DOI: 10.17117/na.2016.09.02.128

<http://ucom.ru/doc/na.2016.09.02.128.pdf>

Поступила (Received): 03.09.2016

**Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С.,
Белов Д.С., Веселов И.С.
Субнаноразмерные Pd-катализаторы на основе
металл-органических каркасных соединений**

**Bumagin N.A., Livantsov M.V., Alekseev R.S., Belov D.S., Veselov I.S.
Subnanosize Pd-catalysts on metal-organic framework supports**

Разработаны методы синтеза и изучена каталитическая эффективность субнаноразмерных Pd-катализаторов на основе металл-органических каркасных носителей. Показано, что новые катализаторы проявляют высокую активность в реакциях кросс-сочетания в водных средах и могут быть использованы повторно не менее 10 раз без потери активности
Ключевые слова: палладий, гетерогенные катализаторы, металл-органические каркасные носители, реакции кросс-сочетания

We here reported the preparation and catalytic performance of subnanosize Pd-catalysts on metal-organic frame-work supports. 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

Key words: heterogeneous catalysts palladium, metal-organic framework supports, cross-coupling reactions

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

Каталитические процессы кросс-сочетания [1-3], открытые в 70-е годы прошлого столетия, находят все возрастающее применение в практике тонкого органического синтеза в качестве достаточно универсальных и надежных методов образования новой связи углерод-углерод в ряду ароматических, гетероциклических и ненасыщенных соединений. Многочисленные примеры использования этих методов для синтеза лекарственных субстанций, жидкокристаллических композитов, электропроводящих полимеров, новых материалов и органических интермедиатов представлены в обзорах [4-13]. Самое пристальное внимание в литературе по катализу уделяется разработке гетерогенных катализаторов, поскольку они в отличие от гомогенных катализаторов легко отделяются от продуктов реакций и могут быть использованы многократно. Детальный анализ методов получения гетерогенных катализаторов и различных аспектов применения гетерогенного катализа в тонком органическом синтезе представлен в обзоре [14].

Цель данного исследования заключалась в разработке удобных и технологичных методов синтеза нанопористых металл-органических каркасных соединений для последующего нанесения на них палладия. Металл-органические каркасные соединения (metal organic frameworks, MOF) представляют собой трехмерные координационные полимеры, структурная единица которых сформирована ионами металла, соединенными полидентатными органическими лигандами (линкерами) в 3D-решетку. Характеризуясь четко определенной структурой, высокой кристаллическостью, большой пористостью и удельной поверхностью (до 6000 м²/г), однородным распределением пор по размерам, а также возможностью гибкого варьирования структуры и химического состава каркаса в широких пределах, MOF являются реальной альтернативой традиционным неорганическим носителям для создания на их основе высокоэффективных гетерогенных катализаторов [15].

Из множества синтезированных к настоящему времени MOF (более 10000) наиболее перспективными с практической точки зрения представлялось применение в качестве носителей для иммобилизации палладия наиболее доступных и устойчивых к гидролитическому расщеплению каркасных структур типа NH₂MIL-125(Ti) (MIL – Material from Institut Lavoisier). Металл-органический каркас NH₂MIL-125(Ti) имеет состав [Ti₈O₈(OH)₄(O₂CC₆H₃(NH₂)CO₂)₆]_n, (М.в. 1654) и построен из циклических октамерных кластеров [Ti₈O₈(OH)₄], состоящих из соединенных по ребрам или углам TiO₅(OH)-октаэдров. Связывание октамерных единиц [Ti₈O₈(OH)₄] с помощью 2-аминотерефталатных лигандов приводит к

формированию квази-кубической тетрагональной структуры с октаэдрическими (10.7 Å) и тетраэдрическими (4.7 Å) порами, доступными через окна размером 5–7 Å (рис. 1).

