольких потенциально активных форм катализатора непосредственно в ходе каталитической реакции (Схема 1) результаты традиционных видов тестирования могут быть искажены из-за способности каталитической системы после удаления одной из форм катализатора (подобно принципу Ле-Шателье в

равновесной системе) перераспределять катализатор между активными и неактивными формами, что обязательно приведет к изменениям активности а, следовательно, к ошибочной интерпретации результата теста.

На наш взгляд, одним из путей преодоления указанных трудностей при применении различных методов тестирования на гомогенность-гетерогенность может стать как можно более быстрая процедура удаления одной из форм катализатора с обязательным фиксированием временной зависимости отклика реакции (т.е. скорости и/или селективности, но не выхода продукта за конечный промежуток времени!). При этом необходимо стремиться к тому, чтобы условия протекания реакции не нарушались (как минимум, изменения условий должны быть контролируемы).

Тогда появляется шанс наблюдать истинный отклик каталитической системы на процедуру тестирования.

Проведение процедуры быстрого фильтрования через стеклянный фильтр (или центрифугирования при 11500 об/мин) в реакции Сузуки с использованием Pd/C в качестве прекурсора катализатора в среде ДМФА-вода не оказало влияния на протекание реакции (Рис. 2), что позволяет уверенно исключить твердую форму катализатора, удаляемую фильтрованием и центрифугированием, из числа ответственных за катализ. Такой результат не позволяет различить случаи катализа гомогенной и наноразмерной формами палладия, однако, на наш взгляд, гипотеза о протекании катализа на поверхности палладиевых наночастиц выглядит боле

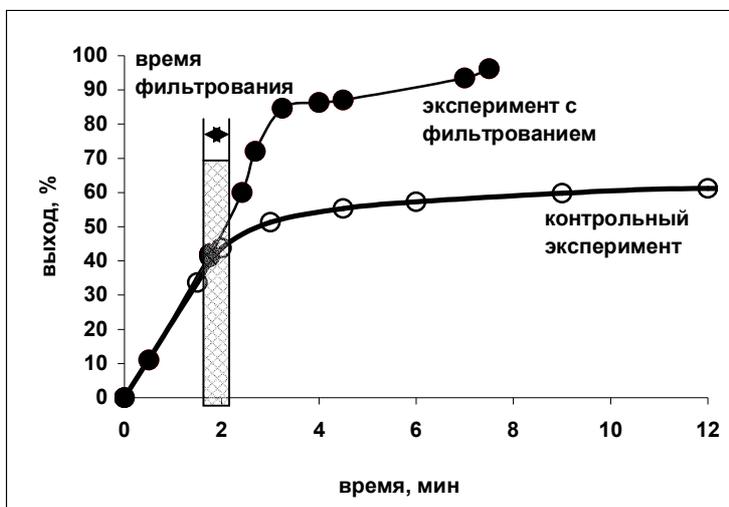


Рис. 2. Зависимость выхода продукта реакции (2) с бромбензолом от времени при проведении быстрого фильтрования (●) (для сравнения приведены результаты контрольного эксперимента (○) (ДМФА-вода, Pd/C, NaOAc, 140°C, фильтрование проводилось через 1,8 мин от начала реакции).

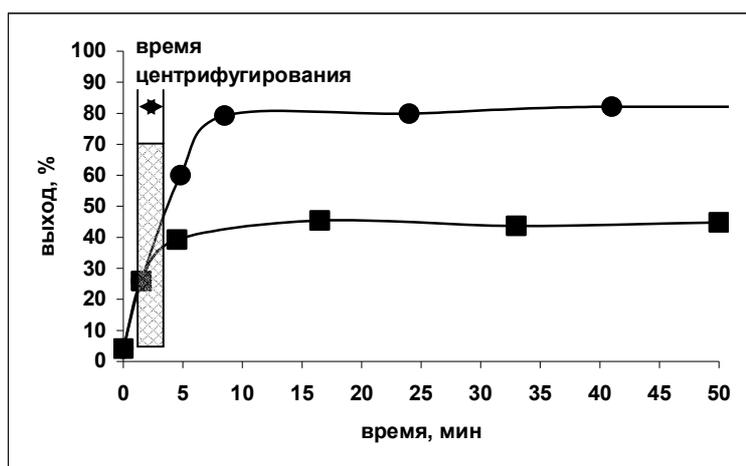


Рис. 3. Зависимость выхода продукта в реакции (2) с бромбензолом от времени при проведении центрифугирования (■) и в реакторе сравнения (●) (этанол-вода, PdCl₂, NaOH, 22°C, центрифугирование проводилось в 1,5 мин от начала реакции).

вероятной, поскольку такие наночастицы были не только зафиксированы в растворе, но и время их жизни совпадало со временем работы катализатора (Рис. 1).

При проведении реакции (2) в этаноле после отделения образующейся Pd-черни центрифугированием реакционный раствор становился абсолютно бесцветным, а в его УФ спектре не было зарегистрировано полос поверхностного плазмонного резонанса палладия и поглощения, вызванного рассеянием на более крупных частицах палладия. Это указывает на доминирующий вклад твердой фазы катализатора в его распределении между растворенными и твердыми формами при относительно низких температурах. На наш взгляд, очень важным является тот факт, что именно в этих условиях (после центрифугирования реакционной смеси) происходило исчезновение каталитической активности, что указывало на каталитическую активность твердой фазы катализатора (Рис. 3).

Все полученные в этом разделе данные указывают на бóльшую вероятность гетерогенного механизма катализа. Однако, безусловно, даже при соблюдении указанных выше условий (уменьшении времени тестирования при максимальном сохранении стандартного режима протекания реакции) невозможно исключить искажения результатов тестирования вследствие протекания быстрых процессов взаимопревращений различных форм катализатора. В этой связи были предприняты попытки создания более информативных и надежных методов различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа (см. раздел 2.2.3).

2.1.3. Доказательства формирования наноразмерного палладия в ходе катализа реакции Сузуки

Как уже отмечалось, характерной особенностью реакции Сузуки в среде ДМФА-Н₂O являлось появление полосы поглощения при 360 нм, которая, согласно литературным данным [1, 2], могла соответствовать плазмонному резонансу наночастиц палладия. Для более уверенного отнесения обнаруженной полосы поглощения при 360 нм к наноразмерному палладию, были проведены дополнительные эксперименты.

Известно, что реакционноспособный йодбензол способен окислять поверхностные атомы коллоидных частиц палладия и палладиевой черни, переводя их в раствор с образованием в результате протекания ряда превращений комплекса $[PdI_4]^{2-}$ [3]. Добавление йодбензола к реакционной смеси, в УФ спектре которой фиксировалась полоса поглощения при 360 нм, приводило к ее исчезновению и появлению полос при 330 и 450 нм, что однозначно свидетельствовало об образовании $[PdI_4]^{2-}$. Следует отметить, что при проведении реакции Сузуки с йодбензолом в растворе не было обнаружено полосы поглощения при 360 нм, при этом в растворе с самого начала реакции фиксировались полосы, характерные для $[PdI_4]^{2-}$, и их интенсивность увеличивалась во времени. Это объясняется более высокой окисляющей способностью йодбензола по сравнению с бромбензолом, приводящей к растворению металлической фазы палладия.

