

УДК 541.1

УСТОЙЧИВОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/C В РАСТВОРИТЕЛЯХ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

© 2023 г. А. С. Галушко^{1,*}, В. В. Ильюшенкова¹, Ю. В. Бурыкина¹,
Р. Р. Шайдуллин¹, Е. О. Пенцак¹

Представлено академиком РАН В.П. Ананиковым 06.11.2022 г.

Поступило 07.11.2022 г.

После доработки 30.12.2022 г.

Принято к публикации 10.01.2023 г.

В данной работе рассмотрено влияние углеродных носителей и способов получения катализаторов Pd/C на способность палладий-содержащих частиц переходить в раствор при взаимодействии катализатора с растворителем. Вымывание частиц палладия с поверхности подложки в чистые растворители изучали с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения. Показано, что тип образующихся в растворе частиц вымытого палладия зависит не только от растворителя, но и от способа нанесения палладия на носитель и от природы последнего. Обнаружено, что использование фосфор-допированного углерода (PC) в роли носителя также приводит к вымыванию палладия в раствор. Кроме того, каталитическая активность катализаторов, нанесенных на графит и PC, одинаково снижалась как в реакции Сузуки–Мияуры, так и в реакции Мизороки–Хека.

Ключевые слова: нанесенные катализаторы, фосфор-допированный углерод, палладий, реакция кросс-сочетания, растворители

DOI: 10.31857/S2686953522600726, **EDN:** QMNXJS

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных типов гетерогенных катализаторов являются металлические наночастицы, нанесенные на поверхность инертного носителя [1, 2]. С точки зрения синтетического применения наибольшее распространение получили катализаторы на основе наночастиц палладия на поверхности углерода (Pd/C). Палладий является металлом, широко применяемым в катализе, поскольку он активен в таких превращениях, как реакции образования связи C–C [3, 4], C–N [5], C–S [6], трансферное гидрирование [7], гидрирование молекулярным водородом [8]; также соединения Pd способны выступать в роли фотокатализаторов [9]. Однако, несмотря на высокую каталитическую активность и востребованность, палладий относится к тяжелым металлам, способным оказывать негативное воздействие на живые организмы [10]. Поэтому дополнительным преимуществом является использование гетерогенных катализаторов, где палладий зафиксирован на носителе. Это позволяет избежать высоких концентраций металла в реакционной системе. С

другой стороны, реакционная среда влияет на нанесенный палладий, приводя к образованию интермедиатов, способных переходить в раствор. Такое явление достаточно хорошо описано в литературе и обозначается термином “вымывание” [11, 12]. Преимущественно в литературе вымывание рассматривается в негативном ключе, так как за счет него происходят и деградация катализатора, и загрязнение реакционной системы тяжелыми металлами [13]. Также важно отметить, что основной, но не единственный, вклад в вымывание вносят реагенты реакционной системы и добавки [14–17].

В последние годы особый интерес вызывают углеродные материалы, допированные гетероатомами, в частности, фосфором [18, 19]. Можно предположить, что атомы фосфора будут стабилизировать палладий, предотвращая переход металла в раствор [19]. Тем не менее влияние типа углеродного носителя на вымывание палладия в раствор во многих исследованиях опускается.

В этой работе мы исследовали влияние подложек палладия, таких как графит и фосфор-допированный углерод (PC), а также способ их нанесения, на формирование растворенных металлических частиц при нагревании в чистых растворителях и в реакциях Сузуки–Мияуры и Мизороки–Хека. Как правило, в контексте вы-

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: galushkoas@ioc.ac.ru

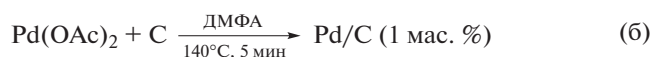
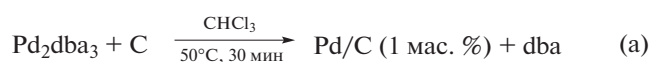


Схема 1. Получение катализатора Pd/C из соединения Pd(0) (а) и соединения Pd(II) (б).

