
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-328-340>

УДК 544.431:544.476



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Анализ фазовых траекторий реакций в исследованиях
эволюции функционирования каталитических систем**

А.Ф. Шмидт[✉], А.А. Курохтина, Е.В. Ларина, Н.А. Лагода

Иркутский государственный университет, химический факультет, Иркутск,
664033 Россия

[✉]Автор для переписки, e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Аннотация

Цели. Определение деталей механизмов функционирования каталитических систем с помощью кинетического метода, не требующего дифференцирования первичных экспериментальных кинетических данных.

Методы. Анализ закономерностей изменения дифференциальной селективности и относительной реакционной способности субстратов в параллельных и конкурирующих реакциях во времени.

Результаты. На примерах различных реакций сочетания арилгалогенидов с нуклеофилами показана возможность получения данных об эволюции каталитических систем и закономерностях изменений природы каталитически активных соединений в условиях динамических превращений нескольких активных и неактивных форм катализатора.

Выводы. Эволюционный анализ величин дифференциальной селективности и относительной реакционной способности в ходе конкурирующих или параллельных реакций является эффективным инструментом дискриминации гипотез механизмов сложных каталитических процессов.

Ключевые слова: кинетика, катализ, палладий, дифференциальная селективность, механизм реакции

Для цитирования: Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А. Анализ фазовых траекторий реакций в исследованиях эволюции функционирования каталитических систем. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(4):328–340. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-328-340>

RESEARCH ARTICLE

Analysis of phase trajectories for studying the operational evolution of catalytic systems

Alexander F. Schmidt✉, Anna A. Kurokhtina, Elizaveta V. Larina, Nadezhda A. Lagoda

Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia

✉Corresponding author, e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Abstract

Objectives. To establish details of catalytic systems operation using the kinetic method with no needs for the differentiation of primary experimental kinetic data.

Methods. Analysis of the time patterns of differential selectivity and relative reactivity of substrates in parallel or competing reactions was used.

Results. For various coupling reactions of aryl halides and nucleophiles, the possibility to obtain the data about the evolution of the catalytic systems and patterns of the changes of catalytically active species under dynamic transformations of several active and inactive catalyst forms was demonstrated.

Conclusions. The analysis of the evolution of differential selectivity and relative reactivity under competing or parallel reactions is the useful tool for discrimination between probable hypotheses of complex catalytic process operation.

Keywords: kinetics, catalysis, palladium, differential selectivity, reaction mechanism

For citation: Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A. Analysis of phase trajectories for studying the operational evolution of catalytic systems. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):328–340 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-328-340>

ВВЕДЕНИЕ

В 60-х годах XX века в результате интенсивного развития химии координационных соединений переходных металлов сформировалось научное направление «металлокомплексного жидкофазного катализа». Этот термин был введен одним из основоположников этой области исследований, внесшим огромный вклад в ее становление и развитие, академиком И.И. Моисеевым [1].

Сегодняшнюю химическую промышленность невозможно представить без использования катализаторов на основе переходных металлов [2, 3]. Очевидным условием успешного развития синтетических каталитических методов является установление закономерностей превращений катализатора в ходе используемых процессов.

Одними из наиболее эффективных методов исследования механизмов каталитических реакций являются кинетические, поскольку «ни одна гипотеза механизма не может считаться доказанной, если она не соответствует наблюдаемой кинетике процесса» [4].

Характерной особенностью реакций с участием комплексов переходных металлов является так называемая многомаршрутность, представления о которой были развиты в работах И.И. Моисеева, О.Н. Темкина, Л.Г. Брука с соавторами [5–8]. Под многомаршрутностью подразумевается одновременное протекание нескольких сопряженных друг с другом процессов с участием катализатора. Кинетические исследования с анализом закономерностей, определяемых в так называемых узлах сопряжения многомаршрутных реакций,

представляют собой чрезвычайно эффективный инструмент дискриминации вероятных гипотез механизмов сложных каталитических процессов [5–8].

Среди кинетических методов исследования механизмов каталитических реакций отдельно можно выделить подходы, основанные на оценке величины дифференциальной селективности (ДС) катализатора по определенному продукту как параметра, не зависящего от концентрации активных частиц, которая зачастую является нестационарной величиной, существенно меняющейся в ходе каталитической реакции из-за протекания процессов формирования-деактивации (отравления). Однако, трудоемкость кинетических исследований в целом в совокупности с необходимостью дифференцирования кинетических данных для расчета величины ДС как отношения скоростей накопления продукта к суммарной скорости всех процессов с участием катализатора приводит к тому, что ДС крайне редко используется в исследованиях механизмов реакций. Для преодоления описанных трудностей был разработан метод оценки величины ДС с помощью так называемых фазовых траекторий, требующих исключительно интегральных кинетических данных [9, 10]. Впоследствии этот подход, предложенный впервые для различения случаев катализа реакций кросс-сочетания Мицуроки–Хека и Сузуки–Мияуры растворенными молекулярными комплексами палладия в растворе или соединениями, находящимися в гетерогенной фазе [9], получил развитие в решении широкого круга задач, связанных с установлением строения и состава каталитически активных соединений и механизмов (стадий) их превращения внутри и за пределами основного каталитического цикла в различных каталитических процессах [9–18].

В настоящей работе мы попытались продемонстрировать возможности развития этого подхода для анализа генезиса каталитической системы во времени на примере ряда катализируемых соединениями палладия реакций сочетания арилгалогенидов – Сузуки–Мияуры, Мицуроки–Хека, а также прямого арилирования гетероароматических соединений.

ФАЗОВЫЕ ТРАЕКТОРИИ КАК ИНСТРУМЕНТ СРАВНИТЕЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОТКЛИКА РЕАКЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ УСЛОВИЙ

Первоначально предложенный вариант анализа фазовых траекторий в исследованиях механизмов каталитических реакций предполагал проведение реакции в условиях так называемой искусственной

многомаршрутности [5], т.е. при использовании нескольких (как минимум, двух) однотипных конкурирующих субстратов [9]. В этом случае на осях фазовых траекторий откладываются концентрации конкурирующих субстратов или образующихся из них продуктов (суммарных концентраций групп продуктов). При этом наклон фазовой траектории в любой ее точке представляет собой отношение скоростей расходования конкурирующих субстратов или накопления соответствующих продуктов, однозначно характеризующее величину ДС [10].

Сравнение фазовых траектории серий экспериментов, проводимых при варьировании условий проведения процесса, позволяет получить однозначный ответ на вопрос о влиянии или отсутствии влияния варьируемых параметров на величину ДС. Принципиальным преимуществом подхода с анализом ДС реакции с помощью фазовых траекторий является возможность его применения в условиях реального каталитического процесса без привлечения результатов модельных (с исключением одного или нескольких компонентов реакционных систем) и стехиометрических (при низких соотношениях субстрат/катализатор) экспериментов.

АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ ДС КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Описанный выше подход предполагает сравнение фазовых траекторий в серии экспериментов с разными начальными условиями. Однако анализ индивидуальной фазовой траектории, получаемой в ходе одного эксперимента, также может быть использован в исследованиях механизмов каталитических реакций, в частности, для изучения динамики превращений активного катализатора в ходе реакции.

