

## Аннотация

**работ, выполненных по государственному контракту № П1344 от «02» сентября 2009 г. в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.**

Государственный контракт № П1344 «"Разработка высокоэффективных катализаторов реакций гидрирования и С-С-сочетания на основе соединений никеля и палладия" (шифр "НК-25П") от 02 сентября 2009 по направлению "Химия высокомолекулярных соединений. Нефтехимия. Катализ" выполнялся в рамках мероприятия 1.2.1 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук.", мероприятия 1.2 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук и кандидатов наук", направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

**Целью работы** являлось создание научных основ синтеза гомогенных и наноразмерных катализаторов гидрирования и С-С сочетания на основе комплексов никеля и палладия.

В ходе выполнения государственного контракта были получены следующие научные результаты:

1) **На первом этапе исследований** проведен критический анализ научной и патентной литературы по проблеме исследования за период 1998 – 2008 гг., включающий сравнительную характеристику каталитических свойств металлокомплексных и наноразмерных катализаторов гидрирования и С-С-сочетания на основе металлов VIII группы, дискриминацию гипотез о природе каталитически активных частиц, механизмах их формирования и дезактивации. Показано, что каталитические свойства молекулярных нанокластеров металлов зависят не только от размера частиц, природы металла, восстановителя, природы и концентрации стабилизирующих лигандов, но ряда побочных процессов, протекающих при формировании этих высоко реакционноспособных частиц: каталитического разложения лигандов, восстановителя, гидролиза и окисление поверхностных атомов, поэтому для целенаправленного подхода к синтезу новых высокоэффективных наноразмерных катализаторов необходимо детальное изучение химических аспектов процессов их формирования и функционирования с учетом совокупности всех факторов. Сделан вывод о возможности разработки эффективной «безлигандной» каталитической системы реакции Сузуки, способной активировать не только реакционноспособные арилиодиды, но и арилбромиды при комнатной температуре. Показано, что единственной возможностью получения наиболее полной информации о закономерностях процессов формирования-дезактивации катализатора является кинетический контроль реакции с получением интегральных и дифференциальных кинетических зависимостей. Продемонстрировано, что в случае экспериментального обнаружения периода автоускорения реакции, закономерности зависимостей его характеристик от количества катализатора позволяют определить тип механизма формирования каталитически активных соединений.

2) **На втором этапе исследований** разработаны нового типа наноразмерные палладиевые катализаторы гидрирования, модифицированные элементарным фосфором, обладающие широким спектром каталитического действия. Промотирование палладиевых катализаторов белым фосфором в зависимости от природы ацидолиганда в прекурсор позволяет повысить частоту ( $\text{PdX}_2 = \text{асас, ОАс}$ ) и (или) число оборотов ( $\text{PdX}_2 = \text{асас, ОАс, С1}$ ) в 4-9 раз. Экспериментально обоснованы основные стадии, определяющие состав, строение и каталитические свойства наночастиц, образующиеся в системе  $\text{PdX}_2 - \text{P}_4 - \text{H}_2$ .

К ним относятся реакции восстановления соединений Pd(II) до Pd(0) элементарным фосфором и водородом, окисления Pd(0) в результате взаимодействия с белым фосфором с образованием фосфидов палладия различного состава ( $\text{PdP}_2$ ;  $\text{Pd}_5\text{P}_2$ ;  $\text{Pd}_{4.8}\text{P}$ ;  $\text{Pd}_6\text{P}$ ), и кластеризации. В зависимости от соотношения скоростей элементарных стадий в системах  $\text{PdX}_2\text{-P}_4\text{-H}_2$  возможно как гомогенное, так и гетерогенное зародышеобразование кластеров Pd. В результате гомогенного зародышеобразования и последующего роста зародышей формируются нанокластеры палладия. При гетерогенном механизме зародышеобразования кластеров Pd(0) в качестве центров кристаллизации могут выступать имеющиеся в растворе нанофосфиды палладия. Данный механизм благоприятствует формированию наночастиц типа ядро-оболочка, где ядро – фосфид палладия  $\text{Pd}_6\text{P}$ , оболочка – кластеры палладия. При низкой скорости восстановления  $\text{PdX}_2$  водородом ( $\text{PdX}_2$ , X = асас, P/Pd < 1) реализуется гетерогенный механизм зародышеобразования, при высокой скорости восстановления ( $\text{PdX}_2$ , X = Cl) реализуются оба механизма. Поэтому, в зависимости от природы ацидолиганда в прекурсор и концентрации модификатора могут формироваться нанофосфиды палладия ( $\text{PdP}_2$ ;  $\text{Pd}_5\text{P}_2$ ;  $\text{Pd}_{4.8}\text{P}$ ;  $\text{Pd}_6\text{P}$ ), нанокластеры палладия и наночастицы типа ядро-оболочка (ядро  $\text{Pd}_6\text{P}$ , оболочка - Pd(0)).