мывания растворителем исследуется общее количество палладия, перешедшего с носителя в раствор [20], где вымытый палладий ответственен за основную каталитическую активность [21]. Количество неактивного палладия даже оценивается до 70% от общего содержания [22]. Однако качественные исследования комплексов палладия, вымываемых растворителем, до сих пор являются редкостью из-за сложности их обнаружения и изучения. Детальное исследование способности растворителя переводить палладий в раствор поможет в разработке высокоактивных катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция Мизороки—Хека. В вials с магнитной мешалкой помещали 1-бром-4-нитробензол (202 мг, 1 ммоль), стирол (115 мкл, 1 ммоль), триэтиламин (140 мкл, 1 ммоль), 10.6 мг 1 мас. % Pd/C (0.1 мол. % Pd) и 4 мл диметилформамида (ДМФА). Реакционную смесь перемешивали при 140°C, конверсию рассчитывали на основании данных ^1H ЯМР в ДМСО- d_6 (300.13 МГц, Bruker AVANCE II 300).

Реакция Сузуки—Мияуры. В вials с магнитной мешалкой помещали 1-бром-4-нитробензол (202 мг, 1 ммоль), фенолбороновую кислоту (122 мг, 1 ммоль), карбонат калия (166 мг, 1.2 ммоль), 10.6 мг 1 мас. % Pd/C (0.1 мол. % Pd) и 4 мл смеси этанол/вода (соотношение 4 : 1). Реакционную смесь перемешивали при 70°C, конверсию рассчитывали с помощью ^1H ЯМР в ДМСО- d_6 (300.13 МГц, Bruker AVANCE II 300).

ИЭР-МС анализ. Масс-спектры высокого разрешения получены методом ИЭР-МС (масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением) на приборе Bruker maXis Q-TOF. Измерения проводили в режиме регистрации как положительных, так и отрицательных ионов (напряжение на капилляре 4500 В). Диапазон сканирования масс m/z 50–1500 Да, калибровка внешняя. Для анализируемого раствора использовали прямой ввод из шприца со скоростью 3 мкл мин $^{-1}$. В качестве газа-распылителя (1.2 бар) и в качестве газа-носителя использовали азот (4.0 л мин $^{-1}$, 200°C). Полученные данные обрабатывали с помощью программного пакета Bruker Data Analysis 4.0.

Исследование процесса вымывания методом ИЭР-МС. Катализатор (10.6 мг) и соответствующий растворитель (2 мл) помещали в вials объемом 5 мл. Смесь перемешивали при 60°C на термостатической мешалке bioSan TS-100 в течение 60 мин; отбирали аликвоту (100 мкл), центрифугировали и вводили в источник ионизации, регистрировали масс-спектры в положительном и отрицательном режимах.

Приготовление РС. Фосфор-допированный углеродный материал получен по методике [23]. В кварцевый стакан с порошковым графитом помещали стакан меньшего размера, куда добавляли 100 мг 1,2,3,4,5-пентафенилфосфолоксида и закрывали сверху кварцевой крышкой. После чего полученную систему помещали в микроволновую печь мощностью 800 Вт на 5 мин. Карбонизованный материал промывали водой и высушивали.

Приготовление катализаторов. Все катализаторы Pd/C (C — графит или РС) получены с массовой долей палладия 1%. Графит особой чистоты (ГОСТ 23463-79) приобретен в фирме Graphit-Service, размер частиц 90–140 мкм

(А) Получение катализатора из Pd₂dba₃. К 5 мл раствора комплекса трис(дипалладиенацетон)дипалладия (0) (Pd₂dba₃) в хлороформе (концентрация 1 мг мл $^{-1}$) добавляли 100 мг углеродного материала. Смесь грели в течение 30 мин при 50°C (схема 1, уравнение (а)), после чего осадок отфильтровывали и тщательно промывали хлороформом и ацетоном для удаления образовавшегося dba [24].