Рис. 1. Строение $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ -каркаса (без атомов водорода):
 Ti - зеленые октаэдры; O -красные сферы; C -черные сферы; N -синие сферы).
Большие желтые и голубые сферы обозначают пустое пространство (поры)
внутри октаэдрических и тетраэдрических ячеек, соответственно [16]

Металл-органический каркасный носитель $\text{NH}_2\text{MIL-125(Ti)}$ был получен из 2-аминотерефталевой кислоты (15 ммоль), тетрабутоксититана (10 ммоль) в 12 мл смеси диметилформаид-метанол (5:1 по объему) по модифицированной методике в условиях микроволнового облучения (120 °C, 20 мин). Применение микроволновой активации позволило сократить время синтеза с 16 ч (сольвотермальный синтез) до 20 мин, немного снизить температуру (со 150 °C до 120 °C) и проводить процесс при атмосферном давлении. Полученный мелкокристаллический желтый порошок был промыт метанолом, высушен на воздухе и активирован при 150 °C в вакууме в течение 3 ч. Поскольку данные элементного анализа полученного образца $\text{NH}_2\text{MIL-125(Ti)}$ хорошо соответствовали ожидаемому составу $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_{36}\text{Ti}_8$, а вид дифрактограммы соответствовал литературным данным для сольвотермального образца [16], дальнейшие исследования физико-химических свойств носителя не проводили.

Первоначально была осуществлена гетерогенизация на $\text{NH}_2\text{MIL-125(Ti)}$ «безлигандного» палладия [17]. В качестве источника «безлигандного» палладия использовался 0.1 М раствор Na_2PdCl_4 в метаноле. Синтез гетерогенных катализаторов проводили по следующей методике: к 1 г каркасного носителя (образец был дополнительно высушен в вакууме при 150 °C в течение 2 ч) при действии ультразвука прибавили 0.5 мл 0.2 М раствора Na_2PdCl_4 (0.1 ммоль, ~0.01 г Pd), при этом характерная темно-коричневая окраска палладата натрия быстро исчезла, а цвет носителя углубился.

Рис. 1. Дифрактограммы $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$, восстановленного и регенерированного после катализа (и дополнительно восстановленного NaBH_4) образцов $\text{Pd/NH}_2\text{MIL-125(Ti)}$, содержащих по 5 вес% Pd

Практически сухую суспензию перемешивали 1 ч на воздухе до полного испарения метанола, затем сушили до постоянного веса при 80 °C в течение 1 ч. Получен образец $\text{Pd(II)/NH}_2\text{MIL-125(Ti)}$ весом 1.29 г (1 г носителя + 0.294 г Na_2PdCl_4). Синтезированный $\text{Pd(II)/NH}_2\text{MIL-125(Ti)}$ представляет собой порошок светло-коричневого цвета. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) образец содержит 1 вес% Pd или 0.1 ммоль Pd/г (количественное нанесение палладия). Важно отметить, что нанесенный палладий за счет комплексообразования с амино группой прочно удерживается в порах носителя и не смывается при действии метанола и воды даже при нагревании.

По предварительным данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) образец $\text{Pd(II)/NH}_2\text{MIL-125(Ti)}$, отмытый от хлорида натрия и тщательно растертый в порошок, содержит атомы титана, кислорода, углерода, азота, хлора и палладия). Сигналы в области энергии связи Pd 3d электронов представлены дублетом линий Pd 3d_{3/2} и Pd 3d_{5/2} при 343.7 and 338.3 эВ, что характерно для комплексов Pd(II). Для образца сравнения Pd(0)/NH₂MIL-125(Ti), полученного восстановлением избытком NaBH_4 в водном растворе, сигналы Pd 3d_{3/2} и Pd 3d_{5/2} находятся при 340.5 и 335.2 эВ, соответственно. Важно отметить, что в спектре регенерированного после многократного использования в реакции Сузуки катализатора (см. табл.1) на фоне очень интенсивных сигналов Pd(II) наблюдаются очень слабые сигналы Pd 3d электронов Pd(0) (340.6 и 335.3 эВ).

В тоже время, дифрактограммы исходного $\text{Pd(II)/NH}_2\text{MIL-125(Ti)}$, восстановленного $\text{Pd(0)/NH}_2\text{MIL-125(Ti)}$ и регенерированного после катализа образцов не содержали дополнительных по сравнению с носителем дифракционных

сигналов, которые могли бы соответствовать какой-либо форме палладия. Эти результаты косвенно указывают на то, что палладий находится в высокодисперсном (субнаноразмерном) состоянии и равномерно распределен по пористому носителю в виде соответствующих аминоккомплексов. При увеличении количества нанесенного палладия до 5 вес% на дифрактограммах восстановленного (fresh) и регенерированного (и дополнительно восстановленного NaBH_4) образцов $\text{Pd}/\text{NH}_2\text{MIL-125}(\text{Ti})$ видны характерные рефлексy плоскостей (111) и (220) fcc-решетки Pd (рис. 2).