В общем случае превращения пары субстратов, конкурирующих за общий интермедиат (рис. 1а), форма фазовой траектории, описывающая изменение отношения скоростей конкурирующих реакций во времени, отлична от линейной. Это обусловлено изменением отношения концентраций конкурирующих субстратов в ходе реакции из-за их различной реакционной способности [10]. В то же время, если фазовая траектория строится по концентрациям продуктов не конкурентных, а параллельных реакций (рис. 1б), скорость которых определяется исключительно реакционной способностью и концентрацией общего интермедиата параллельной реакции, отношение скоростей накопления таких продуктов при условии неизменности природы общего интермедиата



Рис. 1. Принципиальная схема реакции образования двух продуктов P1 и P2 в результате:

- (а) конкурентной реакции двух субстратов S1 и S2 с общим интермедиатом (X_{com});
 (б) двух параллельных реакций общего интермедиата (X_{com}) (мономолекулярных или под действием одного субстрата S).

Fig. 1. General scheme of the reaction with the formation of two products P1 and P2 as a result of:

- (a) competitive reaction of two substrates S1 and S2 with common intermediate (X_{com});
 (b) two parallel reactions of the common intermediate (X_{com}) (monomolecular, or due to the interaction with the one substrate S).

должно быть постоянным в ходе реакции и, следовательно, фазовая траектория должна быть строго линейной.

Ситуации параллельных реакций интермедиатов каталитических циклов возникают в реакциях, подразумевающих образование изомерных продуктов (региоизомеры, стереоизомеры, энантиомеры и тому подобных). Таким образом, экспериментально наблюдаемые отклонения фазовых траекторий от линейности являются прямым доказательством изменений природы общего интермедиата в ходе реакции.

Например, для реакции прямого арилирования индола арилгалогенидом (рис. 2а) фазовые траектории в координатах концентраций С2- и С3-региоизомерных продуктов арилирования индола отклонялись от линейности (рис. 3а, кривая 1), что указывало на изменение состава каталитически активных комплексов в ходе реакции. Было также установлено, что причиной изменений в каталитической системе являлось изменяющееся в ходе процесса соотношение концентраций способных координироваться к палладию анионов основания и эндогенных галогенид-ионов [19],

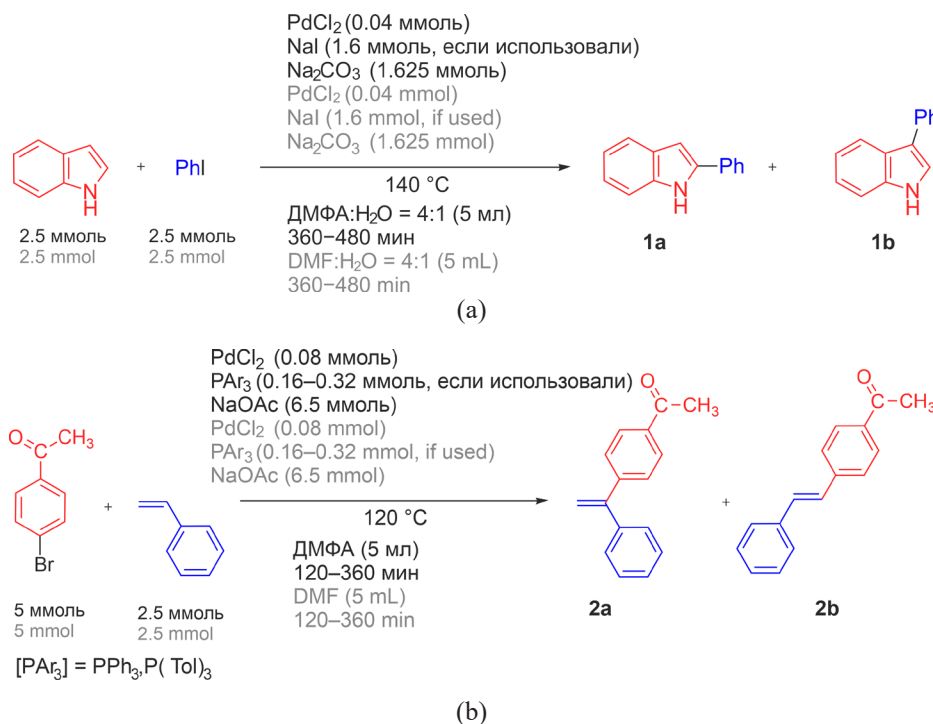


Рис. 2. Схема реакций: (а) прямого арилирования индола, (б) Мицороки–Хека с образованием региоизомерных продуктов.

Fig. 2. Scheme of: (a) reaction of direct arylation of indole, (b) Mizoroki–Heck reaction with the formation of regioisomeric products.

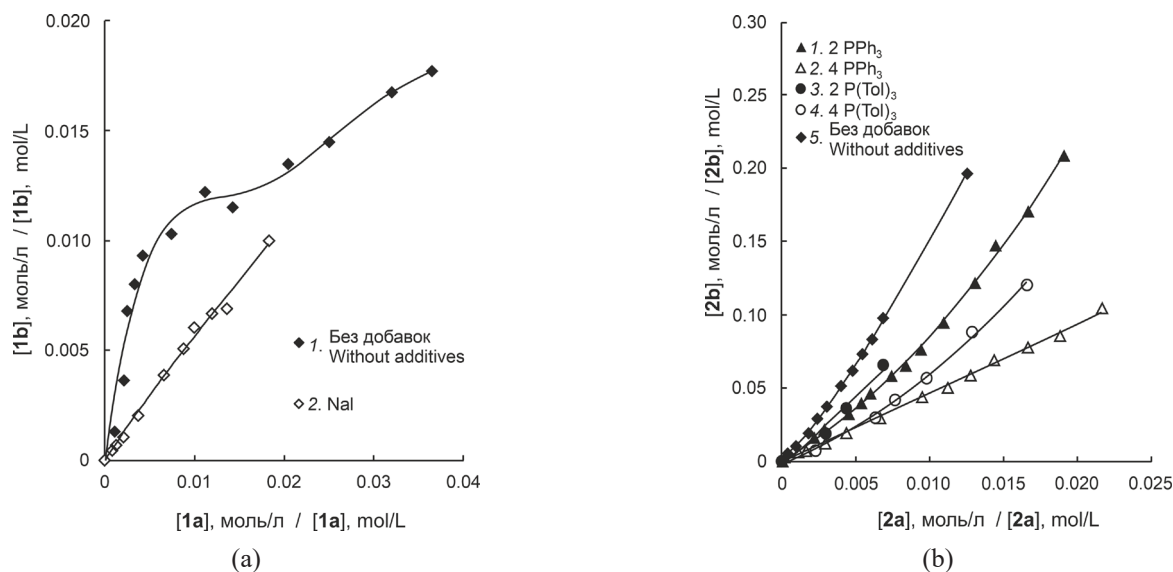


Рис. 3. Фазовые траектории по региоизмерным продуктам в реакциях:

(a) прямого арилирования индола иодбензолом (рис. 2a), (b) арилирования стирола 4-бромацетофеноном (рис. 2b).

Fig. 3. Phase trajectories plotted by using the concentrations of regioisomeric products formed in the following reactions:

(a) direct arylation of indole with iodobenzene (Fig. 2a); (b) styrene arylation with 4-bromoacetophenone (Fig. 2b).