(Б) Получение катализатора из Pd(OAc)₂. К 5 мл раствора Pd(OAc)₂ (концентрация 0.43 мг мл $^{-1}$) в ДМФА добавляли 100 мг углеродного материала. Смесь грели в течение 5 мин при 140°C, после чего осадок отфильтровывали и промывали ацетоном (схема 1, уравнение (б)). В данной системе в роли восстановителя Pd(II) выступает ДМФА [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы было проведено сравнение характеристик катализаторов, полученных из разных прекурсоров палладия и нанесенных на два типа носителей. В качестве носителей наночастиц палладия были выбраны графит и РС. Преимуществом метода получения катализатора из Pd₂dba₃ (метод (А)) является использование предшественника, в котором металл находится в форме Pd(0), что упрощает формирование наночастиц палладия. При этом процедура нанесения палладия отличается простотой и занимает всего 30 мин. Повышение температуры с 50 до 80°C сокращает время осаждения палладия из Pd₂dba₃ до 5 мин [24]. Во втором методе (Б) в качестве предшественника частиц Pd использовали ацетат палладия. Наночастицы палладия готовили из

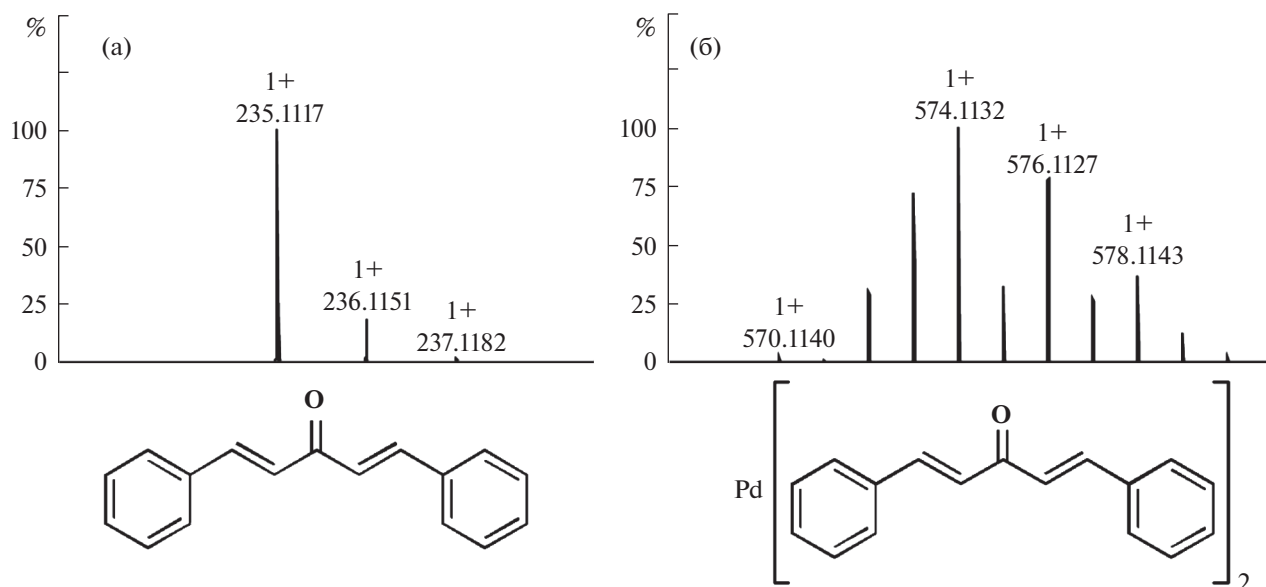


Рис. 1. Расчетное изотопное распределение дибензилиденацетона (а) и его комплекса с палладием (б).

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в соответствии с разработанной ранее методикой и осаждали на графит [26]. Стоит отметить, что ранее взаимодействие палладиевых частиц, наносимых на подложки данного типа, было детально изучено в серии работ [27, 28].