Испытания каталитической активности образца $\text{Pd}(\text{II})/\text{NH}_2\text{MIL-125}(\text{Ti})$ и возможности его многократного применения были выполнены на модельной реакции 3-бромбензойной кислоты со склонной к протодеборированию 4-метоксифенилборной кислотой. Реакции проводили на воздухе в отсутствие инертной атмосферы в воде при 100 °C в присутствии 0.1 мол% Pd и карбоната калия в качестве основания. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные по испытанию $\text{Pd}(\text{II})/\text{NH}_2\text{MIL-125}(\text{Ti})$ в реакции 3-бромбензойной кислоты с 4-метоксифенилборной кислотой*

Pd	Выход**, %				TON				TOF, ч ⁻¹			
$\text{Pd}(\text{II})/\text{NH}_2\text{MIL-125}(\text{Ti})$	100				1000				12000			
Рецикл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Pd	Выход**, %											
$\text{Pd}(\text{II})/\text{NH}_2\text{MIL-125}(\text{Ti})$	100	96	98	99	97	98	96	96	98	97		

*Ar-Br (1 ммоль), Ar'B(OH)₂ (1.2 ммоль), K₂CO₃ (2.5 ммоль), 5 мл H₂O;

**Выход по данным ¹H ЯМР

Из данных табл. 1 видно, что разработанный композит $\text{Pd}(\text{II})/\text{NH}_2\text{MIL-125}(\text{Ti})$ проявляют очень высокую каталитическую активность (TON 1000, TOF 12000 ч⁻¹). В присутствии всего 0.1 мол% этого катализатора реакция завершается за 10 мин (продолжительность реакции не оптимизировалась), давая с количественным выходом продукт кросс-сочетания. Важно отметить, что каталитическая активность разработанного катализатора на основе металл-органического каркаса практически полностью сохраняется на протяжении 5-10-ти циклов (табл. 1, нижняя часть).

Полученный $\text{Pd}(\text{II})/\text{NH}_2\text{MIL-125}(\text{Ti})$ был использован далее в качестве многократного катализатора в реакции Сузуки с участием самых проблемных гетероарилборных кислот. В присутствии 0.1 мол% Pd, 2,5 мол. экв. K₂CO₃, (50 % водный метанол, 75 °C) 2-фурил- и 2-тиенилборные кислоты реагируют с различными арилбромидами с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями, давая соответствующие гетеробииарилы с высокими выходами (рис. 3). Все реакции проводились в отсутствие инертной атмосферы. Новые ка-

тализаторы проявляют активность, несвойственную гетерогенным катализаторам. Так, реакция 4-бромбензойной кислоты с 2-фурилборной кислотой осуществляется в кипящем водном метаноле, давая через 15 мин целевой продукт с выходом 95 %.

Рис. 3. Схема реакции Сузуки с участием гетероарилборных кислот в водном метаноле при катализе Pd(II)/NH₂MIL-125(Ti)

Эффективность нового катализатора в найденных условиях настолько высока, что все реакции с участием как активированных арилбромидов, так и дезактивированных, завершаются в течение 5-15 мин. Гетерогенный катализатор легко регенерируется с помощью центрифугирования и используется повторно. Активность катализатора сохраняется на высоком уровне в течение, по крайней мере, 5-ти рециклов (рис. 3). На примере синтеза 2-(2-фурил)пиридин-3-амина показано, что вместо гетероарилбромидов в ряде случаев могут использоваться соответствующие хлориды. В присутствии 0.1 мол% катализатора реакция 3-амино-2-хлорпиридина с 2-фурилборной кислотой количественно протекает за 10 мин.

Ниже представлены характеристики некоторых из синтезированных соединений.

