

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019
© Тверской государственной
университет, 2019

**СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРНОМ
ОКРУЖЕНИИ НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ –
ВЫСОКОАКТИВНЫЕ БЕЗЛИГАНДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ**

Е.С. Бахвалова¹, Л.Ж. Никошвили², В.Г. Матвеева², L. Kiwi-Minsker¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

170026, Россия, Тверь, наб. А. Никитина, 22

nlinda@science.tver.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.065

Аннотация: Данная работа посвящена исследованию влияния типа полимерной матрицы сверхсшитого полистирола на формирование каталитически активных наночастиц палладия с использованием ацетата палладия в качестве прекурсора. Показано, что применение нефункционализованного сверхсшитого полистирола в качестве носителя позволяет сформировать наночастицы палладия большего диаметра (4–10 нм), чем в случае полимера, функционализованного аминогруппами. Однако такой катализатор проявляет более высокую активность в реакции кросс-сочетания Сузуки между 4–броманизолом и фенилбороновой кислотой. Для наиболее активного катализатора изучено влияние температуры реакции, состава растворителя и природы основания. Кроме того, в ходе исследования влияния природы арилгалогенида показано, что использование конкурирующих субстратов позволяет за 4 минуты достичь 100% конверсии 4–йоданизола в присутствии 4–броманизола.

Ключевые слова: кросс-сочетание Сузуки, палладий, катализатор, наночастицы, сверхсшитый полистирол.

1. Введение

Реакция кросс-сочетания Сузуки между арилгалогенидами и арилбороновыми кислотами – один из наиболее распространенных и эффективных методов синтеза биариллов, которые являются важными полупродуктами в синтезе фармацевтических препаратов, лигандов и полимеров [1-3]. Традиционно реакция Сузуки проводится с применением палладиевых комплексов, содержащих лиганды на основе соединений фосфора и азота, в качестве катализаторов. Однако, большинство таких лигандов дорогостоящи, что существенно ограничивает их применение в промышленности [2, 3]. Кроме того, основным недостатком гомогенных палладиевых катализаторов является трудность их отделения от продуктов реакции для повторного использования (требуется дополнительное привлечение таких методов, как хроматография, кристаллизация или обработка активированным углем) [4].

В случае отсутствия лигандов принято говорить о безлигандных каталитических системах, которые в настоящее время рассматриваются как альтернатива гомогенным катализаторам [2]. В качестве безлигандных

катализаторов в реакции Сузуки могут использоваться различные соли палладия, которые в процессе реакции выпадают в осадок в виде металлического палладия и могут быть отфильтрованы [2, 5-11]. Кроме того, разработаны многочисленные методы иммобилизации палладия на различные твердые носители, такие как оксиды металлов, полимеры (в том числе и биополимеры), углерод, а также магнитные наночастицы (НЧ).

Общепринятый механизм реакции сочетания Сузуки включает окислительное присоединение арилгалогенида к активным частицам $Pd(0)$, за которым следует перенос арильной группы с бороновой кислоты на $Pd(II)$ (трансметаллирование). Восстановительное элиминирование – это завершающий этап каталитического цикла, который дает целевой продукт кросс-сочетания, а также регенерирует палладиевый катализатор таким образом, что он снова может участвовать в каталитическом цикле [12].

Результаты многочисленных исследований кросс- и $Pd(II)$, коллоидный Pd в растворе и/или на носителе и частицы сочетания Сузуки показывают, что в каталитическом цикле участвуют несколько форм палладия: растворенные молекулярные комплексы $Pd(0)$ металлического палладия большого диаметра. Предполагается, что эти формы катализатора взаимно превращаются друг в друга в процессе реакции [13]. Таким образом, в случае безлигандных каталитических систем ведутся споры о том, какой тип Pd (растворимые комплексы, кластеры $Pd(0)$ или НЧ) отвечает за наблюдаемую каталитическую активность.

Кроме того, различные процессы (например, агрегация, диссоциация, вымывание и так далее) могут способствовать изменению морфологии катализатора и, как следствие, его активности и селективности. Скорости процессов, участвующих в превращении палладия, зависят от многих факторов [14]: природы и концентрации прекурсора металла-катализатора, арилгалогенида и арилбороновой кислоты, природы растворителя, температуры и др. Данная работа посвящена исследованию влияния природы прекурсора палладия и типа носителя (сверхсшитого полистирола (СПС)) на возможность формирования в полимерном ароматическом окружении наноразмерных частиц металлического палладия, проявляющих высокую активность в реакции кросс-сочетания Сузуки.

