DOI: 10.17117/na.2015.12.02.362

Поступила (Received): 31.12.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.12.02.362.pdf>

**Бумагин Н.А., Ливанцов М.В.,
Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С.
PdO@CeO₂, PdO@TiO₂ и PdO@Fe₃O₄ – многоразовые
гетерогенные катализаторы реакций кросс-сочетания
в водных средах**

**Bumagin N.A., Livantsov M.V., Alekseev R.S., Belov D.S., Veselov I.S.
PdO@CeO₂, PdO@TiO₂ и PdO@Fe₃O₄ – reusable heterogeneous
catalysts of cross-coupling reactions in aqueous media**

Разработаны методы синтеза и изучена каталитическая активность композитов, PdO@CeO₂, PdO@TiO₂ и PdO@Fe₃O₄, на основе оксидных носителей. Показано, что новые катализаторы проявляют очень высокую активность в реакциях кросс-сочетания в водных средах и могут быть использованы повторно до 10 раз без потери активности

Ключевые слова: гетерогенные катализаторы, палладий, оксидные и магнитные носители, реакции кросс-сочетания, водные среды

Бумагин Николай Александрович
Доктор химических наук, профессор
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

Ливанцов Михаил Васильевич
Кандидат химических наук, доцент
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

Алексеев Роман Сергеевич
Кандидат химических наук, мл. научный сотрудник
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

We here reported the preparation and catalytic performance of PdO@CeO₂, PdO@TiO₂ and PdO@Fe₃O₄ composites. It has been demonstrated that the novel catalyst exhibits very high activity in cross-coupling reactions in aqueous media and can be reused up to 10 times without loss of activity

Key words: heterogeneous catalysts palladium, oxide and magnetic supports, cross-coupling reactions, aqueous media

Bumagin Nikolay Alexandrovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor
Moscow state university named M.V. Lomonosov
Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

Livantsov Michail Vasilievich
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Moscow state university named M.V. Lomonosov
Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

Alekseev Roman Sergeevich
Candidate of Chemical Sciences, Researcher
Moscow state university named M.V. Lomonosov
Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

Белов Дмитрий Сергеевич

Кандидат химических наук, мл. научный сотрудник
Московский государственный университет им. М.В.
Ломоносова
г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

Belov Dmitry Sergeevich

Candidate of Chemical Sciences, Researcher
Moscow state university named M.V. Lomonosov
Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

Веселов Иван Сергеевич

Кандидат химических наук, мл. научный сотрудник
Московский государственный университет им. М.В.
Ломоносова
г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

Veselov Ivan Sergeevich

Candidate of Chemical Sciences, Researcher
Moscow state university named M.V. Lomonosov
Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 14-08-00620а.

Каталитические реакции кросс-сочетания [1-3], открытые в 70-е годы прошлого столетия, широко применяются в практике современного органического синтеза в качестве универсальных и надежных методов формирования новой связи углерод-углерод в ряду ароматических, гетероциклических и ненасыщенных соединений. Многочисленные примеры использования методов кросс-сочетания для синтеза лекарственных соединений, жидкокристаллических композитов, электропроводящих полимеров, новых материалов и органических интермедиатов имеются в обзорах [4-13]. Самое пристальное внимание в литературе, посвященной проблемам катализа, уделяется разработке гетерогенных катализаторов, поскольку они в отличие от гомогенных катализаторов легко отделяются от продуктов реакций и могут быть использованы многократно [14].

Цель исследования заключалась в разработке удобных и технологичных методов нанесения палладия на оксиды церия, титана и магнитный оксид железа(II-III). Описанные в литературе способы нанесения палладия на оксидные носители, в целом, можно охарактеризовать как “пропиточные”. Носитель пропитывается раствором соли палладия, высушивается, и нанесенная соль Pd(II) восстанавливается водородом при нагревании [15]. В целом, процесс достаточно трудоемкий и продолжительный во времени. Кроме того, дисперсность нанесенного таким путем палладия не очень высокая. Мы разработали принципиально новую и технически простую методику нанесения палладия на оксидные носители, позволяющую в одну стадию при невысокой температуре за короткий промежуток времени получать материалы с мелкодисперсным металлом. Основная идея разработанного подхода заключается в одновременном осаждении оксида палладия и оксида-носителя из соответствующих растворов.