В отличие от введения окислителя, добавление к реакционной смеси восстановителя (формиата натрия) никак не сказалось на изменении интенсивности полосы поглощения при 360 нм. Кроме того, при варьировании количества предшественника катализатора (PdCl_2) изменения интенсивности поглощения при 360 нм были симпатны изменениям количества палладия в системе.

Для выяснения роли компонентов реакции Сузуки в формировании наноразмерного палладия были проведены модельные эксперименты с исключением ряда компонентов из системы реакции Сузуки. В системе $\text{PdCl}_2 + \text{PhB}(\text{OH})_2$ наблюдаемая спектральная картина была наиболее близка к фиксируемой в ходе реальной каталитической реакции. Все другие комбинации компонентов (PhBr , $\text{PhB}(\text{OH})_2$, NaOAc) не давали в спектре максимума при 360 нм. Важно отметить, что проведение реакции с использованием меньшего количества фенилборной кислоты (соотношение $\text{PhBr}/\text{PhB}(\text{OH})_2 = 1/0,2$) сопровождалось уменьшением интенсивности поглощения при 360 нм, что указывает на важнейшую роль фенилборной кислоты в формировании и стабилизации коллоидного палладия.

При использовании Pd/C в качестве предшественника катализатора реакции Сузуки в спектрах реакционного раствора, полученных после отделения твердой фазы катализатора центрифугированием, не было зафиксировано максимума поглощения при 360 нм. Однако в этой области хорошо проявлялось плечо на широкой полосе поглощения, вызванной рассеянием крупных частиц (Рис. 4). Разность спектров поглощения раствора, полученного через 140 часов реакции, и раствора, выдержанного в условиях реакции 120 часов после удаления Pd/C (центрифугирование), также указывала на возникновение в ходе реакции с Pd/C полосы при 360 нм, форма которой была близка к наблюдаемой ранее в экспериментах с PdCl_2 (Рис.4).

Таким образом, получены доказательства, что при использовании как гомогенного (PdCl_2), так и гетерогенного (Pd/C) предшественников катализатора в реакции Сузуки с арилбромидами происходит формирование наноразмерных палладиевых частиц. Следует отметить, что факт обнаружения наночастиц палладия в ходе реакции Сузуки рассматривается многими исследователями как однозначное доказательство их каталитической активности. Однако, с учетом процессов, протекающих за пределами основного каталитического цикла (Схема

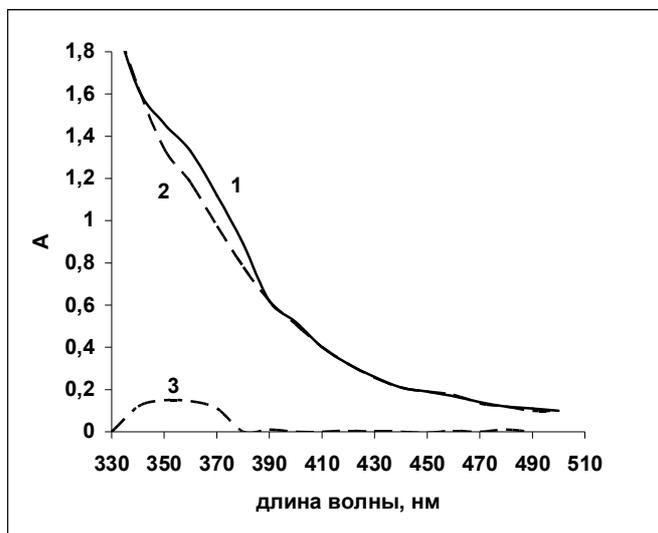


Рис. 4. УФ-спектры реакционной смеси в ходе реакции (2) с бромбензолом в присутствии Pd/C в качестве предшественника катализатора (1 – реакционный раствор, контактирующий с Pd/C , время реакции 140 ч; 2 – реакционный раствор, отделенный от Pd/C , время реакции 120 ч; 3 – разность спектров 1 и 2) (ДМФА-вода, NaOAc , 22°C).

1, б), образование наноразмерного палладия может протекать и в случае исключительно гомогенного механизма катализа. Таким образом, установление роли наноразмерного палладия в механизме катализа реакции Сузуки требует применения более информативных методов исследования и будет продолжено в разделе 2.2.3.

2.1.4. Исследование роли основания в реакции Сузуки

Анализ литературы показывает, что природа основания часто оказывается ключевым фактором, определяющим каталитическую активность, при этом вопрос о роли основания в реакции Сузуки остается открытым. Существуют две основные гипотезы роли основания. Согласно первой (Схема 2), стадия трансметаллирования, входящая в каталитический цикл реакции Сузуки, возможна только при взаимодействии соединения палладия с боратными анионами, формирующимися *in situ* из исходной арилборной кислоты и основания. Вторая гипотеза (Схема 3) постулирует возможность трансметаллирования только в случае обязательного присутствия в составе палладиевого интермедиата основного противоиона, источником которого является присутствующее в системе основание. На первом этапе исследования роли основания в реакции Сузуки были проведены модельные эксперименты по установлению влияния NaOAc, используемого в качестве основания, на кинетику стехиометрической реакции восстановления Pd(OAc)₂ фенилборной кислотой, также протекающей через стадию трансметаллирования. В качестве одного из реагентов использовался раствор,

содержащий заранее приготовленную равновесную смесь NaOAc либо с Pd(OAc)₂ (равновесная смесь 1), либо с PhB(OH)₂ (равновесная смесь 2). Равновесную смесь 1 смешивали с раствором PhB(OH)₂, а равновесную смесь 2 с раствором Pd(OAc)₂. Установлено, что скорость реакции в присутствии различных количеств NaOAc была всегда выше при использовании в качестве реагентов фенилборной кислоты и равновесной смеси 1 (Рис. 5). Это указывает на то, что связывание основанием части фенилборной кислоты в боратный анион в равновесной смеси 2 отрицательно сказывается на скорости реакции. Такой результат полностью исключает первую гипотезу роли основания и позволяет сделать вывод о большей реакционной способности в стадии трансметаллирования именно нейтральных молекул кислоты, а не боратных анионов.