2. Экспериментальная часть

Pd -содержащие катализаторы были синтезированы методом пропитки СПС раствором соли палладия в тетрагидрофуране. Для синтеза катализаторов использовался СПС, производимый компанией Purolite Int. (Великобритания), двух типов $MN100$, содержащий в составе третичные аминогруппы, и $MN270$ (без дополнительных функциональных групп). В

качестве прекурсора использовали ацетат палладия ($Pd(CH_3COO)_2$). Необходимо отметить, что ранее [15] для катализатора на основе MN100, пропитанного $PdCl_2(CH_3CN)_2$, было обнаружено, что в исходном катализаторе палладий содержится в различных формах ($Pd(II)$ и небольшая доля кластеров Pd_n ($n < 13$) были обнаружены на поверхности методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)). После восстановления в токе водорода при $300^\circ C$ в составе катализатора $Pd/MN100$ ($PdCl_2(CH_3CN)_2$) появлялись НЧ $Pd(0)$ диаметром порядка 3 нм, при этом сохранялась высокая доля палладия в форме $Pd(II)$ в составе $PdCl_2$ и $PdCl_2(CH_3CN)_2$ (более 20 ат.% от общего содержания Pd на поверхности), что затрудняло интерпретацию результатов проверки каталитических свойств $Pd/MN100$ ($PdCl_2(CH_3CN)_2$) в реакции Сузуки.

В рамках данной работы в качестве прекурсора НЧ $Pd(0)$ был выбран $Pd(CH_3COO)_2$, поскольку ацетат палладия легче подвергается пиролизу и восстановлению водородом по сравнению с $PdCl_2$ и его производными. Синтезированные катализаторы были охарактеризованы методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), РФЭС и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Проверка каталитической активности синтезированных образцов осуществлялась в реакции кросс-сочетания Сузуки между различными арилгалогенидами (4-йоданизолом (4-*I* Ан), 4-броманизолом (4-*Br* Ан), 4-хлоранизолом (4-*Cl* Ан)) и фенилбороновой кислотой (ФБК). Целевым продуктом реакции являлся 4-метоксибифенил (4-МБФ), побочным – бифенил – результат гомосочетания ФБК. Кросс-сочетание проводилось в термостатируемом стеклянном реакторе качания (интенсивность перемешивания 800 двухсторонних качаний в минуту) в атмосфере N_2 . В качестве растворителя использовалась смесь этанола и воды в объемном соотношении 5:1 или 2:1 (объем жидкой фазы равнялся 30 мл). Выбор растворителя был обусловлен экологичностью, а также отсутствием необходимости использования агентов фазового переноса. Кроме того, добавление воды предотвращало формирование неактивных тримеров ФБК [16]. В качестве основания были выбраны $NaOH$, Na_2CO_3 и K_2CO_3 .

Анализ катализата осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). В качестве растворителя использовался изопропиловый спирт, дифениламин (ДФА) служил внутренним стандартом.

3. Результаты и их обсуждение

В ходе анализа образцов катализаторов методом РФЭС было показано, что в ходе приготовления катализаторов часть ацетата палладия превращается в его оксид (PdO), а также в некоторое количество кластеров $Pd(0)$. В случае образца $Pd/MN270$ (содержание Pd 2,5%(масс.) по данным РФА), восстановленного в токе водорода, практически весь палладий присутствует на поверхности в форме $Pd(0)$, сохраняется небольшая доля (порядка 13 ат.%) ацетата палладия и PdO , присутствие последнего можно объяснить окислением поверхности палладия, так как каталитические системы хранилась на воздухе. В случае образца $Pd/MN100$ (содержание Pd 1,0%(масс.) по данным РФА) в процессе восстановления водородом произошла полная деструкция соли палладия: на поверхности катализатора были обнаружены малые кластеры (преобладающая форма) и НЧ $Pd(0)$.

На рис. 1 представлены ПЭМ изображения синтезированных катализаторов.