Осаждение палладия на оксид церия, титана и магнетит проводили модифицированным методом соосаждения – к раствору NaOH с pH (10-12) при интенсивном перемешивании и ультразвуковом облучении при охлаждении на водяной бане (~20 °C) быстро прибавили растворы $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{PdCl}_4$ в воде, $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4 + \text{Na}_2\text{PdCl}_4$ в метаноле или $(2\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2) + \text{Na}_2\text{PdCl}_4$ в воде. При смешении реагентов наблюдалось быстрое образование нерастворимых композитов **PdO@CeO₂**, **PdO@TiO₂**, и **PdO@Fe₃O₄**. Полученные образцы были высушены при

100 °C в течение 3 ч. Выход всех образцов, содержащих 1 вес% Pd (0.1 ммоль/г), количественный.

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало наличие ожидаемой окисленной формы палладия. В РФЭС спектре Pd3d линия представлена дублетом линий 3d_{5/2} и 3d_{3/2} с максимумами при 338.1-338.3 эВ и 343.1-343,3 эВ, что соответствует окисленной форме палладия Pd²⁺. Следует отметить, что в регенерированном после проведения катализа образце палладий находится в нулевой степени окисления, линии при 335.4 и 340.6 эВ. Синтезированные образцы изучаются в настоящее время более детально методами ИК, РФЭС, РДС, СЭМ и ПЭМ.

Полученные композиты PdO/CeO₂, PdO/TiO₂ и PdO/Fe₃O₄ были испытаны в качестве многоразовых катализаторов в реакции Сузуки с участием самых проблемных гетероарилборных кислот. В присутствии **0.1 мол% Pd**, 2,5 мол. экв. K₂CO₃, 50 % водный этанол, 85 °C) 2-фурил- и 2-тиенилборные кислоты реагируют с различными арилбромидами с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями, давая соответствующие гетеробиарилы с высокими выходами (рис. 1).

Рис. 1. Схема реакции Сузуки с участием гетероарилборных кислот в водном этаноле при катализе PdO/CeO₂ (1), PdO/TiO₂ (2) и PdO/Fe₃O₄ (3)

Все реакции проводились в отсутствие инертной атмосферы. Новые катализаторы проявляют активность, несвойственную гетерогенным катализаторам. Так, реакция 4-бромбензойной кислоты с 2-фурилборной кислотой при катализе PdO/Fe₃O₄ осуществляется при комнатной температуре, давая через 30 мин целевой продукт с выходом 89 %. Однако далее реакция тормозится и завершается только через 12 ч. Возможное объяснение заключается в блокировании активных Pd центров на частицах оксида железа образующимся продуктом кросс-сочетания. При 85 °C процессы массо-обмена, по-видимому, интенсифицируются, и реакция завершается в течение 5 мин с количественным выходом 4-

(2-фурил)бензойной кислоты. Для сравнения: в этаноле в условиях гомогенного катализа **1 мол%** фосфинового комплекса $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{L}_2$ аналогичные реакции с участием 2-фурильных и 2-тиенильных борных соединений протекают при 85 °C в строго инертной атмосфере и завершаются в течение 2-24 ч [L = дициклогексил-(2',6'-диизопропилбифенил-2-ил)фосфин (RuPhos)] [*J. Org. Chem.*, 2009, 74, 973.].

Эффективность новых катализаторов в найденных условиях настолько высока, что все реакции с участием как активированных арилбромидов, так и дезактивированных, завершаются в течение 3-10 мин. Гетерогенные катализаторы PdO/CeO_2 (**1**), PdO/TiO_2 (**2**) легко регенерируется с помощью центрифугирования и используется повторно. Особенно легко, с помощью внешнего магнита, происходит регенерация катализатора на основе магнитной окиси железа. На примере синтеза 2-(2-фурил)пиридин-3-амин показано, что вместо гетероарилбромидов в ряде случаев могут использоваться соответствующие хлориды. В присутствии 0.1 мол% регенерированного образца **3** реакция 3-амино-2-хлорпиридина с 2-фурилборной кислотой количественно протекает за 10 мин. Важно отметить, что высокая каталитическая активность (TON до 1000, TOF до 20000 ч⁻¹) разработанных композитов практически полностью сохраняется на протяжении 5-10-ти рециклов.