накапливающихся в результате конверсии исходного арилгалогенида. Подтверждением этой гипотезы являлось «спрямление» фазовых траекторий по мере увеличения добавки иодидной соли, моделирующей влияние эндогенных галогенид-ионов (рис. 3a, кривая 2) [13].

В реакции Мицороки–Хека сравнение фазовых траекторий в координатах концентраций α - и β -региоизомерных продуктов арилирования стирола (рис. 2b) указывало на чувствительность дифференциальной региоселективности к введению в реакционную систему добавок третичного фосфина (рис. 3b), свидетельствуя о его вхождении в состав активных комплексов палладия. При этом наблюдаемое в отдельных случаях отклонение фазовой траектории от линейности (рис. 3b, кривые 1, 4, 5) указывало на изменение состава таких комплексов и в ходе реакции.

В специальных экспериментах было установлено, что отклонения от линейности обусловлены изменением соотношения концентраций третичного фосфина и накапливающихся в ходе реакции эндогенных галогенид-ионов, конкурирующих за вхождение в состав активных комплексов [14].

Оценка степени отклонения фазовой траектории от линейности как критерия изменения природы активного катализатора в ходе процесса, которая может быть проведена как «визуально», так и с использованием инструментария линейного регрессионного анализа, может быть использована не только для случая параллельных реакций интермедиатов каталитических циклов (рис. 1b), но и в случае их конкурентных превращений

в присутствии нескольких субстратов/реагентов (рис. 1a). Для этого необходимо, чтобы изменение концентраций конкурирующих субстратов, оказывающих влияние на величину ДС в ходе реакции, было незначительным, то есть создать условия для протекания реакции псевдо-нулевого порядка по конкурирующим субстратам.

Традиционным приемом реализации условий псевдо-нулевого порядка по субстратам является использование их избыточных концентраций. С математической точки зрения это означает, что, как и в случае фазовых траекторий параллельных реакций превращения общего интермедиата, отношение скоростей конкурирующих реакций общего интермедиата в ходе реакции, т.е. наклон фазовой траектории, должно оставаться практически неизменным при постоянстве природы интермедиата, что должно приводить к линейной фазовой траектории (1).

В случае выполнения условий $[S1]_0 \gg [P1]$ и $[S2]_0 \gg [P2]$ будет справедливо уравнение:

$$\frac{r_{S2}}{r_{S1}} = \frac{d[S2]/dt}{d[S1]/dt} = \frac{k_{S2}[X_{com}]^{n_{cat}}[S2]^{n_s}}{k_{S1}[X_{com}]^{n_{cat}}[S1]^{n_s}} = \frac{k_{S2}([S2]_0 - [P2])^{n_s}}{k_{S1}([S1]_0 - [P1])^{n_s}} \approx \frac{k_{S2}}{k_{S1}} \left(\frac{[S2]_0}{[S1]_0} \right)^{n_s}, \quad (1)$$

где r_{S1} , r_{S2} – скорости превращения конкурирующих субстратов $S1$ и $S2$ в соответствующие продукты $P1$ и $P2$ с эффективными константами скоростей k_{S1} и k_{S2}

соответственно (рис. 1а), $[X_{\text{com}}]$ – концентрация общего интермедиата каталитического цикла, $[S1]_0$ и $[S2]_0$ – начальные концентрации конкурирующих субстратов, n_s , n_{cat} – порядки реакции по субстрату и каталитатору соответственно.

Например, в реакции Сузуки–Мияуры (рис. 4) применение пары конкурирующих арилхлоридов в концентрациях, превышающих концентрацию общего для них реагента – арилборной кислоты – в 6 раз, приводило к получению линейных фазовых траекторий (рис. 5а), подтверждая ожидаемую на основании уравнения (1) зависимость. Данный результат позволяет уверенно утверждать, что в ходе реакции никаких изменений природы каталитически активного соединения, ответственного за активацию конкурирующих арилгалогенидных субстратов, не происходит. При этом в условиях эквимольных соотношений конкурирующих арилхлоридов и арилборной кислоты (рис. 5б) фазовая траектория имела типичный нелинейный характер, ожидаемый для случая конкуренции отличающихся по реакционной способности субстратов.

Проведение реакции с избытком конкурирующих субстратов для «линеаризации» фазовых траекторий с целью проверки гипотезы неизменности

природы ответственных за катализ соединений не всегда является возможным. Однако получение информации о закономерностях эволюции каталитической системы возможно и для конкурентной реакции в условиях концентраций субстратов, близких к эквивалентным количествам. В случае конкуренции субстратов за общий интермедиат каталитического цикла реакция должна протекать как реакция, имеющая первые порядки по конкурирующим субстратам. В этом случае интегрирование уравнения (1) при условии первого порядка по субстратам ($n_s = 1$) приводит к уравнению следующего вида:

$$\ln\left(\frac{[S2]}{[S2]_0}\right) = \frac{k_{s2}}{k_{s1}} \ln\left(\frac{[S1]}{[S1]_0}\right) = k_{\text{rel}} \ln\left(\frac{[S1]}{[S1]_0}\right), \quad (2)$$

где k_{rel} представляет собой относительную реакционную способность конкурирующих субстратов.

Использование логарифмических координат, соответствующих уравнению (2), позволяет вновь перейти к линейным формам фазовых траекторий, обеспечивая возможность оценки отклонений

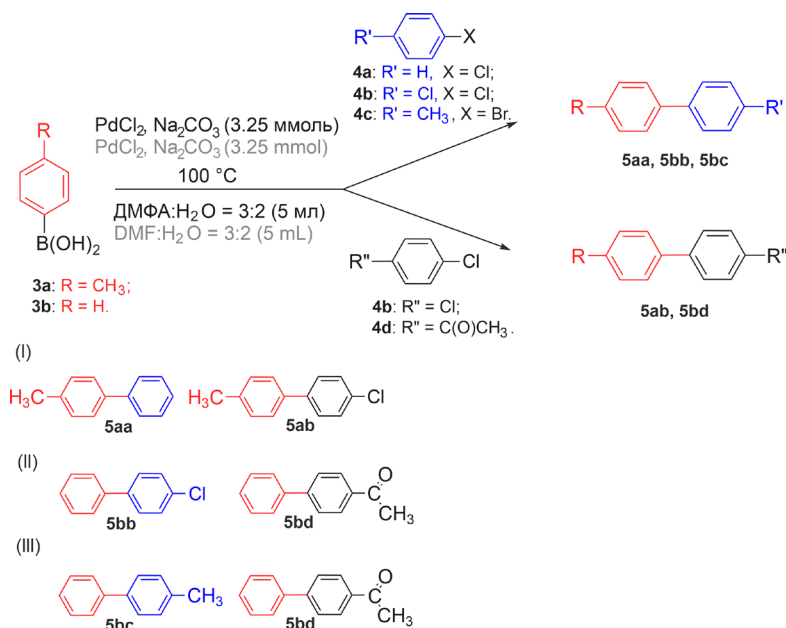


Рис. 4. Схема реакции Сузуки–Мияуры в условиях конкуренции пары арилгалогенидов.