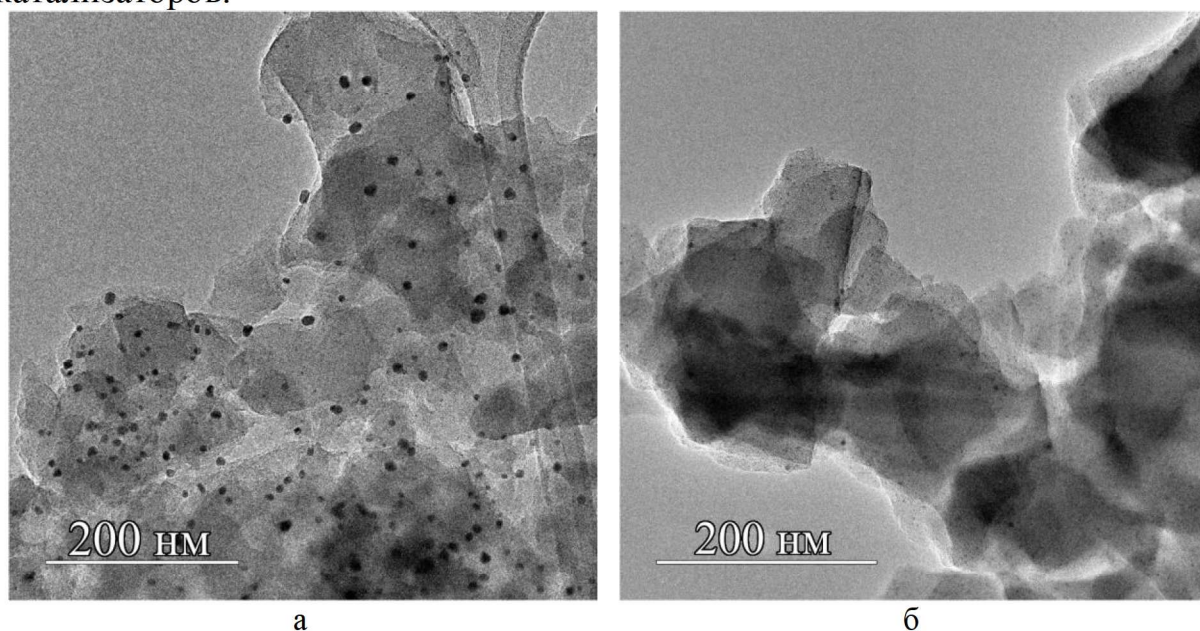


Рис. 1. а – ПЭМ микрофотография катализатора $Pd/MN270$, б – ПЭМ микрофотография катализатора $Pd/MN100$.

Очевидно, что сочетание $Pd(CH_3COO)_2$ с полимером типа $MN100$ позволило получить в ходе восстановления большое количество НЧ (2–5 нм) меньшего размера по сравнению с катализатором на основе СПС марки $MN270$, что может быть обусловлено различием процентного содержания палладия в образцах $Pd/MN270$ и $Pd/MN100$.

Результаты тестирования каталитических систем приведены в Таблице 1. Было показано, что использование $MN270$ в качестве носителя,

несмотря на формирование НЧ *Pd* большего диаметра по сравнению с катализатором *Pd/MN100*, позволяет достичь более 96% конверсии 4-*Br* Ан. Данный факт может быть связан с более высокой мобильностью соединений палладия в окружении ароматических лигандов в порах СПС марки *MN270* по сравнению с относительно более гидрофильным *MN100*, поскольку предполагается гомогенный механизм кросс-сочетания, когда НЧ являются лишь «резервуарами» каталитически активных форм *Pd*.

Таблица 1. Результаты тестирования катализаторов (70 °С, 1,0 ммоль арилгалогенида, 1,5 ммоль ФБК, 2,0 ммоль основания, 0,47 мольн.% *Pd*, продолжительность эксперимента 60 мин)

Катализатор	Арилгалогенид	Соотношение этанол/вода	Основание	Конверсия арилгалогенида, %	Выход 4-МБФ, %
<i>Pd / MN100</i> ^a	4- <i>Br</i> Ан	5:1	<i>NaOH</i>	94,1	89,4
<i>Pd / MN270</i> ^a	4- <i>Br</i> Ан	5:1	<i>NaOH</i>	96,4	94,9
<i>Pd / MN270</i> ^b	4- <i>Br</i> Ан	5:1	<i>NaOH</i>	99,2	96,5
<i>Pd / MN270</i>	4- <i>Br</i> Ан	5:1	<i>NaOH</i>	99,8	96,4
<i>Pd / MN270</i>	4- <i>Br</i> Ан	2:1	<i>NaOH</i>	93,4	90,9
<i>Pd / MN270</i>	4- <i>Br</i> Ан	2:1	<i>Na₂CO₃</i>	8,6	88,1
<i>Pd / MN270</i>	4- <i>Br</i> Ан	2:1	<i>K₂CO₃</i>	81,1	80,1
<i>Pd / MN270</i>	4- <i>I</i> Ан	5:1	<i>NaOH</i>	95,1	91,3
<i>Pd / MN270</i>	4- <i>I</i> Ан	5:1	<i>NaOH</i>	2,7	0,8