Высокая каталитическая активность композита $\text{PdO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ в водном этаноле позволила значительно интенсифицировать процесс кросс-сочетания и в реакции Хека [4] арилбромидов с акриловой кислотой, бутилакрилатом и стиролом (рис. 2). Все представленные на рис. 2 синтезы выполнены на одной порции катализатора после регенерации из реакции Сузуки. Регенерация катализатора осуществлялась декантацией с помощью внешнего магнита. Продолжительность процесса регенерации не превышает 10-15 мин.

Рис. 2. Катализ реакции Хека одной порцией регенерированного $\text{PdO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Проведение каталитического процесса в водном спирте позволило значительно интенсифицировать и реакцию Соногаширы. В присутствии $\text{PdO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (0.1 мол% Pd) и 1 мол% AgI реакции фенилацетилена или пропаргилового спирта с арилбромидом завершались при 75 °C в течение 10 мин с высоким выходом целевых продуктов арилирования (рис.3). Важно отметить, что примене-

ние вместо иодида меди(I) добавок AgI позволяет проводить реакцию на воздухе в отсутствие инертной атмосферы. Все реакции проводились на катализаторе, регенерированном при помощи внешнего магнита из реакции Хека. Обычно, даже в условиях гомогенного катализа и в присутствии значительно большего количества палладиевого катализатора, реакция Соногаширы с участием арилбромидов протекает при более высокой температуре и за существенно больший промежуток времени [7].

Рис. 3. Катализ реакции Соногаширы 1 порцией регенерированного PdO/Fe₃O₄

Таким образом, выполненное исследование позволило разработать несколько новых многоразовых гетерогенных катализаторов, которые показали высокую эффективность в реакциях кросс-сочетания с привлечением широкого круга арилгалогенидов, арилборных кислот, олефинов и терминальных ацетиленов, включая гетероциклические аналоги. Полученные данные могут быть использованы в экономичных и экологически безопасных технологиях тонкого органического синтеза.

Список используемых источников:

1. *Transition Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: monograph.* New York: Wiley-VCH, 1998. P. 1-229.
2. *Topics in Current Chemistry. Cross-Coupling Reactions: monograph.* Heidelberg: Springer, 2002. Vol. 219. P. 1-241.
3. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis: monograph.* New York: John Wiley and Sons, 2002. Vol. 1. P. 213-589.
4. Beletskaya I.P., Cheprakov A.V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis // *Chem. Rev.* 2000. Vol. 100. № 8. P. 3009-3066.
5. Blaser H.-U., Indolese A., Schnyder A., Steiner H., Studer M. Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. Vol. 173. № 1. P. 3-18.
6. *Organometallics in Process Chemistry: monograph.* Berlin: Springer, 2004. P. 205-245.
7. Chinchilla R., Najera C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. № 3. P. 874-922.
8. Vries J.G. The Heck reaction in the production of fine chemicals // *Can. J. Chem.* 2001. Vol. 79. № 5-6. P. 1086-1092.
9. Barnard C. Challenges in Catalysis for Pharmaceuticals and Fine Chemicals // *Platinum Metals Rev.* 2008. Vol. 52. № 2. P. 110-113.
10. Chinchilla R., Najera C., Yus M. Metalated heterocycles in organic synthesis: Recent applications // *Arkivoc.* 2007. Vol. 2007. № X. P. 152-231.

11. Sasaki M., Fuwa H. *Total Synthesis of Polycyclic Ether Natural Products Based on Suzuki-Miyaura Cross-Coupling* // *Synlett*. 2004. № 11. P. 1851-1874.
12. Nicolaou K.C., Bulger P.G., Sarlah D. *Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. № 29. P. 4442-4489.
13. Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Manas M. *Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106. № 11. P. 4622-4643.
14. Yin L., Liebscher J. *Carbon-Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts* // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. № 1. P. 133-173.
15. Paul S., Islam Md.M., Islam Sk.M. *Suzuki-Miyaura reaction by heterogeneously supported Pd in water: recent studies* // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. № 53. P. 42193-42221.

© 2015, Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С.,
Белов Д.С., Веселов И.С.

*PdO@CeO₂, PdO@TiO₂ и PdO@Fe₃O₄ – многоразовые
гетерогенные катализаторы реакций кросс-
сочетания в водных средах*

© 2015, Bumagin N.A., Livantsov M.V., Alekseev R.S.,
Belov D.S., Veselov I.S.

*PdO@CeO₂, PdO@TiO₂ и PdO@Fe₃O₄ – reusable
heterogeneous catalysts of cross-coupling reactions
in aqueous media*