Для подтверждения или дискриминации второй гипотезы был осуществлен УФ-мониторинг реальной каталитической реакции Сузуки, проводимой в

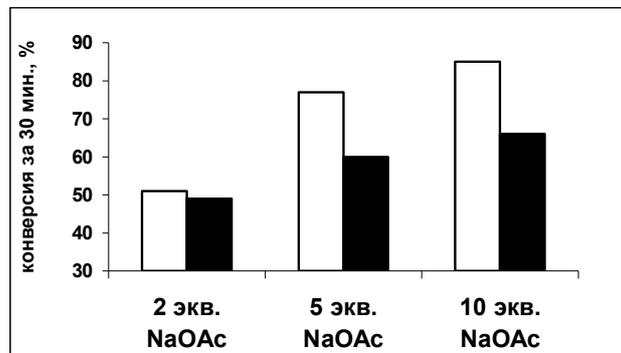


Рис 5. Зависимость конверсии Pd(OAc)₂ в реакции с фенилборной кислотой за 30 мин реакции от количества NaOAc (□ – равновесная смесь 1 и раствор PhB(OH)₂, ■ – равновесная смесь 2 и раствор Pd(OAc)₂).

присутствии добавок различных анионов. Установлено, что при проведении реакции Сузуки с PhI даже в присутствии избыточных количеств NBu_4Br или LiCl , а также в реакции с PhBr в присутствии небольших добавок NBu_4I , фиксируется единственный комплекс $[\text{PdI}_4]^{2-}$.

Необходимо подчеркнуть, что во всех этих экспериментах в растворе всегда находилось 130 эквивалентов NaOAc в качестве необходимого для реакции Сузуки основания. Таким образом, получены

неопровержимые доказательства того, что иодидные комплексы Pd не только значительно устойчивее в условиях каталитической реакции соответствующих ацетатных, хлоридных и бромидных, но, что особенно важно, они еще и не способны вступать в реакцию трансметаллирования. Это согласовывалось с рядом относительной устойчивости комплексов типа $[\text{PdX}_4]^{2-}$ с

различными анионами ($\text{I}^- \gg \text{Br}^- > \text{Cl}^- \approx \text{OAc}^-$), полученным в специальных модельных экспериментах. Уменьшение устойчивости в свою очередь коррелировало с ростом реакционной способности этих комплексов в стехиометрической реакции их восстановления фенилборной кислотой в присутствии избыточных количеств NaOAc . Эти факты являются убедительным подтверждением более легкого протекания трансметаллирования с участием соединений палладия, содержащих основные ацетатные анионы. Все полученные в данном разделе диссертационной работы кинетические данные указывают на участие в реакции трансметаллирования нейтральной молекулы фенилборной кислоты и соединения Pd, содержащего в своем составе основной анион. Таким образом, основание в реакции Сузуки играет дуалистическую роль: с одной стороны, участвуя в нежелательном процессе образования боратных анионов, с другой стороны, обеспечивая формирование способных к трансметаллированию интермедиатов каталитического цикла.

2.2. Применение метода конкурирующих реакций для выяснения механизмов сложных химических процессов

Поскольку, благодаря многолетним интенсивным исследованиям, многие детали механизма реакции Хека считаются надежно установленными, на втором этапе исследований она была выбрана в качестве тестовой для апробации разрабатываемых методов исследования механизмов сложных каталитических реакций. Это позволяло оценить адекватность предлагаемых нами подходов для дальнейшего их применения в менее изученной реакции Сузуки и ряде других

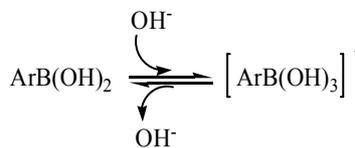


Схема 2. Первая гипотеза стадии трансметаллирования

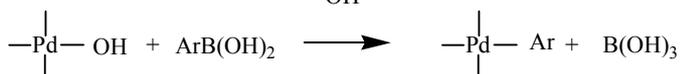
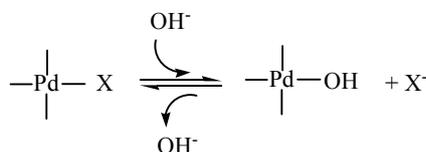


Схема 3. Вторая гипотеза стадии трансметаллирования

реакций кросс-сочетания.

2.2.1. Установление скорость-определяющих стадий сложных каталитических реакций

Метод конкурирующих реакций находит достаточно широкое применение в исследовании механизмов сложных каталитических реакций. Однако, его традиционное применение, заключающееся в измерении отношения скоростей реакций конкурирующих субстратов, не способно дать информацию о природе скорость-определяющей стадии каталитического цикла. Это вызвано тем, что стадии, определяющие относительную

реакционную способность (селективность), совсем не обязательно должны совпадать со стадиями, определяющими скорость химического процесса. Нами предлагается другой подход, также базирующийся на данных «конкурентных экспериментов». Принципиальным отличием этого подхода от того, что обычно подразумевается под термином «метод конкурирующих реакций», является анализ протекания реакции по мере увеличения глубины превращения исходных веществ.

При проведении конкурентного эксперимента с использованием пары конкурирующих субстратов возможна реализация как минимум двух случаев: 1) конкурирующие субстраты непосредственно участвуют в скорость-определяющих стадиях своих каталитических циклов, тогда катализатор в ходе реакции в основном находится в общем интермедиате двух каталитических циклов (Схема 4, интермедиат $X_{общ.}$); 2) конкурирующие субстраты участвуют в быстрых стадиях, предшествующих скорость определяющим. В последнем случае катализатор в ходе реакции будет, в основном, распределен между двумя интермедиатами каталитических циклов (Схема 4, X_{S1} и X_{S2}). Тогда, в случае большей реакционной способности субстрата $S1$ при его полном расходе может произойти достаточно быстрый переход катализатора из одного каталитического цикла в другой, что вызовет ускорение второй реакции. С этим согласуются и вид соответствующих этому случаю уравнений скоростей конкурирующих реакций субстратов $S1$ и $S2$:

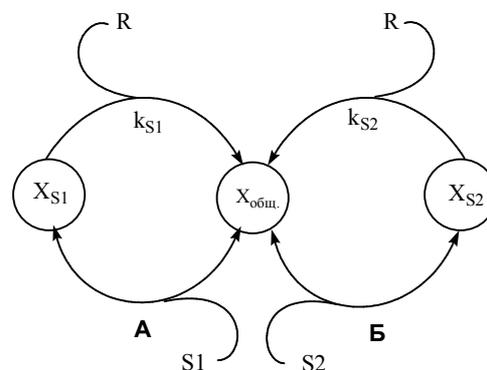


Схема 4. Конкурентная реакция

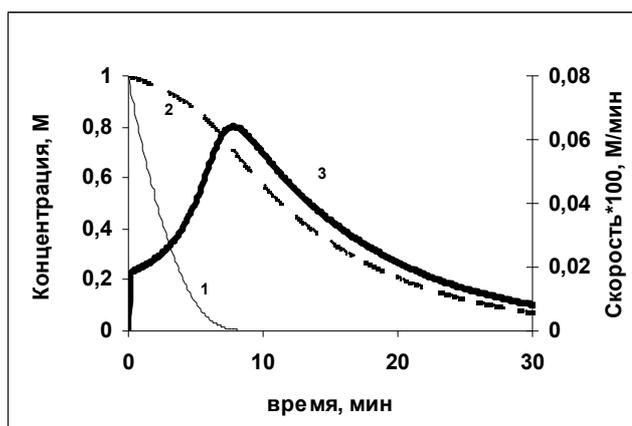


Рис. 6. Результаты моделирования кинетики расходования конкурирующих субстратов по реакции на Схеме 4 (1 - $[S1]$, 2 - $[S2]$, 3 - скорость расходования $S2$, $k_{S1}=9,5 \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}$; $k_{S2}=6,0 \cdot \text{М}^{-1}\text{мин}^{-1}$; $L=15$).

