DOI: 10.17117/na.2016.09.02.120

<http://ucom.ru/doc/na.2016.09.02.120.pdf>

Поступила (Received): 03.09.2016

**Бумагин Н.А., Ливанцов М.В.,
Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С.
Pd-Содержащие слоистые двойные гидроксиды
в катализе реакций кросс-сочетания в водных средах**

**Bumagin N.A., Livantsov M.V., Alekseev R.S., Belov D.S., Veselov I.S.
Pd-containing layered double hydroxides in catalysis of cross-
coupling reactions in aqueous**

Разработаны методы синтеза и изучена каталитическая эффективность субнаноразмерных Pd-катализаторов на основе слоистых двойных гидроксидов. Показано, что новые катализаторы проявляют высокую активность в реакциях кросс-сочетания в водных средах и могут быть использованы повторно не менее 10 раз без видимой потери активности

We here reported the preparation and catalytic performance of subnanosize Pd-catalysts on layered double hydroxides. It has been demonstrated that the novel catalysts exhibit high activity in cross-coupling reactions in aqueous media and can be reused up to 10 times without loss of activity

Ключевые слова: палладий, гетерогенные катализаторы

Key words: palladium, heterogeneous catalysts

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

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

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

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

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

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

Белов Дмитрий Сергеевич

Кандидат химических наук, младший научный сотрудник

Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова

г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

Belov Dmitry Sergeevich

Candidate of Chemical Sciences, Jr. Researcher

Moscow state university named M.V. Lomonosov

Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

Веселов Иван Сергеевич

Кандидат химических наук, младший научный сотрудник

Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова

г. Москва, Ленинские Горы, 1/3

Veselov Ivan Sergeevich

Candidate of Chemical Sciences, Jr. 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

Соединения палладия являются эффективными катализаторами разнообразных реакций образования связи углерод-углерод и углерод-гетероатом [1-4]. Это, прежде всего, реакции Кумады, Негиши, Сузуки, Хека, Соногаширы и другие реакции кросс-сочетания, которые включают взаимодействие металлоорганических соединений, олефинов и терминальных ацетиленов с органическими галогенидами [5-13]. Процессы кросс-сочетания широко применяются в тонком органическом синтезе в качестве эффективных методов синтеза полифункциональных биариллов, арилированных олефинов и ацетиленов, а также их гетероциклических аналогов. Соединения этого типа являются структурными фрагментами современных лекарственных субстанций, входят в состав жидкокристаллических композиций, используются для разработки новых материалов.

Большое число последних исследований в этой области направлены на разработку эффективных гетерогенных катализаторов [14]. Особый интерес вызывают системы, в которых переходный металл катализатора находится в мелкодисперсном (наноразмерном, субнаноразмерном или атомном) состоянии, а стабилизатор-носитель содержит группы, способные образовывать прочные связи с металлом. Кроме того, использование в качестве носителя наноматериалов приведет к стабилизации размеров нанесенных палладиевых частиц и проявлению размерного эффекта в структурно чувствительных каталитических реакциях.

В данной работе сообщается о результатах исследований по разработке высокоэффективных гетерогенных Pd-катализаторов на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ). СДГ построены из положительно заряженных слоев, образованных гидроксидами разновалентных металлов, и подвижных анионов в межслойном пространстве. Большой практический интерес к СДГ вызван возможностью их применения в качестве селективных адсорбентов, катализаторов и предшественников катализаторов. Их преимуществом является возможность путем простого варьирования природы и соотношения металлов M^{2+}/M^{3+} , а также типа анионов в межслойном пространстве, удастся регулировать струк-

турные, текстурные, кислотно-основные и адсорбционных свойств СДГ-материалов [15] Наиболее подробно изучены и широко используются алюминий-магниевого СДГ, аналоги природного материала гидротальцита, получаемые простым и воспроизводимым методом соосаждения. Слоистый алюмомагний гидроксид состава $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]^+\text{Cl}^-$ был получен методом соосаждения при действии на водный раствор соответствующих хлоридов ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 3:1$) NaOH при pH 10 [16].

Нанесение «безлигандного» палладия [17] на полученный СДГ проводили по следующей модифицированной методике: 1.000 г $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]^+\text{Cl}^-$ (порошок белого цвета) диспергировали в 10 мл воды в течение 15 мин на ультразвуковой бане (50 Вт). К полученной суспензии при действии ультразвука прибавили 1 мл 0.1 М раствора Na_2PdCl_4 (0.1 ммоль, ~0.01 г Pd), при этом характерная темно-коричневая окраска палладата натрия в растворе быстро исчезла (~10 мин, проба на фильтровальной бумаге), а носитель окрасился в светло-коричневый цвет (рис. 1). Полученный светло-коричневый образец отфильтровали, промыли водой (3x5 мл) и высушили на воздухе при 80 °C в течение 1 ч. Выход образца $\text{Pd(II)}/[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8\text{Cl}]$, содержащего по данным атомно-абсорбционного анализа 1 вес% палладия, составил 1.0240 г (100%). В отсутствие ультразвуковой активации процесс нанесения палладия занимает 12 ч, а эффективность нанесения палладия не превышает 90 % [18]. Для сравнения активности в катализе нанесенный Pd(II) был восстановлен боргидридом натрия и получен образец с Pd(0) – $\text{Pd(0)}/[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8\text{Cl}]$ (темно серый порошок).