Условия реакции: (I) 3a (0.4 ммоль), 4a (2.5 ммоль), 4b (2.5 ммоль), PdCl_2 (0.008–0.04 ммоль), HCOONa (0.1 ммоль, если использовали), 30–140 мин, продукты: 5aa и 5ab;

(II) 3b (2.5 ммоль), 4b (2.5 ммоль), 4d (2.5 ммоль), PdCl_2 (0.016–0.04 ммоль), 120–220 мин, продукты: 5bb и 5bd;

(III) 3b (2.5 ммоль), 4c (1.25 ммоль), 4d (10 ммоль), PdCl_2 (0.008 ммоль), NBu_4Br (1.15 ммоль, если использовали), 120–230 мин, продукты: 5bc, 5bd.

Fig. 4. Suzuki–Miyaura reaction under competition of two aryl halides.

Reaction conditions: (I) 3a (0.4 mmol), 4a (2.5 mmol), 4b (2.5 mmol), PdCl_2 (0.008–0.04 mmol), HCOONa (0.1 mmol, if used), 30–140 min, products 5aa, 5ab;

(II) 3b (2.5 mmol), 4b (2.5 mmol), 4d (2.5 mmol), PdCl_2 (0.016–0.04 mmol), 120–220 min, products 5bb, 5bd;

(III) 3b (2.5 mmol), 4c (1.25 mmol), 4d (10 mmol), PdCl_2 (0.008 mmol), NBu_4Br (1.15 mmol, if used), 120–230 min, products 5bc, 5bd.

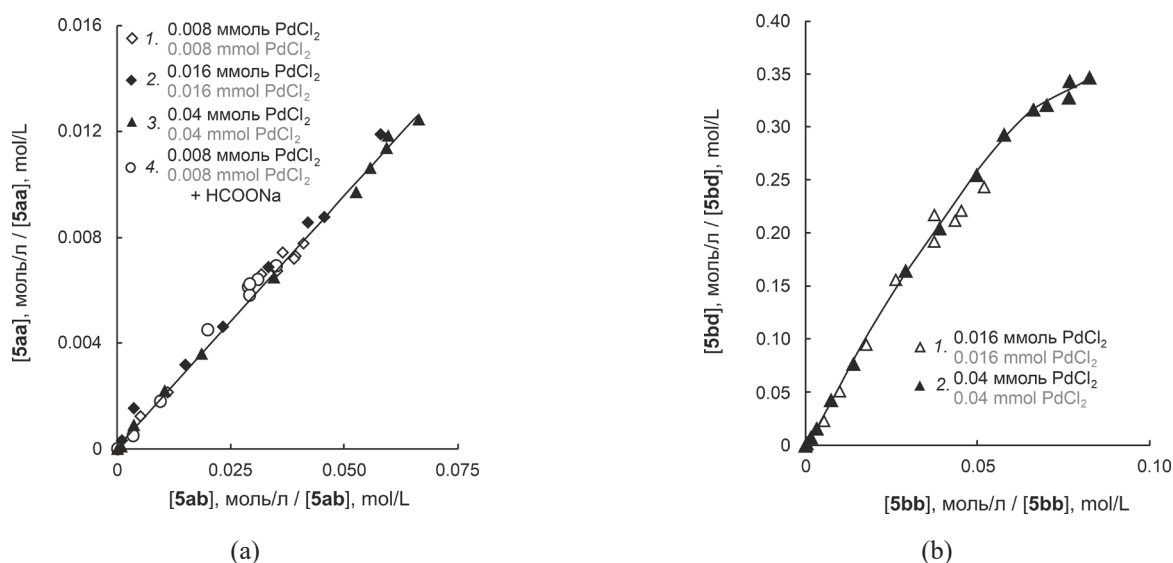


Рис. 5. Фазовые траектории реакции Сузуки–Мияуры в условиях конкуренции:

- (а) хлорбензола и 1,4-дихлорбензола в реакции с 4-толилборной кислотой (рис. 4, условие (I));
 (b) 1,4-дихлорбензола и 4-хлорацетофенона в реакции с фенолборной кислотой (рис. 4, условие (II)).

Fig. 5. Phase trajectories of Suzuki–Miyaura reaction with competing:

- (a) chlorobenzene and 1,4-dichlorobenzene in the reaction with 4-tolylboronic acid (Fig. 4, conditions (I));
 (b) 1,4-dichlorobenzene and 4-chloroacetophenone in the reaction with phenylboronic acid (Fig. 4, conditions (II)).

от линейности в результате эволюционных изменений в поведении каталитической системы для большинства каталитических реакций. Степень отклонения от линейности может быть оценена как визуально, так и с помощью линейного регрессионного анализа.

В том случае, если величина коэффициента корреляции линейной зависимости по уравнению (2) снижается в ходе реакции, это является однозначным свидетельством эволюции каталитической системы в направлении, не описываемым данным уравнением. Так, при проведении реакции Сузуки–Мияуры в условиях конкуренции пары арилборных кислот (рис. 6) было обнаружено снижение величины коэффициента корреляции линейной зависимости (2) по мере увеличения глубины протекания реакции. Отклонение экспериментальной фазовой траектории от ожидаемой в приближении неизменной природы активного

катализатора, с одной стороны, можно продемонстрировать путем ее сравнения с фазовой траекторией, получаемой расчетным путем с использованием постоянного значения k_{rel} , оцениваемого по наклону линейной зависимости (2) на начальном этапе реакции (рис. 7а). Эта закономерность также может быть визуализирована путем построения зависимости отклонений наблюдаемых экспериментально и рассчитываемых с использованием постоянного значения k_{rel} значений концентраций продукта одной из конкурирующих реакций от концентрации продукта второй конкурирующей реакции (рис. 7b).

Изменение природы активных в определяющей селективность стадии соединений Pd(II) [20, 21] было обусловлено изменением в ходе реакции соотношения концентраций способных к координации с палладием анионов основания и накапливающихся эндогенных галогенид-ионов [19].

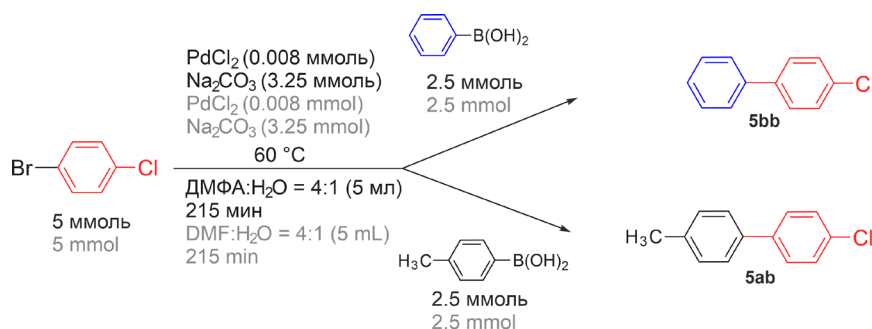


Рис. 6. Схема реакции Сузуки–Мияуры в условиях конкуренции пары арилборных кислот.

Fig. 6. Suzuki–Miyaura reaction under competition of two arylboronic acids.