$$r_{S1}^{конк.} = \frac{L \frac{[S1]}{[S2]} k_{S1} k_{S2} [R][Cat]_{\Sigma}}{L \frac{[S1]}{[S2]} k_{S2} + k_{S1}}, \quad r_{S2}^{конк.} = \frac{k_{S1} k_{S2} [R][Cat]_{\Sigma}}{L \frac{[S1]}{[S2]} k_{S2} + k_{S1}}$$

В этих уравнениях параметр L , который можно назвать селективностью или избирательностью катализатора, представляет собой отношение констант скоростей или констант равновесия быстрых стадий образования двух интермедиатов из двух конкурирующих субстратов $S1$ и $S2$ (Схема 4, стадии А, Б). В случае бóльшей реакционной способности субстрата $S1$ по мере протекания реакции будет происходить уменьшение отношения $[S1]/[S2]$, что, как следует из уравнений, приводит к ускорению реакции с субстратом $S2$ и замедлению реакции субстрата $S1$. Результаты моделирования кинетики расходования субстратов $S1$ и $S2$ в конкурентной реакции Сузуки с бромбензолом (субстрат $S1$) и пара-броманизолом (субстрат $S2$) также предсказывают ускорение реакции субстрата $S2$, происходящее при расходовании $S1$ (Рис. 6). Для моделирования использовались значения кинетических параметров стадий на схеме 4, найденных по начальным скоростям конкурентных и неконкурентных экспериментов с этими арилгалогенидами.

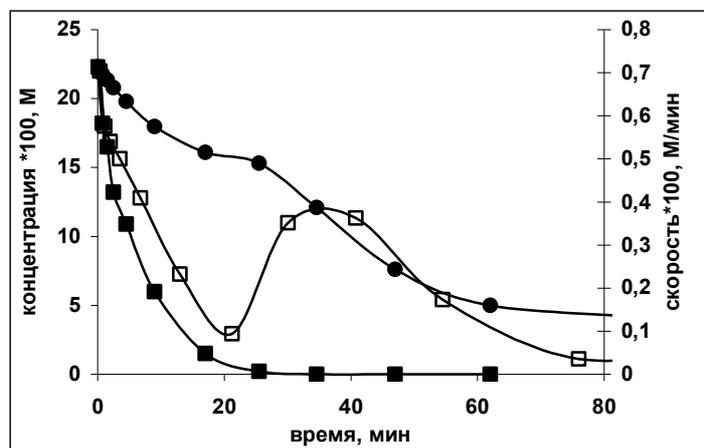


Рис. 7. Зависимость концентрации конкурирующих 4-йодтолуола (●, 1 ммоль) и 4-иодацетофенона (■, 1 ммоль) и скорости расходования 4-йодтолуола (□) от времени в реакции (1) со стиролом в присутствии Pd/C (DMFA, NaOAc,

бромбензолом (субстрат $S1$) и пара-броманизолом (субстрат $S2$) также предсказывают ускорение реакции субстрата $S2$, происходящее при расходовании $S1$ (Рис. 6). Для моделирования использовались значения кинетических параметров стадий на схеме 4, найденных по начальным скоростям конкурентных и неконкурентных экспериментов с этими арилгалогенидами.

Оказалось, что теоретически предсказываемое ускорение реакции менее активного субстрата, совпадающее с моментом практически полного расходования более активного, наблюдается экспериментально в реакции Хека с арилиодидами (Рис. 7, всего 4 примера). Ранее для этой реакции были получены убедительные экспериментальные данные, указывающие на то, что первая стадия каталитического цикла не является скорость-определяющей. Таким образом, результаты применения предложенного подхода к определению медленных и быстрых стадий каталитических циклов согласовывались с многочисленными данными для реакции Хека с арилиодидами.

Это позволило применить данный подход к реакции Хека с арилбромидами, для которой вопрос о природе скорость-определяющей стадии каталитического цикла являлся более дискуссионным из-за интенсивного протекания процессов дезактивации катализатора. При использовании пары конкурирующих арилбромидов в присутствии как «безлигандных», так и фосфинсодержащих каталитических систем на кривой расходования менее активного субстрата наблюдались ускорения, что, на наш взгляд, является первым прямым доказательством участия арилбромидов не в медленной, как предполагалось, а в

быстрой стадии каталитического цикла реакции Хека. Понятно, что предлагаемый подход позволяет последовательно подвергать экспериментальной проверке гипотезы медленного протекания всех стадий каталитического цикла, в которых участвуют субстраты и реагенты. Поэтому были проведены аналогичные эксперименты, в которых роль конкурирующих субстратов выполняли алкены (стирол и бутилакрилат). В условиях «безлигандного» катализа было зафиксировано ускорение реакции менее активного стирола, что свидетельствует об участии алкенов в быстрых стадиях. Следуя общепринятому механизму каталитического цикла реакции Хека, оставалось проверить гипотезу о медленном протекании стадии β -элиминирования гидрида палладия. Поскольку эта стадия сопровождается разрывом С-Н связи, был измерен кинетический изотопный эффект реакции Хека в независимых экспериментах со стиролом и стиролом- D_8 , значение которого ($\approx 2,12$) согласовывалось с ее медленным протеканием.

При переходе от «безлигандных» к фосфинсодержащим каталитическим системам в реакции Хека с арилбромидами в случае конкурентного эксперимента с двумя алкенами, ускорения реакции менее активного субстрата не наблюдалось, что указывает на участие алкенов не в быстрой, а в медленной стадии каталитического цикла. Этот результат согласовывался с фактом отсутствия кинетического изотопного эффекта в случае применения фосфинсодержащих каталитических систем.

Предложенный подход был использован и для установления скорость-определяющих стадий каталитического цикла реакции Сузуки с арилбромидами и арилиодидами. В обоих случаях при использовании пар конкурирующих арилгалогенидов (8 примеров) наблюдалось ускорение расходования менее активного субстрата, что указывает на участие арилиодидов и арилбромидов в быстрой стадии каталитического цикла. Лимитирующей скоростью стадией при этом, вероятнее всего, является реакция трансметаллирования, постулируемая в каталитическом цикле реакции Сузуки. Альтернативная гипотеза о медленном протекании стадии восстановительного элиминирования Pd(0), следующей после трансметаллирования, кажется значительно менее вероятной из-за высокой реакционной способности соединений палладия, содержащих две связи Pd-Ar, а также в связи с высокой стабильностью образующегося в качестве продукта этой стадии биарила.