Рис. 1. Схема синтеза композита $\text{Pd(II)}/[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8\text{Cl}]$

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) образцы Pd(II)/[Mg₃Al(OH)₈Cl] и Pd(0)/[Mg₃Al(OH)₈Cl] содержат атомы магния, алюминия, кислорода, хлора и палладия. Сигналы в области энергии связи Pd 3d электронов первого образца представлены дублетом линий Pd 3d_{3/2} и Pd 3d_{5/2} при 342.8 and 337.4 эВ, что соответствует комплексам Pd(II). В восстановленном материале сигналы линий Pd 3d_{3/2}, 3d_{5/2} наблюдаются при 340.7 and 335.4 эВ.

Каталитическая активность полученных композитов Pd(II)/[Mg₃Al(OH)₈Cl] и Pd(0)/[Mg₃Al(OH)₈Cl] была протестирована в реакциях арилгалогенидов с арилборными кислотами (реакция Сузуки), олефинами (реакция Хека) и терминальными ацетиленами (реакция Соногаширы).

Реакция Сузуки

Руководствуясь задачами по разработке основ экологически безопасных процессов, при выборе растворителей для этих реакций мы ориентировались на воду в отсутствие органического растворителя. Реакции осуществлялись на 0,1 мол% Pd в воде при температуре кипения в присутствии K₂CO₃ и каталитических количеств Bu₄NBr (1 мол%) для водонерастворимых субстратов. В изученных условиях оба образца Pd(II)/[Mg₃Al(OH)₈Cl] и Pd(0)/[Mg₃Al(OH)₈Cl] проявляют близкую каталитическую активность, реакции осуществляются за короткий промежуток времени, т.е. активность разработанных гетерогенных катализаторов превышает активность лучших гомогенных катализаторов.

Рис. 2. Катализ композитом Pd/Fe₃O₄@SiO₂@C реакции Сузуки (1 порция катализатора)

Важно отметить, что реакции проводились на воздухе в отсутствие инертной атмосферы, хотя обычно катализируемые палладием реакции этого типа проводят в атмосфере аргона или азота.

В реакцию был введен широкий круг субстратов, что позволило синтезировать арилированные салициловые кислоты, тиофены, фураны, пиридины и пиримидины. Все изученные реакции протекают с высокими выходами, поэтому для выделения продуктов реакций не требуются хроматографические методы. После завершения реакции реакционная смесь разбавляется водой (водорастворимые продукты) или диэтиловым эфиром (нерастворимые в воде продукты), катализатор отделяется фильтрованием, промывается водой, спиртом и далее используется повторно. **На одной порции катализатора** были выполнены 9 реакций, представленные на рис. 2.

Реакция Хека

Затем новые каталитические материалы были испытаны в реакции Хека. **На одной порции катализатора** Pd(II)/[Mg₃Al(OH)₈Cl] были выполнены 8 реакций акриловой кислоты с арилбромидами, изображенные на рис. 3 (представлены препаративные выходы, выходы по данным ¹H ЯМР спектроскопии количественные).

Рис. 3. Катализ композитом Pd(II)/[Mg₃Al(OH)₈Cl] реакции Хека (1 порция катализатора)

Все реакции проводили при использовании 0,1 мол% регенерированного катализатора в водной среде на воздухе в присутствии K_2CO_3 и каталитических количеств Bu_4NBr (для водонерастворимых субстратов) при температуре кипения. Следует отметить, что при первом использовании катализатора для быстрого восстановления $Pd(II)$ в $Pd(0)$ в реакционную смесь был добавлен **1 мол% формиата натрия**. Продолжительность реакций (параметр не оптимизировался) составляла от 30 до 50 мин. В известных протоколах проведения реакции Хека продолжительность процесса обычно составляет несколько часов при использовании на порядок большего количества палладиевого катализатора при температуре 120-150 °C. С высокими выходами были синтезированы функционально замещенные коричные кислоты, и их гетероциклические аналоги, содержащие тиюфеновые, пиразольные, пиридиновые и пиримидиновые заместители.

Реакция Соногаширы

Композит $Pd(II)/[Mg_3Al(OH)_8Cl]$ был испытан в качестве катализатора реакции Соногаширы. Реакции проводили в воде при 100 °C на воздухе в присутствии регенерированного катализатора (0,1 мол% Pd) и 1 мол% AgI при использовании в качестве основания K_2CO_3 (3 моль на 1 моль $ArBr$) и 10 мол% трибутиламина (в расчете на $ArBr$) для всех типов субстратов.