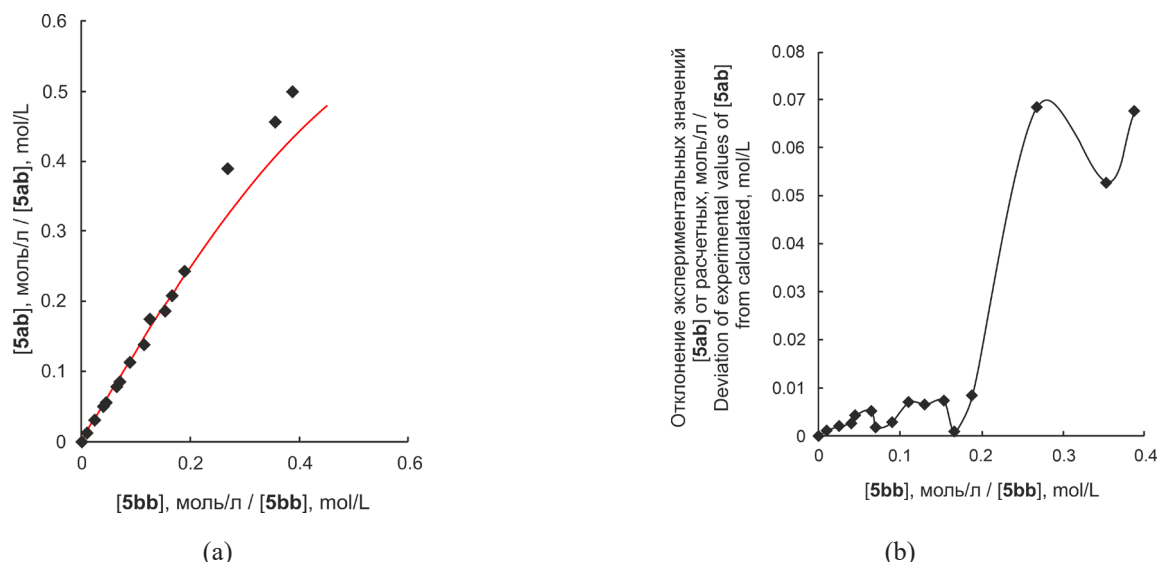


Рис. 7. Экспериментальная (точки) и рассчитанная (красная линия) фазовые траектории реакции Сузуки–Мияуры с 1-хлор-4-бромбензолом в условиях конкуренции фенол- и 4-толилборной кислот (а) и изменение отклонений экспериментально наблюдаемых от рассчитанных значений концентраций 1'-хлор-4-метилдифенила (**5ab**) с ростом концентрации 4-хлордифенила (**5bb**) в реакции (б) (рис. 6).

Fig. 7. Experimental (dots) and simulated (red line) phase trajectories of Suzuki–Miyaura reaction with 1-chloro-4-bromobenzene and competing phenyl- and 4-tolylboronic acids (a), and the plot of the deviations between experimental and calculated values of the 1'-chloro-4-methylbiphenyl concentrations (**5ab**) vs. increasing 4-chlorobiphenyl concentrations (**5bb**) under the reaction proceeding (b) (Fig. 6).

Оценка эволюционных изменений каталитической системы может быть реализована и для более сложных в сравнении с уравнением (2) гипотез механизмов. В условиях конкуренции арилхлорида и арилбромидов в реакции Сузуки–Мияуры на кинетику реакции влияет существенная обратимость стадии, в которой реализуется конкуренция субстратов [10, 17] (рис. 8), и в этом случае ДС описывается более сложным в сравнении с уравнением (2)

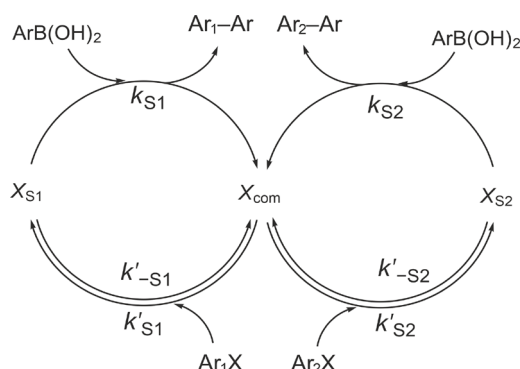


Рис. 8. Схема конкурентной реакции Сузуки–Мияуры с арилборной кислотой, учитывающая обратимый характер стадии конкуренции пары арилгалогенидов ($\text{Ar}_1\text{X}, \text{Ar}_2\text{X}$).

Fig. 8. Scheme of the competitive Suzuki–Miyaura reaction with arylboronic acid, considering reversible character of the elementary step where two aryl halides ($\text{Ar}_1\text{X}, \text{Ar}_2\text{X}$) compete.

уравнением (3), не поддающимся линеаризации. В этом случае могут стать полезными численные методы моделирования кинетики реакций. Например, было обнаружено, что фазовая траектория реакции (рис. 9а) по мере увеличения глубины ее протекания начинает отклоняться от расчетной зависимости, полученной численным интегрированием уравнения (3) в предположении неизменности природы каталитически активных частиц (т.е. неизменности значений констант скоростей элементарных стадий, входящих в уравнение (3)). Подтверждением этому служит наблюдаемый с увеличением глубины протекания реакции рост отклонения экспериментальных значений концентраций одного из продуктов конкурентной реакции от рассчитываемых по уравнению (3) (рис. 9б).

$$\frac{r_{\text{S2}}}{r_{\text{S1}}} = \frac{(k'_{\text{S2}} k_{\text{S2}})(k'_{\text{S1}} + k_{\text{S1}}[\text{ArB}(\text{OH})_2])[\text{Ar}_2\text{X}]}{(k'_{\text{S1}} k_{\text{S1}})(k'_{\text{S2}} + k_{\text{S2}}[\text{ArB}(\text{OH})_2])[\text{Ar}_1\text{X}]}, \quad (3)$$

где $r_{\text{S1}}, r_{\text{S2}}$ – скорости превращения конкурирующих арилгалогенидов, $[\text{Ar}_1\text{X}], [\text{Ar}_2\text{X}]$ – концентрации арилгалогенидов, $[\text{ArB}(\text{OH})_2]$ – концентрация арилборной кислоты, константы $k'_{\text{S1}}, k'_{\text{S2}}, k_{\text{S1}}, k_{\text{S2}}, k'_{\text{S2}}, k_{\text{S2}}$ соответствуют константам скоростей элементарных стадий на рис. 8. Полученные данные являются дополнительной демонстрацией возможностей анализа природы каталитически