4-(2-Фурил)бензойная кислота. Белый кристаллический порошок, т. пл. 231–232 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆-CDCl₃, 1:3), δ, м. д. (J, Гц): 6.65 (1H, д, J = 3.4, J = 1.8, H-4 Fur); 7.15 (1H, д, J = 3.4, H-3 Fur); 7.78–7.83 (3H, м, H-3,5, H-5 Fur); 7.98 (2H, д, J = 8.5, H-2,6); 12.90 (1H, уш. с, COOH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆-CDCl₃, 1:3), δ, м. д.: 104.8 (C-3 Fur); 108.9 (C-4 Fur); 125.3 (C-1); 128.4 (C-3,5); 130.2 (C-2,6); 133.3 (C-4); 141.8 (C-5 Fur); 154.6 (C-2 Fur); 171.1 (COOH). Найдено, %: C 70.12; H 4.35. C₁₁H₈O₃. Вычислено, %: C 70.21; H 4.29.

2-(2-Тиенил)бензойная кислота. Кристаллический порошок телесного цвета, т. пл. 97–98 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆-CDCl₃, 1:3), δ, м. д. (J, Гц): 7.04–7.12 (2H, м, H-3,4 Th); 7.36 (1H, д, J = 4.9, J = 1.3, H-5 Th); 7.60–7.80 (3H, м, H-4,5,6); 7.89

(1H, д, $J = 7.6$, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСO- d_6 -CDCl $_3$, 1:3), δ , м. д.: 126.1 (C-5 Th); 126.9 (C-3 Th); 127.3 (C-4, Th); 127.9 (C-4); 130.2 (C-2); 130.6 (C-3); 131.8 (C-6); 132.0 (C-5); 135.3 (C-1); 141.7 (C-2 Th); 171.1 (COOH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 204 [M] $^+$ (100), 187 (23), 171 (35), 115 (27). Найдено, %: C 64.60; H 4.02; S 15.61. C $_{11}$ H $_8$ O $_2$ S. Вычислено, %: C 64.69; H 3.95; S 15.70.

2-(2-Тиенил)анилин. Светло-коричневый порошок, т. пл. 36–37 °C. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3451, 3373, 3069, 2992, 2924, 1615, 1488, 1452, 1304, 1204, 1158, 955, 848, 751, 703. Спектр ЯМР ^1H (CDCl $_3$), δ , м. д. (J , Гц): 3.96 (2H, уш. с, NH $_2$); 6.76–6.82 (2H, м, H-3,5); 7.10–7.17 (2H, м, H-4, H-4 Th); 7.19 (1H, д, $J = 3.1$, H-3 Th); 7.28 (1H, д, $J = 7.6$, H-6); 7.32 (1H, $J = 5.3$, H-5 Th). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl $_3$), δ , м. д.: 115.9 (C-3); 118.5 (C-5); 120.0 (C-1); 125.2 (C-5 Th); 125.8 (C-3 Th); 127.5 (C-4 Th); 129.1 (C-4); 131.0 (C-6); 141.5 (C-2 Th); 144.0 (C-2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 175 [M] $^+$ (91), 147 (10), 130 (100), 115 (22), 103 (25). Найдено, %: C 68.48; H 5.26; N 7.90; S 18.36. C $_{10}$ H $_9$ NS. Вычислено, %: C 68.54; H 5.18; N 7.99; S 18.30.

4-(2-Фурил)бензальдегид. Светло-жёлтый порошок, т. пл. 43–44 °C. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3018, 2917, 2849, 1696, 1608, 1565, 1476, 1215, 1169, 1012. Спектр ЯМР ^1H (CDCl $_3$), δ , м. д. (J , Гц): 6.52 (1H, д, д, $J = 3.3$, $J = 2.0$, H-4 Fur); 6.83 (1H, д, $J = 3.3$, H-3 Fur); 7.54 (1H, д, $J = 2.0$, H-5 Fur); 7.79 (2H, д, д, $J = 8.0$, $J = 2.5$, H-3,5); 7.88 (2H, д, д, $J = 8.0$, $J = 2.0$, H-2,6); 9.99 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl $_3$), δ , м. д.: 108.1 (C-3 Fur); 112.2 (C-4 Fur); 123.8 (C-3,5); 130.3 (C-2,6); 134.8 (C-4); 136.0 (C-1); 143.6 (C-5 Fur); 152.5 (C-2 Fur); 191.5 (CHO). Найдено, %: C 76.66; H 4.77. C $_{11}$ H $_8$ O $_2$. Вычислено, %: C 76.73; H 4.68.