Вымывание металла с поверхности подложки сравнивали в растворителях, наиболее распространенных в органическом синтезе (ДМФА, толуол, тетрагидрофуран (ТГФ), этанол/вода). Как известно, реакционная система является сложной смесью реагентов и растворителя. Однако то, что количество растворителя на порядки превосходит количество реагентов, как правило, редко принимается во внимание при анализе химических процессов в реакционной системе. Для изучения вымывания металла навеску катализатора помещали в соответствующий растворитель и нагревали в течение 1 ч при 60°C , после чего регистрировали спектры ИЭР-МС как в положительном, так и в отрицательном режимах. Наблюдение комплексов Pd в растворе с помощью ИЭР-МС показало, что даже чистый растворитель без добавления реагентов способствует вымыванию металла с образованием палладий-содержащих частиц. Важно отметить, что для подтверждения наличия палладия в ионе, зарегистрированном методом ИЭР-МС, не обязательно проводить полную расшифровку брутто-формулы соединения по массе. Палладий имеет 6 стабильных изотопов, соотношение масс которых постоянное. При этом на масс-спектре палладий-содержащие ионы формируют специфичное распределение. В качестве примера показан расчетный масс-спектр дибензилиденацетона (рис. 1а), а также расчетный масс-спектр его комплекса с паллади-

ем (рис. 1б). Такой подход позволяет оценить число палладий-содержащих ионов в системе, не прибегая к детальной расшифровке сигналов. В результате при помощи метода ИЭР-МС мы выявили качественные различия в разнообразии палладий-содержащих частиц, образующихся в случае применения разных растворителей и носителей в катализаторах Pd/C.

Наибольшее разнообразие палладий-содержащих частиц наблюдалось в случае использования Pd_2dba_3 в качестве прекурсора катализатора (табл. 1). Растворитель также влиял на состав вымываемых ионов. Так, в ДМФА вымывались анионные частицы, тогда как в толуоле и ТГФ — катионные. В смеси этанол/вода палладиевых ионов не обнаружено. Катализатор, приготовленный из ацетата палладия, давал меньшее разнообразие вымываемых растворителем частиц. В этом случае обнаружено только несколько анионных комплексов в ДМФА, тогда как другие растворители не продемонстрировали способность вымывать палладиевые ионы.

Дальнейшее исследование было направлено на изучение РС-подложки, обладающей более высокой способностью связывать палладий, по сравнению с графитом [29], но имеющей соизмеримую с ним удельную площадь поверхности — $4 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [23, 24], что позволяет нивелировать размерный эффект. Катализатор, полученный из Pd_2dba_3 и РС также был исследован на предмет вымывания палладиевых частиц вышеуказанными растворителями. Оказалось, что тип вымываемых ионов менялся при использовании другого углеродного носителя. Картина образования пал-

Таблица 1. Перечень палладий-содержащих ионов, найденных методом ИЭР-МС при взаимодействии катализатора Pd/C с чистым растворителем при 60°C в течение 1 ч (полужирным шрифтом выделены массы одинаковых ионов, найденных в разных системах Pd/C)

Pd/C	ДМФА		Толуол		ТГФ		EtOH/H ₂ O (4 : 1)	
	Катионы (<i>m/z</i>)	Анионы (<i>m/z</i>)	Катионы (<i>m/z</i>)	Анионы (<i>m/z</i>)	Катионы (<i>m/z</i>)	Анионы (<i>m/z</i>)	Катионы (<i>m/z</i>)	Анионы (<i>m/z</i>)
Pd/графит (из Pd ₂ dba ₃)	н/д ^a	133.9079 157.9110 166.8758 177.8403 194.8782 203.8433 214.8687 223.8333 285.9335 417.9715 437.9586 444.9789	407.0442 438.2436 442.0720 484.2848 496.2517	н/д	328.1112 399.2115 440.2381	н/д	н/д	н/д
Pd/графит (из Pd(OAc) ₂)	н/д	133.8996 157.9040 201.8952	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
Pd/PC (из Pd ₂ dba ₃)	н/д	203.8439 223.8345 327.8452	н/д	н/д	н/д	214.8071 372.7854	н/д	н/д

^aПалладий-содержащие ионы не обнаружены.