^a температура 60 °С, количество *NaOH* 1,5 ммоль

^b температура 70 °С, количество *NaOH* 2,0 ммоль

Дальнейшие эксперименты проводились с образцом *Pd / MN270*. Варьирование концентрации основания, отвечающего за активацию ФБК [17], нейтрализацию побочных продуктов и ацетат-иона, показало, что увеличение количества *NaOH* с 1,5 ммоль до 2,0 ммоль позволяет повысить конверсию 4-*Br* Ан с 96,4% до 99,2%. Исследование влияния природы основания и состава растворителя позволило установить, что увеличение количества воды негативно сказывается на поведении катализатора, а с уменьшением силы основания снижается и конверсия 4-*Br* Ан. В ходе исследования влияния природы арилгалогенида было показано, что катализатор *Pd / MN270* наименее активен по отношению к 4-*Cl* Ан, тогда как наиболее высокие значения конверсии обнаружались в реакции с 4-*Br* Ан (см. рис. 2 а). Интересные результаты были получены в реакции с конкурирующими субстратами (смеси 4-*Br* Ан (1 ммоль) с 4-*I* Ан (1 ммоль)) в следующих условиях: количество ФБК 1 ммоль, количество *NaOH* 6 ммоль. Кинетические кривые зависимостей конверсии арилгалогенидов от времени представлены на рис. 2 б. Очевидно, что добавление 4-*Br* Ан к 4-*I* Ан позволяет заметно повысить

скорость его конверсии по сравнению с экспериментом, проведенным только с 4-*I*Ан (см. рис. 2 а): уже после 4 мин конверсия 4-*I*Ан достигает 100%.

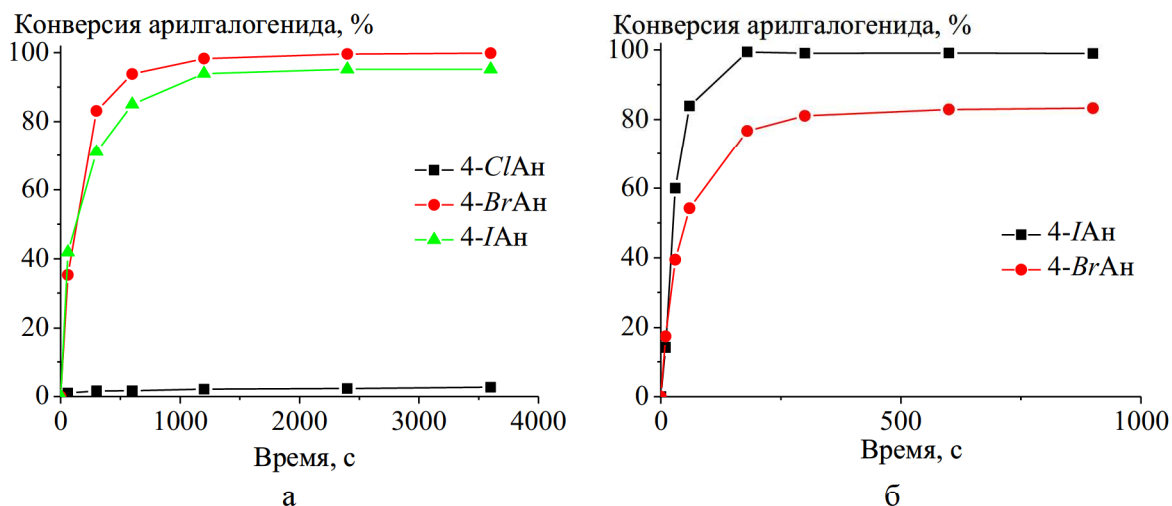


Рис. 2. а – кинетические кривые, полученные с использованием $Pd/MN270$ при варьировании природы арилгалогенида, б – кинетические кривые, полученные в условиях конкурирующих субстратов.