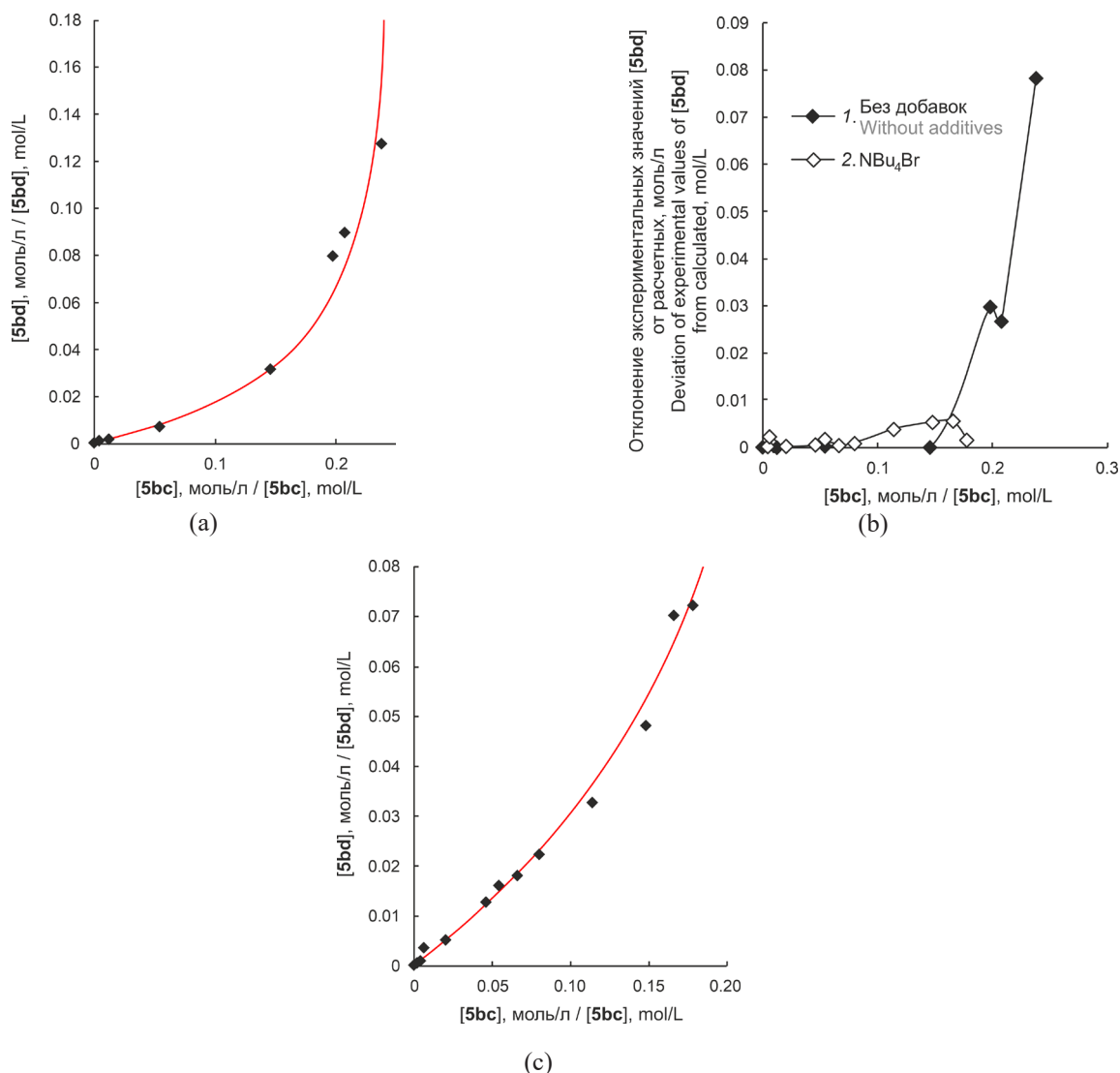


Рис. 9. Экспериментальная (точки) и рассчитанная (красная линия) фазовые траектории реакции Сузуки–Мияуры с фенилборной кислотой в условиях конкуренции 4-хлорацетопенона и 4-бромтолуола в отсутствие добавок (а) и зависимость отклонений экспериментально наблюдаемых и рассчитываемых значений концентраций 4-ацетилдифенила (**5bd**) с ростом концентрации 4-метилдифенила (**5bc**) в реакции в отсутствие добавок и в присутствии добавки NBu_4Br (б). На части (с) представлены фазовые траектории реакции в присутствии добавки NBu_4Br (рис. 4, условие (III)).

Fig. 9. Experimental (dots) and simulated (red line) phase trajectories of Suzuki–Miyaura reaction with phenylboronic acid and competing 4-chloroacetophenone and 4-bromotoluene with no additives (a), and the plot of the deviations between experimental and calculated values of the 4-acetylbiphenyl concentrations (**5bd**) vs. increasing 4-methylbiphenyl concentrations (**5bc**) under the reaction proceeding without additive and with NBu_4Br additive (b). At part (c) the phase trajectories for the reaction with NBu_4Br additive are plotted (Fig. 4, conditions (III)).

активных соединений с помощью фазовых траекторий в условиях сложных динамических превращений катализатора, характерных для реакций кросс-сочетания арилгалогенидов [19, 22–24].

Причиной отклонений вновь оказалось накопление в ходе реакции эндогенных галогенид-ионов [19], приводящее к изменению соотношения между каталитически активными растворенными и неактивными твердыми формами катализатора, превращающихся друг в друга в ходе реакции

[9, 18]. В качестве подтверждения этой гипотезы можно рассматривать значительное снижение отклонений экспериментальных и рассчитываемых фазовых траекторий на поздних этапах протекания реакции при использовании добавок галогенидных солей, моделирующих влияние эндогенных галогенид-ионов, способных снизить влияние эффекта накопления эндогенных анионов галогена на распределение палладия между различными типами активных частиц в ходе реакции (рис. 9с).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные примеры демонстрируют возможности простого кинетического метода, использующего исключительно первичные экспериментальные данные о накоплении продуктов параллельных или конкурирующих реакций, для исследования эволюционных изменений в ходе функционирования каталитических систем.

Построение фазовых траекторий конкурирующих или параллельных реакций в различных координатах, позволяющих линеаризовать зависимости концентраций продуктов этих реакции друг от друга, дает возможность отслеживать возможные изменения природы активного катализатора путем визуального оценивания или линейного регрессионного анализа. В том случае, если сложный характер сопряжения элементарных стадий конкурирующих каталитических циклов не позволяет линеаризовать фазовую траекторию, оценка возможных изменений природы катализатора в ходе реакции может быть проведена путем симулирования фазовых траекторий с использованием процедур численного интегрирования дифференциальных уравнений, описывающих отношения скоростей конкурирующих процессов.

Проводимый таким образом анализ изменений ДС или относительной реакционной способности в результате самопроизвольной эволюции каталитической системы может быть особенно полезным для дискриминации возможных гипотез механизма в реакциях, характерной чертой которых является динамический характер превращений различных потенциально активных форм катализатора.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00051-П).

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 19-13-00051-P).

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н. Металлокомплексный катализ окислительных реакций: принципы и проблемы. Успехи химии. 1990;59(12):1931–1959. URL: <https://www.uspkhim.ru/RCR3582pdf>
2. Bhaduri S., Mukesh D. *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*. Wiley-Interscience; 2000. 288 p.
3. Дураков С.А., Колобов А.А., Флид В.Р. Особенности гетерогенно-каталитических превращений напряженных карбоциклических соединений норборненового ряда. Тонкие химические технологии. 2022;17(4):275–297. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>
4. Bond G.C., Cunningham R.H. Alkane transformations on supported platinum catalysts. 4. Kinetics of hydrogenolysis of ethane, propane, and *n*-butane on Pt/Al₂O₃ (EUROPT-3) and PtRe/Al₂O₃ (EUROPT-4). *J. Catalysis*. 1997;166(2):172–185. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1490>
5. Моисеев И.И., Пестриков С.В. Изомеризация бутенов, инициируемая хлористым палладием. ДАН СССР. 1966;171:151–154.
6. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: ИКЦ «Академкнига»; 2008. 918 с.