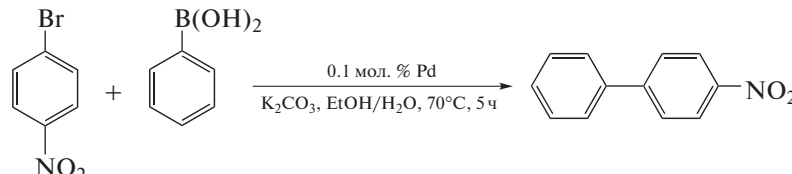
ладиевых частиц в целом была похожа на наблюдаемую при использовании катализатора Pd/графит. Но в случае катализатора Pd/PC в ТГФ палладий-содержащие ионы были зарегистрированы только в отрицательном режиме, тогда как для Pd/графит в этом растворителе наблюдались только положительно-заряженные ионы, содержащие палладий. Хорошо известно, что корреляция между активностью каталитической системы и количеством используемого палладия отсутствует [30, 31], поскольку разные типы Pd-содержащих частиц имеют разную активность. Поэтому качественный анализ на палладий-содержащие ионы, который был проведен в данной работе, представляет огромную важность. В то же время расшифровка брутто-формулы по масс-спектру — это отдельная задача очень высокого уровня сложности. В дальнейших исследованиях для расшифровки масс-спектра планируется использовать специально обученные нейронные сети [32], что позволит идентифицировать все сигналы, в том числе полученные в представленной работе.

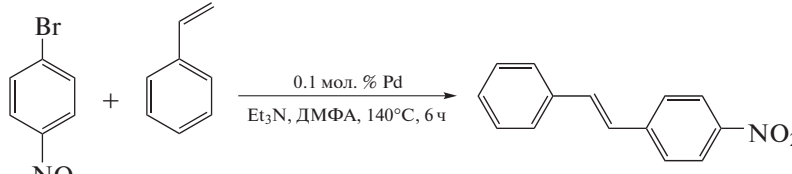
Заключительным этапом исследования стала проверка активности катализаторов, полученных

из Pd₂dba₃, и сравнение каталитической активности нанесенных палладиевых катализаторов на основе графита и PC. Для сравнения выбраны реакции Сузуки—Мияуры и Мизороки—Хека, протекающие в смеси этанол/вода и ДМФА соответственно. Модельные реакции выбраны исходя из способности растворителя в одном случае активно вызывать вымывание (ДМФА), а в другом — не способствовать вымыванию палладия (этанол/вода, 4 : 1), что было показано на предыдущем этапе исследования. Катализаторы были протестированы в нескольких циклах, и оказалось, что каталитическая активность при повторном использовании снижалась примерно одинаково в каждой реакции и не зависела от типа подложки.

Известно, что изменение полной энергии связывания атома Pd для графита и фосфор-допированного углерода варьируется в диапазоне от –39 до –64 ккал моль^{–1} соответственно и от –54 до –86 ккал моль^{–1} для кластера Pd₄ [29]. Однако в ряде исследований отмечается способность фосфор-допированного углерода быстро окисляться кислородом воздуха [33, 34]. В таком случае энергия связывания с окисленным фосфором в PC для атома Pd и

Таблица 2. Сравнение активности палладиевых катализаторов на графите и РС-подложках в реакции Сузуки–Мияуры и Мизороки–Хека. Конверсии ArBr в продукт определены с помощью ^1H ЯМР спектроскопии

			
Катализатор	Активность, %		
	Цикл 1	Цикл 2	Цикл 3
Pd/PC	100	83	48
Pd/графит	100	79	51