Таким образом, и в реакции Хека, и в реакции Сузуки быстрая активация арилгалогенида оказалось возможной и в случае менее реакционноспособных арилбромидов. Следует отметить, что этот вывод удалось сформулировать, несмотря на сильное влияние процессов дезактивации катализатора в реакциях с арилбромидами при использовании «безлигандных» каталитических систем. Дезактивация проявлялась в значительных падениях скоростей расходования менее активных субстратов к моменту полного расходования более активных. Тем не менее, развитие дезактивации катализатора в реакциях с арилбромидами не помешало наблюдать эффект ускорения, что свидетельствует о применимости данного подхода к реакциям с нестационарной концентрацией катализатора.

2.2.2. Установление степени обратимости стадий, определяющих селективность конкурентной реакции

Метод конкурирующих реакций позволяет получить и иную информацию об отдельных стадиях сложных каталитических процессов. В случае конкурентной реакции двух субстратов (Схема 4), используя квазистационарное приближение, можно получить уравнение отношения скоростей расходования конкурирующих субстратов (селективность):

$$\frac{r_{S2}}{r_{S1}} = \left(\frac{k'_{S2}k_{S2}}{k'_{S1}k_{S1}} \right) \left(\frac{k'_{-S1} + k_{S1}[R]}{k'_{-S2} + k_{S2}[R]} \right) \frac{[S2]}{[S1]},$$

где $k'_{S1}, k'_{-S1}, k'_{S2}, k'_{-S2}$ константы скоростей стадий А и Б (Схема 4) в прямом и обратном направлениях. Анализ полученного уравнения показывает, что возможны два крайних случая.

а) если $k'_{-S1} \gg k_{S1}[R]$ и $k'_{-S2} \gg k_{S2}[R]$ то отношение скоростей можно преобразовать:

$$\frac{r_{S2}}{r_{S1}} = \left(\frac{K'_{S2}k_{S2}}{K'_{S1}k_{S1}} \right) \frac{[S2]}{[S1]} = Const'_{app} \frac{[S2]}{[S1]},$$

где K'_{S1}, K'_{S2} — константы равновесия первых стадий каталитических циклов, в которых непосредственно происходит конкуренция субстратов. Такая ситуация соответствует состоянию квазиравновесия этих стадий из-за их существенной обратимости. Реализация этого случая должна привести к зависимости селективности реакции от констант скоростей вторых стадий каталитических циклов, то есть стадий с участием реагента R, но не от его концентрации. Кроме того, селективность должна быть прямо пропорциональна отношению концентраций конкурирующих субстратов, то есть концентраций арилгалогенидов.

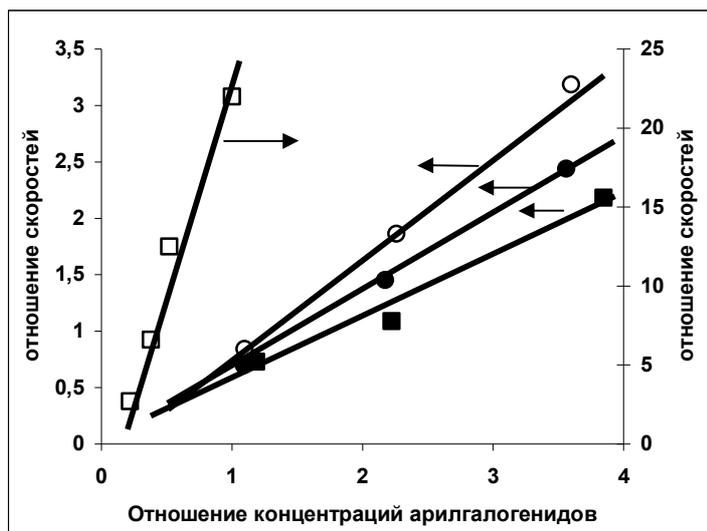


Рис. 8. Зависимости отношения скоростей расходования йодбензола и 4-йодтолуола (○), 4-бромацетофенона и бромбензола (□) от отношения их концентраций в реакции (1) со стиролом и скоростей расходования йодбензола и 4-йодтолуола (●), бромбензола и 4-броманизола (■) от отношения их концентраций в реакции (2) с фенолборной кислотой (ДМФА, PdCl₂, NaOAc, 140°C).

б) если $k'_{-S1} \ll k_{S1}[R]$ и $k'_{-S2} \ll k_{S2}[R]$, тогда отношение скоростей описывается уравнением:

$$\frac{r_{S2}}{r_{S1}} = \left(\frac{k'_{S2}}{k'_{S1}} \right) \frac{[S2]}{[S1]} = Const'_{app} \frac{[S2]}{[S1]}$$

Такая ситуация соответствует случаю практически необратимого

протекания первых стадий каталитических циклов, и в этом случае селективность определяется исключительно скоростями первых стадий, оставаясь прямо пропорциональной отношению концентраций субстратов. Этот случай исключает какое-либо влияние вторых стадий каталитических циклов, а, следовательно, и природы, и концентрации реагента R на селективность. Следовательно, даже в разных химических реакциях, отличающихся природой вторых реагентов, например, в реакциях Хека и Сузуки, где реагентом R являются алкен и арилборная кислота, соответственно, наблюдаемые селективности должны быть идентичными при условии одинаковой природы их истинных катализаторов, участвующих в стадии взаимодействия с субстратами S1 и S2 (арилгалогенидами).

Проведенные нами эксперименты показали, что и в реакции Хека, и в реакции Сузуки отношение скоростей конкурирующих реакций пропорционально отношению концентраций двух конкурирующих субстратов (Рис. 8) и не зависит от природы и концентрации второго реагента (алкен или арилборная кислота, соответственно). Это указывает на то, что в этих реакциях реализуется случай практически полной необратимости первых стадий каталитических циклов, то есть на величину селективности влияют только константы скоростей этих стадий и концентрации конкурирующих арилгалогенидов. Этот факт позволяет проводить прямое сравнение дифференциальных селективностей реакций Хека и Сузуки и делать выводы о совпадении или различии природы их истинных катализаторов. Результаты этого исследования изложены в следующем разделе.