4. Заключение

Таким образом, были синтезированы безлигандные катализаторы на основе СПС марок $MN100$ и $MN270$, содержащие НЧ Pd диаметром от 2 до 10 нм, для синтеза которых использовали $Pd(CH_3COO)_2$ в качестве прекурсора. Показано, что применение $MN270$ в качестве носителя позволяет достичь практически полной конверсии 4-*Br*Ан в мягких условиях за время реакции 60 мин. В ходе рассмотрения возможности применения катализатора $Pd/MN270$ в условиях конкурирующих субстратов обнаружено, что добавление 4-*Br*Ан к 4-*I*Ан позволяет существенно повысить реакционную способность последнего и в десятки раз сократить время до достижения 100% конверсии.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Васильеву А.Л. (лаборатория электронной микроскопии Курчатовского комплекса НБИКС-технологий Национального исследовательского центра «Курчатовский институт») за помощь в проведении ПЭМ ЭДС. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 15-19-20023).

Библиографический список:

1. Jung, J.-Y. Highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki reaction of heteroaryl chlorides / J.-Y. Jung, A. Taher, S. Hossain, M.-J. Jin // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2010. – V. 31. – № 10. – P. 3010-3012.
2. Pan, C. Palladium catalyzed ligand-free Suzuki cross-coupling reaction / C. Pan, M. Liu,

- L. Zhang, et al. // *Catalysis Communications*. – 2008. – V. 9. – I. 4. – P. 508-510.
3. **United State Patent 20120116118, International Class: C07C 67/343.** Method for producing (2,4-dimethylbiphenyl-3-yl)acetic acids, the esters thereof and intermediate compounds / R. Fischer, T. Himmler, W. Joerges, et al.; Bayer CropScience AG. – Appl. No.: 13/382,847; filed 25.06.2010; published 13.01.2011. – Режим доступа: <https://patentimages.storage.googleapis.com/8a/e4/2e/fc19c14ffdbf26/US8664428.pdf>. – 1.10.2019.
4. **Liu, C.** A simple and efficient protocol for a palladium-catalyzed ligand-free Suzuki reaction at room temperature in aqueous DMF / C. Liu, Q. Ni, F. Bao, J. Qiu // *Green Chemistry*. – 2011. – V. 13. – I. 5. – P. 1260-1266.
5. **Alimardanov, A.** Use of «homeopathic» ligand-free palladium as catalyst for aryl-aryl coupling reactions / A. Alimardanov, L. Schmieder-van de Vondervoort, A.H.M. de Vries, J.G. de Vries // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2004. – V. 346. – I. 13-15. – P. 1812-1817.
6. **Shi, Y.** $PdCl_2$ -catalyzed cross-coupling reaction of arylacetylene iodides with arylboronic acids to diarylacetylenes / Y. Shi, X. Li, J. Liu, W. Jiang, L. Sun // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – V. 51. – I. 28. – P. 3626-3628.
7. **Zarei, A.** Suzuki-Miyaura cross-coupling of aryl diazonium silica sulfates under mild and heterogeneous conditions / A. Zarei, L. Khazdooz, A.R. Hajipour, et al. // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – V. 53. – I. 4. – P. 406-408.
8. **Liu, C.** In situ-generated nano-palladium-catalyzed ligand-free Suzuki-Miyaura reaction of potassium aryltrifluoroborates at room temperature / C. Liu, X. Li, Z. Gao, X. Wang, Z. Jin // *Tetrahedron*. – 2015. – V. 71. – I. 23. – P. 3954-3959.
9. **Mahanta, A.** An improved Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction with the aid of in-situ generated Pd NPs: evidence for enhancing effect with biphasic system / A. Mahanta, M. Mondal, A.J. Thakur, U. Bora // *Tetrahedron Letters*. – 2016. – V. 57. – I. 29. – P. 3091-3095.
10. **Zhou, Q.** In situ generation of palladium nanoparticles: ligand-free palladium catalyzed pivalic acid assisted carbonylative Suzuki reactions at ambient conditions / Q. Zhou, S. Wei, W. Han // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – V. 79. – I. 3. – P. 1454-1460.
11. **Saha, D.** Aerobic ligand-free Suzuki coupling catalyzed by in situ-generated palladium nanoparticles in water / D. Saha, K. Chattopadhyay, B.C. Ranu // *Tetrahedron Letters*. – 2009. V. 50. – I. 9. – P. 1003-1006.
12. **Sołoducho, J.** Recent advances of modern protocol for C–C bonds – the Suzuki cross-coupling / J. Sołoducho, K. Olech, A. Świst, D. Zając, J. Cabaj // *Advances in Chemical Engineering and Science*. – 2013. – V. 3. – № 3. – P. 19-32.
13. **Eremin, D.B.** Understanding active species in catalytic transformations: from molecular catalysis to nanoparticles, leaching, «cocktails» of catalysts and dynamic systems / D.B. Eremin, V.P. Ananikov // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – V. 346. – P. 2-19.
14. **Soomro, S.S.** Palladium leaching dependent on reaction parameters in Suzuki-Miyaura coupling reactions catalyzed by palladium supported on alumina under mild reaction conditions / S.S. Soomro, F.L. Ansari, K. Chatziapostolou, K. Köhler // *Journal of Catalysis*. – 2010. – V. 273. – I. 2. – P. 138-146.
15. **Nemygina, N.** Catalysts of Suzuki cross-coupling based on functionalized hyper-cross-linked polystyrene: influence of precursor nature / N. Nemygina, L. Nikoshvili, A. Bykov, et al. // *Organic Process Research & Development*. – 2016. – V. 20. – I. 8. – P. 1453-1460.
16. **Lennox, A.J.J.** Selection of boron reagents for Suzuki-Miyaura coupling / A.J.J. Lennox, G.C. Lloyd-Jones // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43. – I. 1. – P. 412-443.