Рис. 4. Катализ композитом $Pd(II)/[Mg_3Al(OH)_8Cl]$ реакции Соногаширы (1 порция катализатора)

В этих условиях реакции протекали за 10-40 мин, давая соответствующие продукты с высокими препаративными выходами. Таким образом, композит $\text{Pd(II)}/[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8\text{Cl}]$ был **8 раз успешно использован** в реакции Соногаширы без уменьшения каталитической активности (рис. 4). Важно отметить, что полученные 3-арил(гетеро-арил)пропаргильные спирты легко превращаются в соответствующие терминальные ацетилены в результате окисления-декарбонилирования *in situ* при действии технической двуокиси марганца и щелочи.

Таким образом, на основе слоистых двойных гидроксидов разработаны многообразные гетерогенные палладиевые катализаторы, которые проявляют очень высокую каталитическую активность и могут быть использованы повторно до 8 раз в реакции каждого типа без потери активности. Новые катализаторы позволяют проводить каталитические реакции в водных средах в отсутствие органических растворителей и инертной атмосферы. На основе катализаторов новыми композитами разработаны эффективные методы получения арилированных салициловых кислот, тиюфенов, фуранов, пиразолов, пиридинов, пиримидинов, олефинов и ацетиленов в водных средах. Полученные фундаментальные данные могут быть использованы в качестве основы при проектировании “зеленых” технологий тонкого органического синтеза.

Список используемых источников:

1. *Transition Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: monograph*. Ed. F. Diederich, P.J. Stang. New York: Wiley-VCH, 1998. P. 1-229.
2. I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. *The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis* // *Chem. Rev.* 2000. Vol. 100, № 8 – P. 3009-3066.
3. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis: monograph*. Ed E-i. Negishi. New York: John Wiley and Sons, 2002. Vol. 1. P. 213-589.
4. *Topics in Current Chemistry – Cross-Coupling Reactions: monograph*. Ed N. Miyaura. Heidelberg: Springer, 2002. Vol. 219. P. 1-241.
5. H.-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer. *Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. Vol. 173, № 1. P. 3-18.
6. J. G. de Vries. *The Heck reaction in the production of fine chemicals* // *Can. J. Chem.* 2001. Vol. 79, № 5-6. P. 1086-1092.
7. *Organometallics in Process Chemistry: monograph*. Ed. R. D. Larsen. Berlin: Springer, 2004. P. 205-245.
8. R. Chinchilla, C. Najera. *The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry* // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, № 3 – P. 874-922.
9. Barnard, C. *Challenges in Catalysis for Pharmaceuticals and Fine Chemicals* // *Platinum Metals Rev.* 2008. Vol. 52, № 2 – P. 110-113.
10. R. Chinchilla, C. Najera, M. Yus. *Metalated heterocycles in organic synthesis: Recent applications* // *Arkivoc.* 2007. Vol. 2007, – № X – P. 152-231.
11. M. Sasaki, H. Fuwa *Total Synthesis of Polycyclic Ether Natural Products Based on Suzuki-Miyaura Cross-Coupling* // *Synlett.* 2004. № 11 – P. 1851-1874.
12. K.C. Nicolaou, P.G. Bulger, D. Sarlah. *Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44, № 29 – P. 4442-4489.
13. A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Manas. *Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106, № 11 – P. 4622-4643.
14. L. Yin, J. Liebscher. *Carbon-Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts* // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, № 1 – P. 133-173.
15. S. He, Z. An, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan. *Layered double hydroxide-based catalysts: Nanostructure design and catalytic performance* // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49, № 53 – P. 5912-5920.
16. S. Miyata. *The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems $\text{Mg}_2+\text{Al}_3+\text{NO}_3^-$, $\text{Mg}_2+\text{Al}_3+\text{Cl}^-$, $\text{Mg}_2+\text{Al}_3+\text{ClO}_4^-$, $\text{Ni}_2+\text{Al}_3+\text{Cl}^-$ and $\text{Zn}_2+\text{Al}_3+\text{Cl}^-$* // *Clays Clay Miner.* 1975. Vol. 23, № 5 – P. 369-375.

17. N.A. Bumagin, V.V. Bykov *Ligandless palladium catalyzed reactions of arylboronic acids and sodium tetraphenylborate with aryl halides in aqueous media* // *Tetrahedron*. 1997. Vol. 53, №42. P. 14437-14450.
18. B.M. Choudary, S. Madhi, N.S. Chowdari, M.L. Kantam, B. Sreedhar. *Layered Double Hydroxide Supported Nanopalladium Catalyst for Heck-, Suzuki-, Sonogashira-, and Stille-Type Coupling Reactions of Chloroarenes* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, №47. P. 14127-14136.

© 2016, Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С.,
Белов Д.С., Веселов И.С.

*Pd-Содержащие слоистые двойные гидроксиды в
катализе реакций кросс-сочетания в водных средах*

© 2016, Bumagin N.A., Livantsov M.V., Alekseev R.S.,
Belov D.S., Veselov I.S.

*Pd-containing layered double hydroxides in catalysis
of cross-coupling reactions in aqueous*