Обнаружен процесс каталитического разложения растворителя (ДМФА) в процессе формирования наночастиц в системе  $\text{PdCl}_2\text{-P}_4\text{-H}_2$ , приводящий к образованию диметиламмонийхлорида. Показано, что высокие значения частоты (TOF) и числа (TON) оборотов Pd-черни, получаемой *in situ* восстановлением  $\text{PdCl}_2$  водородом в ДМФА, обусловлены формированием высокодисперсного катализатора с размером базовых частиц 6 - 10 нм. Это связано с высокой скоростью восстановления  $\text{PdCl}_2$  водородом и образованием в реакционной системе стабилизатора нанокластеров палладия - хлорида диметиламмония.

Предложена концепция модифицирующего действия элементарного фосфора на свойства палладиевых катализаторов гидрирования: значительный промотирующий эффект, наблюдающийся при низких отношениях P/Pd, обусловлен повышением дисперсности катализатора; ингибирующее действие при P/Pd > 0.7 связано с практически полным переходом Pd(0) в неактивные в гидрировании фосфиды палладия.

Установлены основные стадии процесса взаимодействия бис-ацетилацетоната никеля(II) с тетрагидроалюминатом лития. Показано, что под действием  $\text{LiAlH}_4$  происходит восстановление Ni(II) до Ni(0); атомы Ni(0) образуют кластеры, рост которых приводит к формированию наночастиц со средним размером 2 нм. Одновременно с образованием наночастиц Ni происходит каталитическое разложение алана и  $\text{LiAlH}_4$ , приводящее к образованию на поверхности наночастиц никеля аморфной пленки брутто-состава  $\text{Li}_n\text{Al}_{n+2}\text{H}_{2n+2}$ . Показано, что функция  $\text{LiAlH}_4$  не ограничивается восстановлением никелевого прекурсора. Адсорбируясь на поверхности, тетрагидроалюминат-анионы выступают в качестве стабилизаторов наночастиц никеля. Кроме того, тетрагидроалюминат-анионы и продукты его каталитического разложения ( $\text{Li}_n\text{Al}_{n+2}\text{H}_{2n+2}$ ), занимая свободные места на поверхности, могут выступать в качестве каталитических ядов. Обнаружен синергический эффект для биметаллической системы  $\text{M(асас)}_2 - \text{LiAlH}_4$  (M = Ni, Cu), получаемой методом совосстановления. Предложены активаторы для химического связывания ядов в системах  $\text{M(асас)}_2 - \text{LiAlH}_4$ , и установлены закономерности промотирующего действия активаторов в зависимости от их природы и концентрации. Полученные данные позволили предложить стратегию синтеза высокоэффективных никелевых катализаторов гидрирования с хорошо воспроизводимыми свойствами, включающую восстановление  $\text{Ni(асас)}_2$  тетрагидроалюминатом лития в присутствии алкена, и последующую активацию образующихся наночастиц никеля протонсодержащим соединением для химического связывания каталитических ядов.

Предложен метод осуществления синтеза биариллов по реакции Сузуки с использованием простой «безлигандной» каталитической системы на основе промышленно выпускаемых солей двухвалентного палладия, обладающей высокой каталитической активностью при проведении процесса в мягких условиях (атмосферное давление, комнатная температура), с использованием небольшого избытка основания по отношению к субстрату (до 1,5 эквивалентов), на воздухе, в доступном растворителе (технический этанол или его смесь с водой).

Обоснована концепция гетерогенного катализа реакции Сузуки, базирующаяся на результатах тестов с фильтрованием и центрифугированием реакционной смеси, анализа фазовых траекторий конкурентных реакций, определения параметров периода автоускорения, одновременного ГЖХ и УФ-спектроскопического контроля, действия добавок окислителей и восстановителей.

Сформулирована гипотеза о наноразмерном катализе реакции Сузуки при ее проведении в среде ДМФА или ДМФА-вода. Гипотеза согласуется с фактом обнаружения формирующихся *in situ* наноразмерных частиц палладия и корреляции интенсивности эффекта поверхностного плазмонного резонанса с величиной каталитической активности. Выявлены закономерности влияния различных факторов (природа и концентрации реагентов, растворителя, температуры, макрокинетических факторов) на активность, селективность и время жизни «безлигандных» каталитических систем реакции Сузуки.

Создана математическая модель, описывающая зависимость расходования субстрата каталитической реакции от времени, учитывающая протекание процессов формирования и дезактивации катализатора.