17. **Jutand, A.** Transition metal-catalyzed carbon–carbon cross-coupling / A. Jutand, G. Lefèvre. In book: *Arene Chemistry: Reaction Mechanisms and Methods for Aromatic Compounds*; ed. by: J. Mortier. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015. – Chapter 19. – P. 513-545.

References:

1. **Jung, J.-Y.** Highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki reaction of heteroaryl chlorides / J.-Y. Jung, A. Taher, S. Hossain, M.-J. Jin // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2010. – V. 31. – № 10. – P. 3010-3012.
2. **Pan, C.** Palladium catalyzed ligand-free Suzuki cross-coupling reaction / C. Pan, M. Liu, L. Zhang, et al. // *Catalysis Communications*. – 2008. – V. 9. – I. 4. – P. 508-510.
3. **United State Patent 20120116118, International Class: C07C 67/343.** Method for producing (2,4-dimethylbiphenyl-3-yl)acetic acids, the esters thereof and intermediate compounds / R. Fischer, T. Himmler, W. Joerges, et al.; Bayer CropScience AG. – Appl. No.: 13/382,847; filed 25.06.2010; published 13.01.2011. – Режим доступа: <https://patentimages.storage.googleapis.com/8a/e4/2e/fc19c14ffdbf26/US8664428.pdf>. 1.10.2019.
4. **Liu, C.** A simple and efficient protocol for a palladium-catalyzed ligand-free Suzuki reaction at room temperature in aqueous DMF / C. Liu, Q. Ni, F. Bao, J. Qiu // *Green Chemistry*. – 2011. – V. 13. – I. 5. – P. 1260-1266.
5. **Alimardanov, A.** Use of «homeopathic» ligand-free palladium as catalyst for aryl-aryl coupling reactions / A. Alimardanov, L. Schmieler-van de Vondervoort, A.H.M. de Vries, J.G. de Vries // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2004. – V. 346. – I. 13-15. – P. 1812-1817.
6. **Shi, Y.** $PdCl_2$ -catalyzed cross-coupling reaction of arylacetylene iodides with arylboronic acids to diarylacetylenes / Y. Shi, X. Li, J. Liu, W. Jiang, L. Sun // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – V. 51. – I. 28. – P. 3626-3628.
7. **Zarei, A.** Suzuki-Miyaura cross-coupling of aryl diazonium silica sulfates under mild and heterogeneous conditions / A. Zarei, L. Khazdooz, A.R. Hajipour, et al. // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – V. 53. – I. 4. – P. 406-408.
8. **Liu, C.** In situ-generated nano-palladium-catalyzed ligand-free Suzuki-Miyaura reaction of potassium aryltrifluoroborates at room temperature / C. Liu, X. Li, Z. Gao, X. Wang, Z. Jin // *Tetrahedron*. – 2015. – V. 71. – I. 23. – P. 3954-3959.
9. **Mahanta, A.** An improved Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction with the aid of in-situ generated Pd NPs: evidence for enhancing effect with biphasic system / A. Mahanta, M. Mondal, A.J. Thakur, U. Bora // *Tetrahedron Letters*. – 2016. – V. 57. – I. 29. – P. 3091-3095.
10. **Zhou, Q.** In situ generation of palladium nanoparticles: ligand-free palladium catalyzed pivalic acid assisted carbonylative Suzuki reactions at ambient conditions / Q. Zhou, S. Wei, W. Han // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – V. 79. – I. 3. – P. 1454-1460.
11. **Saha, D.** Aerobic ligand-free Suzuki coupling catalyzed by in situ-generated palladium nanoparticles in water / D. Saha, K. Chattopadhyay, B.C. Ranu // *Tetrahedron Letters*. – 2009. V. 50. – I. 9. – P. 1003-1006.
12. **Sołoducho, J.** Recent advances of modern protocol for C–C bonds – the Suzuki cross-coupling / J. Sołoducho, K. Olech, A. Świst, D. Zając, J. Cabaj // *Advances in Chemical Engineering and Science*. – 2013. – V. 3. – № 3. – P. 19-32.
13. **Eremin, D.B.** Understanding active species in catalytic transformations: from molecular