REFERENCES

1. Moiseev I.I., Vargaftik M.N. Metal complex catalysis of oxidation reactions: principles and problems. *Russ. Chem. Rev.* 1990;59(12):1133–1149. <https://doi.org/10.1070/RC1990v-059n12ABEH003582>
[Original Russian Text: Moiseev I.I., Vargaftik M.N. Metal complex catalysis of oxidation reactions: principles and problems. *Uspekhi khimii*. 1990;59(12):1931–1959 (in Russ.). URL: <https://www.uspkhim.ru/RCR3582pdf>]
2. Bhaduri S., Mukesh D. *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*. Wiley-Interscience; 2000. 288 p.
3. Durakov S.A., Kolobov A.A., Flid V. R. Features of heterogeneous catalytic transformations of strained carbocyclic compounds of the norbornene series. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):275–297. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>
4. Bond G.C., Cunningham R.H. Alkane transformations on supported platinum catalysts. 4. Kinetics of hydrogenolysis of ethane, propane, and *n*-butane on Pt/Al₂O₃ (EUROPT-3) and PtRe/Al₂O₃ (EUROPT-4). *J. Catalysis*. 1997;166(2):172–185. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1490>
5. Moiseev I.I., Pestrikov S.V. Butene isomerization initiated by palladium chloride. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1966;171:151–154 (in Russ.).

7. Темкин О.Н. О кинетических моделях много-маршрутных реакций в гомогенном металлокомплексном катализе. *Кинетика и катализ*. 2012;53(3):326–357.
8. Зейгарник А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Лихолобов В.А., Майер Л.И. Исследование механизмов реакций с использованием компьютерных программ. *Успехи химии*. 1996;65(2):125–139.
9. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. Простой кинетический метод различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа на примере «безлигандных» реакций Сузуки и Хека с арилиодидами и арилбромидами. *Кинетика и катализ*. 2012;53(1):86–93.
10. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. Анализ дифференциальной селективности по фазовым траекториям каталитических реакций: новые аспекты и применения. *Кинетика и катализ*. 2019;60(5):555–577. <https://doi.org/10.1134/S0453881119050113>
11. Albiñana A.P., El Haskouri J., Marcos D.M., Estevan F., Amorós P., Úbeda M.Á., Pérez-Pla F. A new efficient, highly dispersed, Pd nanoparticulate silica supported catalyst synthesized from an organometallic precursor. Study of the homogeneous vs. heterogeneous activity in the Suzuki-Miyaura reaction. *J. Catal.* 2018;367:283–295. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.09.014>
12. Ploeger M.L., Buslov I., Hu, X. Mechanistic investigations of nickamine-catalyzed hydrosilylation of alkenes: Nickel nanoparticles are the active species. *Chimia*. 2020;74(6):444–449. <https://doi.org/10.2533/CHIMIA.2020.444>
13. Kurokhtina A.A., Larina E.V., Yarosh E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. Mechanistic Study of Direct Arylation of Indole Using Differential Selectivity Measurements: Shedding Light on the Active Species and Revealing the Key Role of Electrophilic Substitution in the Catalytic Cycle. *Organometallics*. 2018;37(13):2054–2063. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00216>
14. Larina E.V., Kurokhtina A.A., Vidyayeva E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. Experimental evidence for the direct involvement of Pd(0) and Pd(II) anionic phosphine complexes in the Mizoroki–Heck coupling reaction. *Mol. Catal.* 2021;513:111778. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111778>
15. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Kornaukhova T.A., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. Competitive hydrogenation of alkynes and olefins: Application for the analysis of size sensitivity. *Mol. Catal.* 2022;528:112509. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112509>
16. Скрипов, Н.И., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Гвоздовская К.Л., Жердев В.В., Дашабылова Т.М., Шмидт Ф.К. Палладий-фосфорные наночастицы как эффективные катализаторы хемоселективного гидрирования алкинолов. *Кинетика и катализ*. 2020;61(4):526–539. <https://doi.org/10.31857/S0453881120030247>
17. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyayeva E.V., Lagoda N.A. Is oxidative addition indeed the rate-determining step of the Suzuki–Miyaura reaction with less-reactive aryl chlorides under “ligand-free” conditions? *J. Organomet. Chem.* 2020;929:121571. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121571>
18. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. Differential selectivity measurements and competitive reaction methods as effective means for mechanistic studies of complex catalytic reactions. *Catal. Sci. Technol.* 2014;4(10):3439–3457. <https://doi.org/10.1039/C4CY00479E>
19. Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S. Genesis of coordinatively unsaturated palladium complexes dissolved from solid precursors during Heck coupling reactions and their role as catalytically active species. *Inorg. Chem.* 2007;46(6):1876–1883. <https://doi.org/10.1021/ic061907m>
6. Temkin O.N. *Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Kinetic Aspects and Mechanisms* Chichester: Wiley; 2012. 803 p. <https://doi.org/10.1002/9781119966227>
[Temkin O.N. *Gomogennyi metallokompleksnyi kataliz. Kineticheskie aspekty (Homogeneous Metal Complex Catalysis. Kinetic Aspects)*. Moscow: Akademkniga; 2008. 918 p. (in Russ.).]
7. Temkin O.N. Kinetic models of multi-route reactions in homogeneous catalysis with metal complexes (A Review). *Kinet. Catal.* 2012;53(3):313–343. <https://doi.org/10.1134/S0023158412030123>
[Original Russian Text: Temkin O.N. Kinetic models of multi-route reactions in homogeneous catalysis with metal complexes (A Review). *Kinetika i Kataliz*. 2012;53(3):326–357 (in Russ.).]
8. Zeigarnik A.V., Bruk L.G., Temkin O.N., Likholobov V.A., Maier L.I. Computer-aided studies of reaction mechanisms. *Russ. Chem. Rev.* 1996;65(2):117–130. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n02ABEH000202>
[Original Russian Text: Zeigarnik A.V., Bruk L.G., Temkin O.N., Likholobov V.A., Maier L.I. Computer-aided studies of reaction mechanisms. *Uspekhi khimii*. 1996;65(2):125–139 (in Russ.).]
9. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina, E.V. Simple kinetic method for distinguishing between homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis, illustrated by the example of “ligand-free” Suzuki and Heck reactions of aryl iodides and aryl bromides. *Kinet. Catal.* 2012;53(1):84–90. <https://doi.org/10.1134/S0023158412010107>
[Original Russian Text: Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina, E.V. Simple kinetic method for distinguishing between homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis, illustrated by the example of “ligand-free” Suzuki and Heck reactions of aryl iodides and aryl bromides. *Kinetika i Kataliz*. 2012;53(1):86–93 (in Russ.).]
10. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. Analysis of Differential Selectivity Using Phase Trajectories of Catalytic Reactions: New Aspects and Applications. *Kinet. Catal.* 2019;60(5):551–572. <https://doi.org/10.1134/S0023158419050100>
[Original Russian Text: Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. Analysis of Differential Selectivity Using Phase Trajectories of Catalytic Reactions: New Aspects and Applications. *Kinetika i Kataliz*. 2019;60(5):555–577 (in Russ.).]
11. Albiñana A.P., El Haskouri J., Marcos D.M., Estevan F., Amorós P., Úbeda M.Á., Pérez-Pla F. A new efficient, highly dispersed, Pd nanoparticulate silica supported catalyst synthesized from an organometallic precursor. Study of the homogeneous vs. heterogeneous activity in the Suzuki-Miyaura reaction. *J. Catal.* 2018;367:283–295. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.09.014>
12. Ploeger M.L., Buslov I., Hu, X. Mechanistic investigations of nickamine-catalyzed hydrosilylation of alkenes: Nickel nanoparticles are the active species. *Chimia*. 2020;74(6):444–449. <https://doi.org/10.2533/CHIMIA.2020.444>
13. Kurokhtina A.A., Larina E.V., Yarosh E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. Mechanistic Study of Direct Arylation of Indole Using Differential Selectivity Measurements: Shedding Light on the Active Species and Revealing the Key Role of Electrophilic Substitution in the Catalytic Cycle. *Organometallics*. 2018;37(13):2054–2063. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00216>
14. Larina E.V., Kurokhtina A.A., Vidyayeva E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. Experimental evidence for the direct involvement of Pd(0) and Pd(II) anionic phosphine complexes in the Mizoroki–Heck coupling reaction. *Mol. Catal.* 2021;513:111778. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111778>