3) **На третьем этапе исследований** проведено химическое моделирование одной из стадий процесса - формирования палладиевых катализаторов на примере взаимодействия  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  с  $\text{P}_4$  в инертной атмосфере и в водороде, позволившее детализировать механизм образования фосфидов палладия. Доказано, что формирование фосфидов палладия включает ряд последовательных стадий:  $\text{Pd}(0) \rightarrow \text{PdP}_2 \rightarrow \text{Pd}_5\text{P}_2 \rightarrow \text{Pd}_3\text{P}$ . Предложен метод синтеза фосфидов палладия, позволяющий регулированием соотношения  $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{P}_4$  и времени реакции получать в мягких условиях преимущественно как наиболее обогащенный фосфором дифосфид палладия  $\text{PdP}_2$ , так и смесь фосфидов палладия различного состава  $\text{PdP}_2$ ,  $\text{Pd}_3\text{P}_{0.8}$ ,  $\text{Pd}_{4.8}\text{P}$  с преобладанием фосфида  $\text{Pd}_3\text{P}_{0.8}$ . Сформулирована экспериментально обоснованная концепция модифицирующего действия элементарного фосфора. Промотирующий эффект белого фосфора при низких его концентрациях связан с повышением дисперсности катализатора и образованием, вероятно, частиц типа ядро-оболочка, где ядром являются фосфиды палладия, оболочкой – доступные для активации субстратов и водорода кластеры палладия. Ингибирующее действие  $\text{P}_4$  обусловлено при низких концентрациях фосфора - формированием преимущественно сегрегированных нанофосфидов палладия и нанокластеров палладия; при высоких концентрациях фосфора - практически полным переводом палладия в неактивные в гидрировании нанофосфиды палладия. Первый случай ингибирования фосфором характерен для систем с высокой скоростью восстановления палладиевых прекурсоров.

Разработана математическая модель протекающих в каталитической системе реакции Сузуки равновесных процессов взаимодействия арилборных кислот и галогенидных сигма-арильных комплексов с основанием, согласующаяся с наблюдаемыми сложными зависимостями каталитической активности от концентраций основания и арилборной кислоты. Предложен способ увеличения каталитической активности гетерогенных катализаторов в реакции Сузуки, проводимой при комнатной температуре в инертной атмосфере и (или) с применением добавок восстановителей. Экспериментально обоснована гипотеза, в соответствии с которой низкая активность гетерогенных предшественников катализатора в реакции Сузуки при комнатной температуре обусловлена отсутствием на поверхности катализатора восстановленного

палладия и невозможностью протекания восстановления *in situ* из-за слишком мягких условий реакции. Изучены закономерности влияния основания на каталитическую активность, заключающиеся в способности основания снижать активность катализатора при их взаимодействии в отсутствие субстрата. Предложен способ увеличения активности катализатора в реакции Сузуки с арилиодидами в мягких условиях, заключающийся в применении более сильных оснований (NaOH).

Общим итогом контракта являются фундаментальные знания о механизме формирования наноразмерных катализаторов, их превращениях, природе и способах стабилизации, связи каталитических свойств с составом и размером, которые будут в дальнейшем определять успехи создания новых катализаторов и каталитических систем для тонкого органического синтеза и промышленного катализа.

В качестве элементов **новизны** следует отметить

- новый тип наноразмерных катализаторов гидрирования, модифицированных элементным фосфором, отличный от оболочечных нанокластеров металлов;
- новый подход к синтезу высокоэффективных никелевых катализаторов в сочетании с тетрагидроалюминатом лития;
- проведение традиционных и модифицированных тестов реакции на гомогенность-гетерогенность и интерпретация полученных данных в рамках предлагаемого механизма формирования, дезактивации и регенерации катализатора;
- новые простые и доступные каталитические системы, способные активировать не только арилиодиды, но и арилбромиды.

За период выполнения контракта опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 7 тезисов докладов; 2 статьи на момент окончания контракта были приняты к печати в журналах, рекомендованных ВАК (статьи и тезисы со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы). Подготовлено учебное пособие «Основы катализа: координационно-химические, физико-химические и кинетические аспекты» для аспирантов, магистрантов и студентов - химиков. Результаты проекта применены для модернизации научно-образовательных курсов «Катализ», «Катализ комплексами переходных металлов», «Физико-химия наночастиц», «Кинетические методы исследования каталитических реакций», которые читаются для студентов химического факультета ИГУ, а также использованы при выполнении трех дипломных работ, одной магистерской диссертации по профилю «Физическая химия» и шести квалификационных работ бакалавров по направлению «Химия».

Руководитель контракта  
д-р хим. наук, проф.

Шмидт Ф.К.