2.2.3. Различение гомогенного и гетерогенного механизмов катализа в реакциях кросс-сочетания

Как было отмечено выше, реакции кросс-сочетания, и, в частности, реакции Сузуки и Хека характеризуются интенсивным протеканием процессов взаимопревращения нескольких потенциально активных форм катализатора (Схема 1). На наш взгляд, именно эти превращения являются главной причиной противоречивости результатов исследования природы истинных катализаторов этих реакций. Решением проблемы различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа могут стать методы, результаты применения которых не зависят от количества формирующейся *in situ* активной формы катализатора, ведь надежный контроль количества формирующегося в системе активного катализатора обычно неразрешимая задача, тем более в случае, если его природа неизвестна. Теоретически к таким методам относятся измерения не каталитической активности, а дифференциальной селективности каталитической системы. Измерение дифференциальной селективности позволяет дать однозначный ответ на важнейший вопрос: сохраняется ли неизменной природа ответственных за катализ соединений при варьировании ряда условий проведения процесса, поскольку одинаковая селективность реакции при ее протекании, например, на поверхности металлического палладия или под действием молекулярных комплексов в растворе маловероятна. При этом наиболее оптимальным для таких исследований является не традиционное изучение селективности по продуктам превращения одного субстрата в обычном эксперименте, а исследование селективности по продуктам конкурирующих

реакций близких по строению субстратов. В этом случае допущение о протекании конкурирующих реакций на одном и том же катализаторе гораздо более вероятно, чем при исследовании селективности по основным и побочным продуктам превращения одного субстрата. При этом достоверность трудно поддающегося проверке постулата о протекании реакций на одном катализаторе чрезвычайно важна, так как только в этом случае величина селективности становится независимой от количества катализатора. Относительная непопулярность исследований дифференциальной селективности возможно связана с проблемами ее экспериментальной оценки. Мы предлагаем, не определяя селективность в явном виде, использовать для ее оценки так называемые фазовые траектории конкурентной реакции, представляющие собой зависимости выходов продуктов конкурирующих реакций друг от друга. Это позволяет визуализировать изменения дифференциальной селективности каталитической системы, поскольку наклон касательных к любой точке фазовой траектории фактически и есть дифференциальная селективность катализатора. Вид фазовых траекторий является во многом уникальной характеристикой работы каталитической системы. Если при изменении условий проведения реакции, влияющих на соотношение различных форм катализатора, будет зафиксировано изменение фазовых траекторий конкурирующих реакций, то это однозначно будет свидетельствовать о смене природы истинного катализатора. Однако, обратный результат – неизменность фазовых траекторий при варьировании условий реакции, необходимо интерпретировать с большой осторожностью. Дело в том, что успешное применение предлагаемого подхода требует выполнения нескольких важных условий. Во-первых, необходимо, чтобы константы скоростей взаимодействия субстратов с разными формами катализатора существенно отличались. Во-вторых, в системе должно происходить существенное изменение в распределении катализатора между различными формами при изменении условий протекания процесса.

Невыполнение этих условий может привести к «кажущейся» неизменности фазовых траекторий и ошибочной интерпретации результатов экспериментов. В частности, такой вариант возможен из-за недостаточной точности экспериментального определения количеств образующихся продуктов. В этой ситуации можно прибегнуть к проведению более широкой серии проверочных экспериментов с использованием разных комбинаций субстратов и варьированием ряда дополнительных факторов, способных гарантированно влиять на распределение катализатора. Если в этих экспериментах фазовые траектории будут оставаться неизменными, это позволит значительно увеличить достоверность вывода о сохранении природы истинного катализатора.

В случае реакции Хека, для которой гомогенный механизм катализа на сегодняшний день считается общепринятым, при варьировании целого ряда параметров, влияние которых на распределение палладия между гомогенным и гетерогенным состояниями хорошо известно, фазовые траектории оставались неизменными (Рис. 9, всего 13 примеров). В то же время в реакции Сузуки они начинали меняться уже при варьировании природы предшественника катализатора, причем не только при переходе от растворимого предшественника к

нерастворимому, но и при варьировании природы носителя в серии нанесенных гетерогенных катализаторов (Рис. 10).

Трудно представить гипотезу механизма, объясняющую зависимость селективности формирующейся гомогенной каталитической системы от природы нерастворимого носителя в гетерогенном предшественнике. Поэтому, на наш взгляд, полученные данные на сегодняшний день являются наиболее убедительными свидетельствами, как минимум, значимого вклада гетерогенного механизма катализа в реакции Сузуки с арилбромидами. Важно, что чувствительность фазовых траекторий реакции Сузуки к природе предшественника катализатора полностью исчезала при использовании арилиодидов (Рис. 11), что указывает на предпочтительное протекание реакции в этом случае по гомогенному пути, благодаря способности арилиодидов эффективно растворять твердые формы палладия.

Получено еще одно независимое и важное доказательство гетерогенного катализа реакции Сузуки с арилбромидами и гомогенного катализа реакции с арилиодидами. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, практически необратимое протекание стадий с участием арилгалогенидов в реакциях Сузуки и Хека, позволяло ожидать от них абсолютно одинаковых фазовых траекторий при протекании на одном и том же типе катализатора. Это действительно нашло свое экспериментальное подтверждение в реакциях с арилиодидами (Рис. 11), для которых в соответствии с вышеизложенными данными и в реакции Сузуки, и в реакции Хека предполагался один и тот же гомогенный механизм катализа. Однако принципиально важно, что при переходе

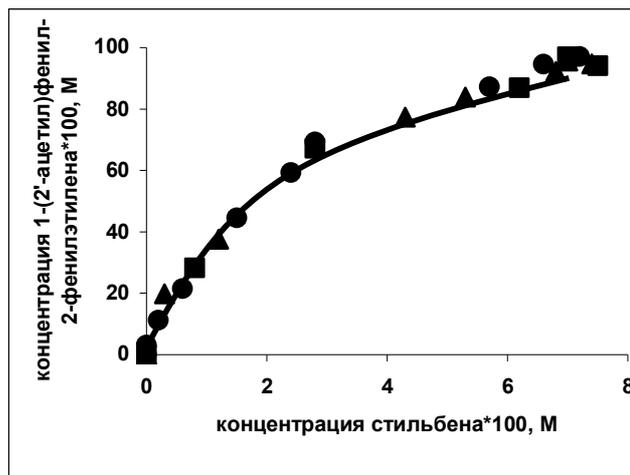


Рис. 9. Примеры фазовых траекторий конкурентной реакции (1) с конкурирующими бромбензолом и 4-бромацетофеноном ($C(\text{PhBr}) = C(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3) = 5$ ммоль) при использовании PdCl_2 (■), $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (▲) и Pd/SiO_2 (●) в качестве предшественников катализатора (ДМФА, стирол, NaOAc , 140°C).

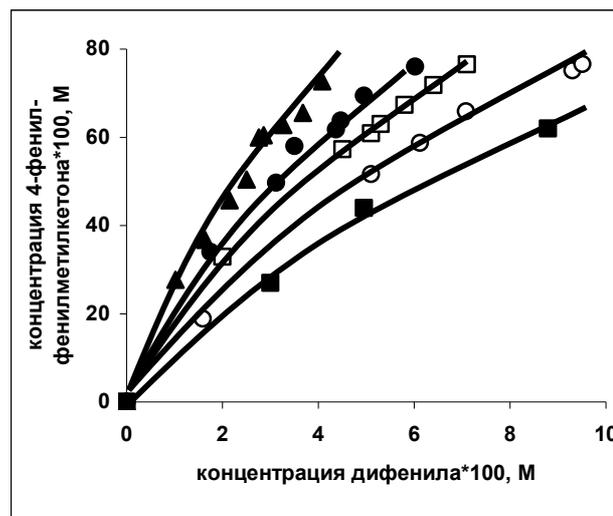


Рис. 10. Фазовые траектории конкурентной реакции (2) с конкурирующими бромбензолом и 4-бромацетофеноном ($C(\text{PhBr}) = C(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3) = 5$ ммоль) при использовании PdCl_2 (■), Pd/C (▲), Pd/SiO_2 (●), Pd/MgO (□), $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (○) в качестве предшественников катализатора (ДМФА, $\text{PhV}(\text{OH})_2$, NaOAc , 140°C).