- catalysis to nanoparticles, leaching, «cocktails» of catalysts and dynamic systems / D.B. Eremin, V.P. Ananikov // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – V. 346. – P. 2-19.
14. **Soomro, S.S.** Palladium leaching dependent on reaction parameters in Suzuki-Miyaura coupling reactions catalyzed by palladium supported on alumina under mild reaction conditions / S.S. Soomro, F.L. Ansari, K. Chatziapostolou, K. Köhler // *Journal of Catalysis*. – 2010. – V. 273. – I. 2. – P. 138-146.
15. **Nemygina, N.** Catalysts of Suzuki cross-coupling based on functionalized hyper-cross-linked polystyrene: influence of precursor nature / N. Nemygina, L. Nikoshvili, A. Bykov, et al. // *Organic Process Research & Development*. – 2016. – V. 20. – I. 8. – P. 1453-1460.
16. **Lennox, A.J.J.** Selection of boron reagents for Suzuki-Miyaura coupling / A.J.J. Lennox, G.C. Lloyd-Jones // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43. – I. 1. – P. 412-443.
17. **Jutand, A.** Transition metal-catalyzed carbon-carbon cross-coupling / A. Jutand, G. Lefèvre. In book: *Arene Chemistry: Reaction Mechanisms and Methods for Aromatic Compounds*; ed. by: J. Mortier. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015. – Chapter 19. – P. 513-545.

Original paper

**PALLADIUM NANOPARTICLES STABILIZED IN AROMATIC POLYMERIC
ENVIRONMENT – HIGHLY ACTIVE LIGANDLESS CATALYSTS OF
SUZUKI CROSS-COUPLING**

E.S. Bakhvalova¹, L.Zh. Nikoshvili², V.G. Matveeva², L. Kiwi-Minsker¹

¹*Tver State University, Tver, Russia*

²*Tver State Technical University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.065

Abstract: This work is devoted to the study of influence of the type of polymeric matrix of hyper-crosslinked polystyrene on the formation of catalytically active palladium nanoparticles using palladium acetate as a precursor. It was shown that the use of nonfunctionalized hyper-crosslinked polystyrene as a support allows formation of palladium nanoparticles of larger diameter (4–10 nm) than in the case of the polymer functionalized with amino groups. However, this catalyst exhibits higher activity in the Suzuki cross-coupling reaction between 4-bromoanisole and phenylboronic acid. For the most active catalyst, the influence of the reaction temperature, solvent composition and the nature of base were studied. Moreover, the study of the influence of the aryl halide nature revealed that the use of competing substrates allows achieving 100% conversion for 4 minutes of 4-iodoanisole in the presence of 4-bromoanisole.