20. Suzuki A. Cross-coupling reactions of organoboranes: An easy way to construct C–C bonds (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011;50(30):6722–6737. <https://doi.org/10.1002/anie.201101379>
21. Thomas A.A., Denmark S.E. Pre-transmetalation intermediates in the Suzuki-Miyaura reaction revealed: The missing link. *Science*. 2016;352(6283):329–332. <https://doi.org/10.1126/science.aad6981>
22. de Vries J.G. A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species. *Dalton Trans.* 2006;(3):421–429. <https://doi.org/10.1039/B506276B>
23. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems. *Coord. Chem. Rev.* 2017;346:2–19. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.021>
24. Trzeciak A.M., Augustyniak A.W. The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions. *Coord. Chem. Rev.* 2019;384:1–20. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.008>
15. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Kornaukhova T.A., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. Competitive hydrogenation of alkynes and olefins: Application for the analysis of size sensitivity. *Mol. Catal.* 2022;528:112509. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112509>
16. Skripov N.I., Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Gvozдовskaya K.L., Zherdev V.V., Dashabylova T.M., Schmidt F.K. Palladium-Phosphorus Nanoparticles as Effective Catalysts of the Chemoselective Hydrogenation of Alkynols. *Kinet. Catal.* 2020;61(4):575–588. <https://doi.org/10.1134/S0023158420030209>
[Original Russian Text: Skripov N.I., Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Gvozдовskaya K.L., Zherdev V.V., Dashabylova T.M., Schmidt F.K. Palladium-Phosphorus Nanoparticles as Effective Catalysts of the Chemoselective Hydrogenation of Alkynols. *Kinetika i Kataliz.* 2020;61(4):526–539 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0453881120030247>]
17. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyaeva E.V., Lagoda N.A. Is oxidative addition indeed the rate-determining step of the Suzuki–Miyaura reaction with less-reactive aryl chlorides under “ligand-free” conditions? *J. Organomet. Chem.*, 2020;929:121571. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121571>
18. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. Differential selectivity measurements and competitive reaction methods as effective means for mechanistic studies of complex catalytic reactions. *Catal. Sci. Technol.* 2014;4(10):3439–3457. <https://doi.org/10.1039/C4CY00479E>
19. Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S. Genesis of coordinatively unsaturated palladium complexes dissolved from solid precursors during Heck coupling reactions and their role as catalytically active species. *Inorg. Chem.* 2007;46(6):1876–1883. <https://doi.org/10.1021/ic061907m>
20. Suzuki A. Cross-coupling reactions of organoboranes: An easy way to construct C–C bonds (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011;50(30):6722–6737. <https://doi.org/10.1002/anie.201101379>
21. Thomas A.A., Denmark S.E. Pre-transmetalation intermediates in the Suzuki-Miyaura reaction revealed: The missing link. *Science*. 2016;352(6283):329–332. <https://doi.org/10.1126/science.aad6981>
22. de Vries J.G. A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species. *Dalton Trans.* 2006;(3):421–429. <https://doi.org/10.1039/B506276B>
23. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems. *Coord. Chem. Rev.* 2017;346:2–19. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.021>
24. Trzeciak A.M., Augustyniak A.W. The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions. *Coord. Chem. Rev.* 2019;384:1–20. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.008>

Об авторах:

Шмидт Александр Федорович, д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии, ректор, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» (664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1). E-mail: aschmidt@chem.isu.ru. Scopus Author ID 7403416777, ResearcherID M-1405-2013, SPIN-код РИНЦ 6723-1588, <http://orcid.org/0000-0002-1881-7620>

Курохтина Анна Аркадьевна, к.х.н., доцент, кафедра физической и коллоидной химии, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» (664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1). E-mail: kurokhtina@chem.isu.ru. Scopus Author ID 25221794400, ResearcherID A-6571-2016, SPIN-код РИНЦ 4477-2786, <http://orcid.org/0000-0002-8434-6820>

Ларина Елизавета Владимировна, к.х.н., научный сотрудник, Научно-исследовательский институт нефте- и углехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» (664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1). E-mail: tendu90@mail.ru. Scopus Author ID 48761510800, ResearcherID H-2003-2016, SPIN-код РИНЦ 6947-4160, <http://orcid.org/0000-0001-9747-5659>

Лагода Надежда Александровна, младший научный сотрудник, Научно-исследовательский институт нефте- и углехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» (664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1). E-mail: nalagoda@yandex.ru. Scopus Author ID 57191614560, ResearcherID S-9020-2017, SPIN-код РИНЦ 7104-1921, <http://orcid.org/0000-0001-9771-8403>

About the authors:

Alexander F. Schmidt, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Rector, Irkutsk State University (1, K. Marksa ul., Irkutsk, 664003, Russia). E-mail: aschmidt@chem.isu.ru. Scopus Author ID 7403416777, ResearcherID M-1405-2013, RSCI SPIN-code 6723-1588, <http://orcid.org/0000-0002-1881-7620>

Anna A. Kurokhtina, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Irkutsk State University (1, K. Marksa ul., Irkutsk, 664003, Russia). E-mail: kurokhtina@chem.isu.ru. Scopus Author ID 25221794400, ResearcherID A-6571-2016, RSCI SPIN-code 4477-2786, <http://orcid.org/0000-0002-8434-6820>

Elizaveta V. Larina, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Institute of Oil and Coal Chemical Synthesis, Irkutsk State University (1, K. Marksa ul., Irkutsk, 664003, Russia). E-mail: tendu90@mail.ru. Scopus Author ID 48761510800, ResearcherID H-2003-2016, RSCI SPIN-code 6947-4160, <http://orcid.org/0000-0001-9747-5659>

Nadezhda A. Lagoda, Junior Researcher, Institute of Oil and Coal Chemical Synthesis, Irkutsk State University (1, K. Marksa ul., Irkutsk, 664003, Russia). E-mail: nalagoda@yandex.ru. Scopus Author ID 57191614560, ResearcherID S-9020-2017, RSCI SPIN-code 7104-1921, <http://orcid.org/0000-0001-9771-8403>

Поступила: 07.03.2023; получена после доработки: 13.03.2023; принята к опубликованию: 11.08.2023.

The article was submitted: March 07, 2023; approved after reviewing: March 13, 2023; accepted for publication: August 11, 2023.