к арилбромидам фазовые траектории реакций Хека и Сузуки существенно различались. Такой вывод можно сделать, сравнив фазовые траектории, полученные при использовании одинаковых предшественников катализатора на рисунках 9 и 10. Несовпадение траекторий согласуется с предположением о гомогенном катализе одной реакции и значимом вкладе гетерогенного катализа в другой.

Аналогичный подход к решению проблемы различения гомогенного и гетерогенного катализа также был применен к другим реакциям сочетания. В диссертационной работе приводятся фазовые траектории конкурентных реакций сочетания ангидридов и галогенангидридов ароматических кислот с алкенами, а также арилбромидов с магнийорганическими соединениями (реакция Кумады).

В третьей главе представлены методики проведения экспериментов и анализов (ГЖХ, хромато-масс-спектрометрия, УФ спектроскопия), а также методы математической обработки экспериментальных данных и моделирования кинетических зависимостей.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод различения гомогенного и гетерогенного механизмов каталитических реакций, осложненных протеканием процессов взаимопревращений нескольких потенциально активных форм катализатора, базирующийся на анализе фазовых траекторий реакций с конкурирующими за общий катализатор однотипными субстратами.
2. Предложен метод установления медленных и быстрых стадий каталитического цикла в реакциях с нестационарной концентрацией катализатора, базирующийся на анализе интегральных кривых расходования конкурирующих субстратов.
3. Предложен метод оценки степени необратимости стадий каталитических циклов, базирующийся на определении чувствительности дифференциальной селективности катализатора в реакции с несколькими субстратами к концентрации и природе компонентов реакции.
4. Обнаружен значимый вклад гетерогенного механизма катализа в реакции Сузуки с арилбромидами и значимый вклад гомогенного механизма в реакции Сузуки с арилиодидами. Данный вывод базируется на совокупности результатов следующих исследований:

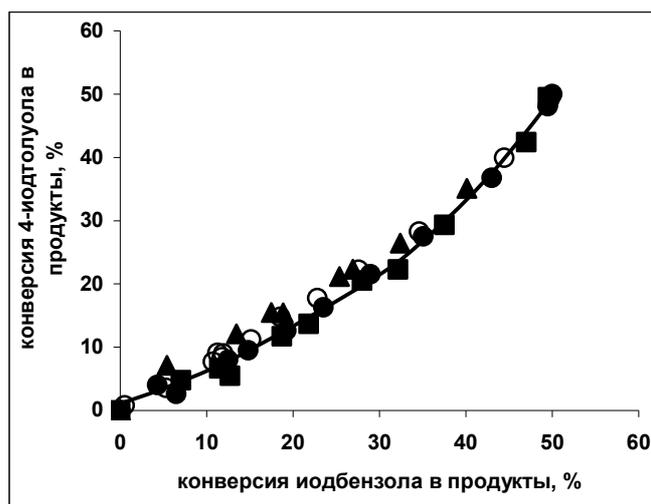


Рис. 11. Фазовые траектории конкурентных реакций (2) с конкурирующими йодбензолом и 4-йодтолуолом ($C(PhI)=C(IC_6H_4CH_3)= 2,5$ ммоль) при использовании $PdCl_2$ (●), Pd/C (■), Pd/SiO_2 (▲), а также реакции (1) при использовании $PdCl_2$ (○) (ДМФА, $PhB(OH)_2$ или стирол, $NaOAc$, $140^\circ C$).

- сравнительного кинетического исследования реакций Хека и Сузуки;
 - изучения времени жизни наноразмерных частиц палладия и времени работы каталитической системы в реакции Сузуки;
 - модифицированного тестирования реакции Сузуки на гомогенность-гетерогенность с быстрым фильтрованием или центрифугированием реакционной смеси без нарушения условий реакции;
 - закономерностях изменения дифференциальной селективности реакции Сузуки в присутствии различных предшественников катализатора и добавок;
 - сравнительного исследования дифференциальной селективности реакций Хека и Сузуки
5. Получены новые независимые доказательства реализации исключительно гомогенного механизма катализа реакции Хека с арилиодидами и арилбромидами, основанные на результатах исследования дифференциальной селективности формирующихся *in situ* каталитических систем при использовании различных предшественников катализатора и добавок.
 6. Исследования дифференциальной селективности согласуются со значимым вкладом гетерогенного механизма катализа в реакции арилирования алкенов галогенангидридами ароматических кислот и в реакции Кумады, в то же время реакция арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот наиболее вероятно протекает по исключительно гомогенному механизму.
 7. Показано, что в реакции Хека с арилбромидами и реакции Сузуки с арилбромидами и арилиодидами активация арилгалогенидов не является скоростью-определяющей стадией каталитических циклов. Стадия β -элиминирования гидрида палладия, входящая в каталитический цикл реакции Хека, является медленной в присутствии «безлигандных» каталитических систем. Использование фосфинсодержащих каталитических систем приводит к смене скоростью-определяющей стадии, которой становится стадия с участием алкена. В реакции Сузуки наиболее вероятной лимитирующей стадией каталитического цикла является стадия трансметаллирования.
 8. Установлена дуалистическая роль основания в реакции Сузуки. Показано, что основание, с одной стороны, участвует в формировании интермедиатов каталитического цикла, способных вступать в стадию трансметаллирования, с другой стороны, участвует в нежелательном процессе образования боратных анионов.

Список цитируемой литературы:

1. Gaikwad A. V. In-situ UV-visible study of Pd nanocluster formation in solution / A. V. Gaikwad, G. Rothenberg // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2006. - V. 8, N. 31. - P. 3669-3675.
2. Ершов Б. Г. Радиационно-химическое восстановление ионов Pd²⁺ и коагуляция металла в водном растворе / Б. Г. Ершов, Н. Л. Сухов, Д. А. Троицкий // *Ж. Физич. Химии.* – 1994. – Т. 68, № 5. – С. 820-824.
3. Highly active and selective catalysts of hydrogenation based on palladium bis-acetylacetonate and phenylphosphine / L. B. Belykh, T. V. Goremyka, L. N. Belonogova et al. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2005. – V.231, №1. – P. 53-59.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Шмидт А. Ф. О состоянии палладия в «безлигандных» каталитических системах для реакции Хека с неактивированным бромбензолом / А.Ф.Шмидт, А.Аль-Халайка, В.В.Смирнов, **А. А. Курохтина** // Кинетика и Катализ. – 2008. – Т.49, № 5. - С. 669-674.
2. **Kurokhtina A. A.** Suzuki reaction: mechanistic multiplicity versus exclusive homogeneous or exclusive heterogeneous catalysis / A. A. Kurokhtina, A. F. Schmidt // ARKIVOC. – 2009. –V. xi. - P. 185-203.
3. Шмидт А. Ф. Проблемы различения гомогенного и гетерогенного механизмов реакции Сузуки / А.Ф.Шмидт, **А. А.Курохтина**, А. Н.Свечкарев, В. В. Смирнов, А. Аль-Халайка // Кинетика и катализ. – 2010. - Т. 51, № 1. - С. 123-128.
4. Трофимов Б. А. Полимеризация ацетилен в водных растворах PdCl₂-CuCl: новые каталитически активные палладий-медь-содержащие углеродные материалы / А. Г. Малькина, А. Н. Сапожников, И. Е. Васильева, А. Ф. Шмидт, **А. А. Курохтина**, Т. И. Вакульская, С. С. Хуцишвили // Доклады Академии Наук, серия химическая. – 2010. – Т. 131, №. 3. – С. 356-360.
5. **Курохтина А. А.** Формирование наноразмерных частиц палладия в «безлигандных» каталитических системах реакции Сузуки / А. А. Курохтина, А. Ф. Шмидт // Вестник БГУ. – 2010. – Химия и физика, Вып. 3. – С. 33 – 40.
6. Шмидт А. Ф. Реакция Сузуки с арилбромиды при комнатной температуре в присутствии простой «безлигандной» каталитической системы / А. Ф. Шмидт, **А. А. Курохтина** // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1142 – 1147.
7. Шмидт А.Ф. Роль основания в реакции Сузуки-Мияуры // А. Ф.Шмидт, **А. А. Курохтина**, Е.В. Ларина // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, № 7. – С. 65-66.
8. **Курохтина А. А.** Проблемы определения характера катализа реакций С-С сочетания арилгалогенидов / А. А. Курохтина, А. Н. Свечкарев // «Студент и научно-технический прогресс»: материалы науч. студенческой конф. Новосибирск, 27-30 апреля 2008 г. – Новосибирск, 2008. – С. 16-17.
9. Свечкарев А. Н. Низкотемпературная реакция Сузуки-Мияуры в присутствии «безлигандных» каталитических систем / А. Н. Свечкарев, **А. А. Курохтина** // Ломоносов: материалы Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам. Москва, 8-11 апреля 2008. – Москва, 2008. – С. 509.
10. Шмидт А. Ф. Проблемы дезактивации катализатора в реакциях сочетания арилгалогенидов / А. Ф. Шмидт, **А. А. Курохтина**, А. Н. Свечкарев и др // Проблемы дезактивации катализаторов: материалы V Всерос. конф. пос. Новомихайловский-2, 4-9 сентября 2008 г. – Новосибирск, 2008. - Т.1. - С. 43-44.
11. **Kurokhtina A. A.** Suzuki Reaction. Distinguishing Nanocatalysis from “Catalysis with Nanoparticle” / A. A. Kurokhtina, A. F. Schmidt // Mechanisms of Catalytic Reactions: abstracts of VIII International Conference, dedicated to the 70th anniversary of the birth of Professor Kirill I. Zamaraev, Novosibirsk, June 29 - July 2, 2009. – Novosibirsk, 2009. - V. I. - P. 194 – 195.
12. **Курохтина А. А.** Реакция Сузуки-Мияуры с неактивированными арилбромиды при комнатной температуре / А. А. Курохтина, А. Ф. Шмидт // XXIV

- Междунар. Чугаевская конференция по координационной химии Санкт-Петербург, 15-19 июня 2009: материалы - С. 559.
13. **Kurokhtina A. A.** Suzuki reaction: exclusive homogeneous or exclusive heterogeneous catalysis? / A. A. Kurokhtina // Catalysts design: abstracts of 3rd International school-conference for young scientists on catalysis, Chusovaya, Ekaterinburg region, July 13-18, 2009. – Novosibirsk, 2009. - P. 90-91.
 14. **Курохтина А. А.** Роль наноразмерного палладия в катализе реакции Сузуки / А. А. Курохтина // Проведение научных исследований в области индустрии наносистем и материалов: материалы Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи, Белгород, 16-20 ноября 2009. – Белгород, 2009. – С. 123-126.
 15. **Курохтина А. А.** Использование интегральных кинетических зависимостей конкурирующих реакций для выяснения природы скоростьопределяющей стадии реакции Сузуки / А. А. Курохтина, А. Ф. Шмидт // Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации: Материалы IV Семинара памяти профессора Ю.И. Ермакова, пос. Листвянка, 13-16 апреля 2010 г. – Новосибирск, 2010. – С. 138 – 139.
 16. Шмидт А. Ф. Селективность гетерогенных катализаторов на основе активированных углей в реакции Сузуки-Мияуры / А. Ф. Шмидт, **А. А. Курохтина**, Е. В. Ларина // Успехи синтеза и комплексообразования: материалы Всерос. науч. конф., Москва, 18-22 апреля 2011. – С. 215.
 17. Шмидт А. Ф. Метод различения гомогенного металлокомплексного катализа и катализа на поверхности на примере реакций С-С сочетания // А. Ф. Шмидт, **А. А. Курохтина**, Е. В. Ларина // XXV Междунар. Всерос. Чугаевская конф. по координационной химии, Суздаль, 6-11 июня 2011: материалы научн. конф. – С. 354-355.
 18. Шмидт А. Ф. Дуалистическая роль основания в реакции Сузуки / А. Ф. Шмидт, **А. А. Курохтина**, Е. В. Ларина // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011: тезисы докладов – С. 443.
 19. Шмидт А. Ф. Новые кинетические подходы к решению проблем различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа / А. Ф. Шмидт, **А. А. Курохтина**, Е. В. Ларина // Российский конгресс по катализу «Роскатализ», Новосибирск, 2011: материалы науч. конф. – С. 79.
 20. **Курохтина А. А.** Тестирование реакций Хека и Сузуки на гомогенность-гетерогенность / А. А. Курохтина, А. Н. Свечкарев // Вестник Иркутского университета. – 2008. - С. 137-139.
 21. Свечкарев А. Н. Реакция Сузуки-Мияуры при комнатной температуре / А. Н. Свечкарев, **А. А. Курохтина**, А. Ф. Шмидт // Вестник Иркутского университета. – 2008. - С. 407-408.
 22. Ларина Е. В. Сравнительное исследование фосфинсодержащих и «безлигандных» каталитических систем реакции Сузуки / Е. В. Ларина, **А. А. Курохтина**, А. Ф. Шмидт // Вестник Иркутского университета. – 2009. - С. 335.
 23. Ларина Е. В. Новый подход к использованию метода конкурирующих реакций / Е. В. Ларина, **А. А. Курохтина**, А. Ф. Шмидт // Вестник Иркутского университета. – 2010. - С. 428-429.