Keywords: *Suzuki cross-coupling, palladium, catalyst, nanoparticles, hyper-crosslinked polystyrene.*

Бахвалова Елена Сергеевна – аспирант, НОЦ «Региональный технологический центр», ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Никошвили Линда Жановна – к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Матвеева Валентина Геннадьевна – д.х.н., профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Kiwi-Minsker Liubov (Киви Любовь Львовна) – д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Elena S. Bakhvalova – postgraduate student, Regional Technological Centre, Tver State University

Linda Zh. Nikoshvili – Ph. D., Docent of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University

Valentina G. Matveeva – Dr. Sc., Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University

Kiwi-Minsker Liubov – Dr. Sc., Professor, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 02.09.2019; после рецензирования/reviced: 12.10.2019; принята/accepted 04.11.2019.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ, НАНОСИСТЕМ И
НАНОМАТЕРИАЛОВ

<i>Алемасова Н.В., Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н., Прокофьева Л.А.</i> Ограничения при титриметрическом определении групп кислотного характера в оксиде графита <i>Alemasova N.V., Savoskin M.V., Vdovichenko A.N., Prokofieva L.A.</i> Limitations in titrimetric determination of acid groups in graphite oxide	6
<i>Арефьева Л.П., Шебзухова И.Г., Сахно Т.А., Шахова Л.С.</i> Применение атомно-силовой микроскопии для исследования анизотропии межфазной энергии на границе металл-ориентированная подложка <i>Arefeva L.P., Shebzukhova I.G., Sakhno T.A., Shakova L.S.</i> Application of atomic-force microscopy for investigation of anisotropy of interphacial energy on the boundary of the metal-oriented substrate	16
<i>Аиухотов О.Г., Аиухотова И.Б., Алероев М.А., Крымиокалова Д.А.</i> Электронно-стимулированная адсорбция кислорода на поверхности металлов и полупроводников <i>Ashkhotov O.G., Ashkhotova I.B., Aleroev M.A., Krimshokalova D.A.</i> Electron-stimulated oxygen adsorption on the surface of metals and semiconductors	26
<i>Багрышева И.С., Большакова Н.Н., Иванова А.И., Румянцев В.С., Семенова Е.М.</i> Процессы переключения дейтерированных кристаллов триглицинсульфата <i>Bagrysheva I.S., Bolshakova N.N., Ivanova A.I., Romyancev V.S., Semenova E.M.</i> Deuterated triglicine sulfate crystals switching processes	40
<i>Баззал Х., Воронай Е.С., Зажогин А.П., Патапович М.П.</i> Спектральные исследования влияния расфокусировки на процессы образования AlO и AlN в плазме при воздействии лазерных импульсов на алюминиевый сплав Д16Т в атмосфере воздуха <i>Bazzal K., Voropay E.S., Zajogin A.P., Patapovich M.P.</i> Spectral studies of the defocusing effect on the AlO and AlN formation processes when D16T aluminum alloy is subjected to double laser pulses in air	48
<i>Баззал Х., Воронай Е.С., Зажогин А.П., Патапович М.П.</i> Исследование влияния формы канала на процессы образования нанокластеров AlN и AlO в плазме при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в воздушной атмосфере <i>Bazzal K., Voropay E.S., Zajogin A.P., Patapovich M.P.</i> Investigation of the channel-form effect on the formation processes of AlN and AlO nanoclusters in plasma when aluminum target is subjected to series of double laser pulses in air	57
<i>Бахвалова Е.С., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г., Kiwi-Minsker L.</i> Стабилизированные в ароматическом полимерном окружении наночастицы палладия – высокоактивные безлигандные катализаторы кросс-сочетания Сузуки <i>Bakhvalova E.S., Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Kiwi-Minsker L.</i> Palladium nanoparticles stabilized in aromatic polymeric environment – highly active ligandless catalysts of Suzuki cross-coupling	65
<i>Белякова Р.М., Пивень В.А., Сидоров Н.И., Полухин В.А.</i> Влияние гидридов $Ti-H$ на межатомные взаимодействия и характеристики легированных Ti мембранных сплавов на основе $V-Ni$ <i>Belyakova R.M., Piven V.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A.</i> Influence of $Ti-H$ hydrides on interatomic interactions and on characteristics of Ti alloying membrane alloys based on $V-Ni$	74
<i>Бернацкий Д.П., Павлов В.Г.</i> Полевая электронная эмиссия с наноструктурированной поверхности науглероженного иридия <i>Bernatskii D.P., Pavlov V.G.</i> Field electron emission from nanostructured surface of carbonized iridium	86
<i>Бернацкий Д.П., Павлов В.Г.</i> Полевая десорбция цезия для визуализации графитовых наноструктур на поверхности рениевого полевого эмиттера <i>Bernatskii D.P., Pavlov V.G.</i> Cesium field desorption for visualization of graphite nanostructures on the surface of a rhenium field emitter	91