2-(2-Фурил)пиридин-3-амин. Светло-жёлтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl $_3$), δ , м. д. (J , Гц): 4.52 (2H, уш. с, NH $_2$); 6.56 (1H, д, д, $J = 3.4$, $J = 1.8$, H-4 Fur); 6.97 (1H, д, $J = 3.3$, H-3 Fur); 7.02 (1H, д, д, $J = 9.4$, $J = 1.9$, H-4); 7.17 (1H, д, д, $J = 9.4$, $J = 4.2$, H-5); 7.40 (1H, д, $J = 1.8$, H-5 Fur); 7.91 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.9$, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl $_3$), δ , м. д.: 107.8 (C-3 Fur); 110.5 (C-4 Fur); 122.3 (C-4); 123.6 (C-5); 138.5 (C-2); 139.7 (C-3); 141.9 (C-5 Fur); 142.7 (C-6); 151.2 (C-2 Fur). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 160 [M] $^+$ (100), 131 (62), 104 (17). Найдено, %: C 67.41; H 5.10; N 17.43. C $_9$ H $_8$ N $_2$ O. Вычислено, %: C 67.49; H 5.03; N 17.49.

Таким образом, выполненное исследование позволило разработать несколько типов новых многофазовых гетерогенных катализаторов, которые показали высокую эффективность в реакциях кросс-сочетания с привлечением широкого круга арилгалогенидов и арилборных кислот, 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.* Ed. F. Diederich, P.J. Stang. New York: Wiley-VCH, 1998. P. 1-229.
2. *Topics in Current Chemistry – Cross-Coupling Reactions: monograph.* Ed N. Miyaura. Heidelberg: Springer, 2002. Vol. 219. P. 1-241.
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. Beletskaya, I. P. *The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis* / I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov // *Chem. Rev.* 2000. Vol. 100, № 8 – P. 3009-3066.

5. Blaser, H.-U. *Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis* / H.-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. Vol. 173, № 1. P. 3-18.
6. *Organometallics in Process Chemistry: monograph*. Ed. R. D. Larsen. Berlin: Springer, 2004. P. 205-245.
7. Chinchilla, R. *The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry* / R. Chinchilla, C. Najera // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, № 3 – P. 874-922.
8. De Vries, J. G. *The Heck reaction in the production of fine chemicals* / J. G. de Vries // *Can. J. Chem.* 2001. Vol. 79, № 5-6. P. 1086-1092.
9. Barnard, C. *Challenges in Catalysis for Pharmaceuticals and Fine Chemicals* / C. Barnard // *Platinum Metals Rev.* 2008. Vol. 52, № 2 – P. 110-113.
10. Chinchilla, R. *Metalated heterocycles in organic synthesis: Recent applications* / R. Chinchilla, C. Najera, M. Yus // *Arkivoc.* 2007. Vol. 2007, – № X – P. 152-231.
11. Sasaki, M. *Total Synthesis of Polycyclic Ether Natural Products Based on Suzuki-Miyaura Cross-Coupling* / M. Sasaki, H. Fuwa // *Synlett.* 2004. № 11 – P. 1851-1874.
12. Nicolaou, K. C. *Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis* / K.C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44, № 29 – P. 4442-4489.
13. Roglans, A. *Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* / A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Manas // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106, № 11 – P. 4622-4643.
14. Yin, L. *Carbon–Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts* / L. Yin, J. Liebscher // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, № 1 – P. 133-173.
15. Xuan W. *Mesoporous metal–organic framework materials* / C. Zhu, Y. Liu, Y. Cui. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41, № 5 – P. 1677–1695.
16. Guo, X. Y. *Mixed matrix membranes incorporated with amine-functionalized titanium-based metal-organic framework for CO₂/CH₄ separation* / Guo, X. Y. Huang, H. L., Ban, Y. J., Yang, Q. Y., Xiao, Y. L., Li, Y. S., Yang, W. S., Zhong, C. L. // *J. Membr. Sci.* 2015, 478, 130. 2015. Vol. 478, – P. 130-139.
17. Bumagin, N.A. *Ligandless palladium catalyzed reactions of arylboronic acids and sodium tetraphenylborate with aryl halides in aqueous media* / N. A. Bumagin, V. V. Bykov // *Tetrahedron.* 1997. Vol. 53, №42. P. 14437-14450.

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

Субнаноразмерные Pd-катализаторы на основе
металл-органических каркасных соединений

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

Subnanosize Pd-catalysts on metal–organic
framework supports