			
	Активность, %		
	Цикл 1	Цикл 2	Цикл 3
Pd/PC	96	13	3
Pd/графит	98	10	1

кластера Pd_4 будет -52 и -80 ккал моль $^{-1}$ соответственно [29], что тем не менее прочнее энергии связывания с графитом. На основании проведенной работы можно заключить, что причина одинаковой скорости дезактивации катализатора на графите и РС требует дополнительного подробного исследования и не может быть объяснена просто в рамках энергий взаимодействия металла с подложкой. Приведенные выше значения энергий были получены методом DFT, который не учитывал явное влияние растворителя, а также всех реагентов системы, что связано с высокими требованиями к необходимому вычислительным мощностям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексы палладия могут быстро образовываться в растворе после взаимодействия катализаторов Pd/C даже с чистым растворителем (ДМФА, толуол, ТГФ) при нагреве до 60°C . Неожиданным открытием стало то, что разнообразие и природа палладий-содержащих частиц могут определяться типом углеродного носителя и даже предшественником палладия, применяемым при приготовлении катализатора. Фосфордопированный углеродный носитель, вопреки ожиданиям, обеспечивал относительно слабое связывание палладия. Вероятно, одной из при-

чин этого является способность фосфора быстро окисляться, в результате чего теряется способность координировать атомы палладия на фосфоре. Таким образом, природа углеродного носителя и способ приготовления катализатора влияют не только на морфологию катализатора, размер и распределение металлических частиц, как показано в предыдущих исследованиях. Природа носителя и способ приготовления катализатора могут определять важные различия в химическом составе каталитически активных частиц, формирующихся в растворе в результате вымывания. Интересным результатом является одинаковая потеря активности катализаторов как на графите, так и на РС при их повторном использовании в реакциях Сузуки–Мияуры и Мизороки–Хека, несмотря на различия вымываемых растворителем палладиевых частиц. Какую именно роль выполняют вымываемые растворителем с катализатора палладий-содержащие частицы и каков их вклад в катализ, еще предстоит выяснить.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа проведена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20124).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu L., Corma A. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 10. P. 4981–5079.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>
2. Yakovlev V.A., Khromova S.A., Bukhtiyarov V.I. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. P. 911–925.
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004182>
3. Yin L., Liebscher J. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 1. P. 133–173.
<https://doi.org/10.1021/cr0505674>
4. Heck R.F., Nolley J.P. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. № 14. P. 2320–2322.
<https://doi.org/10.1021/jo00979a024>
5. Bariwal J., Van der Eycken E. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 24. P. 9283–9303.
<https://doi.org/10.1039/c3cs60228a>
6. Beletskaya I.P., Ananikov V.P. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 21. P. 16110–16293.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00836>
7. Yakukhnov S.A., Ananikov V.P. // Adv. Synth. Catal. 2019. V. 361. № 20. P. 4781–4789.
<https://doi.org/10.1002/adsc.201900686>
8. Chen Q.-A., Ye Z.-S., Duan Y., Zhou Y.G. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 2. P. 497–511.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35333D>
9. Cheung K.P.S., Sarkar S., Gevorgyan V. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 2. P. 1543–1625.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00403>
10. Egorova K.S., Ananikov V.P. // Organometallics. 2017. V. 36. № 21. P. 4071–4090.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00605>
11. Eremin D.B., Ananikov V.P. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 2–19.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.021>
12. Gruber-Woelfler H., Radaschitz P.F., Feenstra P.W., Haas W., Khinast J.G. // J. Catal. 2012. V. 286. № 9. P. 30–40.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.013>
13. Chen J.-S., Vasiliev A.N., Panarello A.P., Khinast J.G. // Appl. Catal., A. 2007. V. 325. № 1. P. 76–86.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.010>
14. Шмидт А.Ф., Маметова Л.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 3. С. 431–433.
15. Köhler K., Kleist W., Prockl S.S. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 6. P. 1876–1883.
<https://doi.org/10.1021/ic061907m>
16. Gnad C., Abram A., Urstöger A., Weigl F., Schuster M., Köhler K. // ACS Catal. 2020. V. 10. № 11. P. 6030–6041.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01166>
17. Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 4. P. 2249–2295.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00443>
18. Alberio J., Vidal A., Migani A., Concepción P., Blancafort L., García H. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. № 1. P. 838–846.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04462>
19. Feng L., Qin Z., Huang Y., Peng K., Wang F., Yan Y., Chen Y. // Sci. Total Environ. 2020. V. 698. P. 134239.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134239>
20. Soomro S.S., Ansari F.L., Chatzapiostolou K., Köhler K. // J. Catal. 2010. V. 273. № 2. P. 138–146.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.007>
21. Gaikwad A.V., Holuigue A., Thathagar M.B., ten Elshof J.E., Rothenberg G. // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. № 24. P. 6908–6913.
<https://doi.org/10.1002/chem.200700105>
22. Шмидт А.Ф., Аль-Халайка А., Смирнов В.В., Курохтина А.А. // Кинетика и Катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 669–674.
<https://doi.org/10.1134/S0023158408050078>
23. Galushko A.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P. // Langmuir. 2018. V. 34. № 51. P. 15739–15748.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03417>
24. Yakukhnov S.A., Pentsak E.O., Galkin K.I., Mironenko R.M., Drozdov V.A., Likholobov V.A., Ananikov V.P. // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 8. P. 1869–1873.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201700738>
25. Sherwood J., Clark J.H., Fairlamb I.J.S., Slattery J.M. // Green Chem. 2019. V. 21. № 9. P. 2164–2213.
<https://doi.org/10.1039/C9GC00617F>
26. Denisova E.A., Eremin D.B., Gordeev E.G., Tsedilin A.M., Ananikov V.P. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 12218–12227.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01630>
27. Pentsak E.O., Kashin A.S., Polynski M.V., Kvashnina K.O., Glatzel P., Ananikov V.P. // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 3302–3313.
<https://doi.org/10.1039/C5SC00802>
28. Boyko D.A., Pentsak E.O., Cherepanova V.A., Ananikov V.P. // Sci. Data. 2020. V. 7. P. 101.
<https://doi.org/10.1038/s41597-020-0439-1>
29. Pentsak E.O., Galushko A.S., Cherepanova V.A., Ananikov V.P. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 10. P. 2599.
<https://doi.org/10.3390/nano11102599>
30. Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V.P. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 13. P. 6071–6079.
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283>
31. Arvela R.K., Leadbeater N.E., Collins M.J. // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 9349–9355.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.07.063>
32. Boiko D.A., Kozlov K.S., Burykina J.V., Ilyushenkova V.V., Ananikov V.P. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 32. P. 14590–14606.
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631>
33. Okotrub A.V., Kanygin M.A., Koroteev V.O., Stolyarova S.G., Gorodetskiy D.V., Fedoseeva Yu.V., Asanov I.P., Bulusheva L.G., Vyalikh A. // Synth. Met. 2019. V. 248. P. 53–58.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.01.005>
34. Krstić V., Ewels C.P., Wågberg T., Ferreira M.S., Janssens A.M., Stéphane O., Glerup M. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 9. P. 5081–5086.
<https://doi.org/10.1021/nn1009038>

STABILITY OF Pd/C CATALYSTS IN SOLVENTS FOR ORGANIC SYNTHESIS

A. S. Galushko^{a,#}, V. V. Ilyushenkova^a, Yu. V. Burykina^a, R. R. Shaidullin^a, and E. O. Pentsak^a

^a*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: galushkoas@ioc.ac.ru*

Represented by Academician of the RAS V.P. Ananikov

In this work, we consider the effect of carbon supports and methods of preparing Pd/C catalysts on the ability of palladium-containing particles to leach out into solution during the interaction of a catalyst with a solvent. The leaching of palladium particles from the substrate surface into pure solvents was studied by high resolution mass spectrometry. It is shown that the type of leached palladium particles formed in the solution depend not only on the solvent, but also on the method of catalyst preparation and on the nature of the support. It has been found that the use of phosphorus-doped carbon (PC) as a support also results in palladium being leached into solution. In addition, the catalytic activity of the catalysts supported on graphite and PC equally decreased both in the Suzuki–Miyaura reaction and in the Mizoroki–Heck reaction.

Keywords: supported catalysts, phosphorus-doped carbon, palladium, cross-coupling reactions, solvents, leaching