

УДК 542.973+544.473-039.63-386

## **ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА МАРКИ MN270 ДЛЯ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ-МИЯУРА**

**Е.С. Бахвалова, магистрант кафедры биотехнологии и химии**  
**Н.А. Немыгина, специалист по учебно-методической работе кафедры**  
**стандартизации, сертификации и управления качеством**  
**Л.Ж. Никошвили, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии и химии**  
Тверской государственной технической университет  
г. Тверь

Реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияура является одним из самых известных и эффективных способов образования углерод-углеродной связи и широко используется в современной органической химии. Среди продуктов реакции Сузуки можно выделить фармакологически активные вещества. Например, флурбипрофен (коммерчески доступный нестероидный противовоспалительный и обезболивающий препарат, широко применяющийся для лечения воспаления и боли при артрите), динемидин и оксимидин (мощные противоопухолевые агенты). С помощью кросс-сочетания Сузуки также производят немертеллин, который нашел свое применение в качестве противообрастающего средства для судов и морских сооружений, различные полимеры и другие органические соединения, включая самые сложные [1].

Реакция Сузуки протекает в мягких условиях в присутствии катализатора и основания, характеризуется отсутствием негативного воздействия примесей воды, а также толерантностью к различным функциональным группам [2].

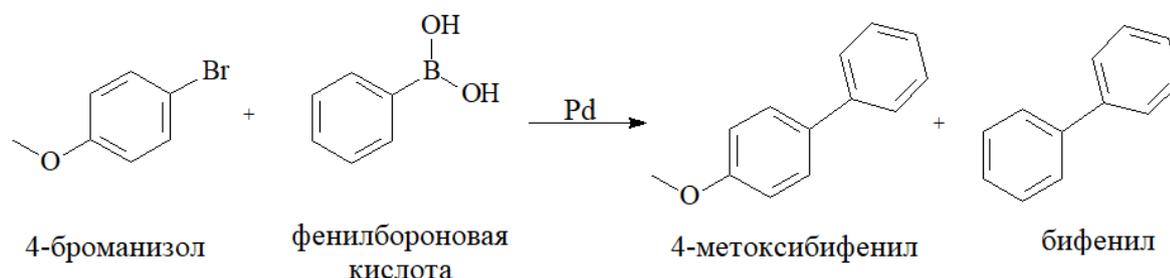
Переходные металлы могут катализировать большое количество органических реакций, к их числу относится и реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияура. Палладий считается одним из наиболее эффективных металлов-катализаторов процесса образования углерод-углеродной связи. В последнее время большой интерес вызывают наночастицы палладия в связи с тем, что они являются перспективной альтернативой объемным катализаторам, благодаря высокоразвитой площади поверхности. Также использование наночастиц палладия позволяет синтезировать безлигандные каталитические системы, снижающие затраты на проведение процесса кросс-сочетания, упрощающие процедуру обработки и выделение конечного продукта [3]. Недостатком таких систем служит снижение каталитической активности, которое можно объяснить необратимым вымыванием палладия в раствор [4]. В катализаторах данного типа происходят различные динамические процессы (вымывание, образование кластеров, агрегация), это приводит к тому, что

палладий существует в различных формах, одна из которых, по меньшей мере, проявляет каталитическую активность. Для описания таких катализаторов был предложен термин каталитические системы «коктейльного» типа – динамические системы, состоящие из разнообразных металлических частиц: комплексов, кластеров и наночастиц. Они могут находиться как в равновесии друг с другом, так и необратимо превращаться из одной формы в другую [5].

Постоянное взаимопревращение растворенной, наноразмерной и твердой форм палладия затрудняет определение преобладающего механизма каталитической реакции. Вопрос о ее протекании в растворе или на поверхности твердого катализатора остается открытым. Работы, посвященные исследованию пути протекания реакции кросс-сочетания Сузуки, содержат противоречивые данные. Существуют публикации содержащие информацию о гетерогенном протекании реакции Сузуки-Мияура [6]. Есть работы, указывающие на гомогенный катализ, в ходе которого вещества взаимодействуют не на поверхности наночастиц, а в объеме раствора [3].

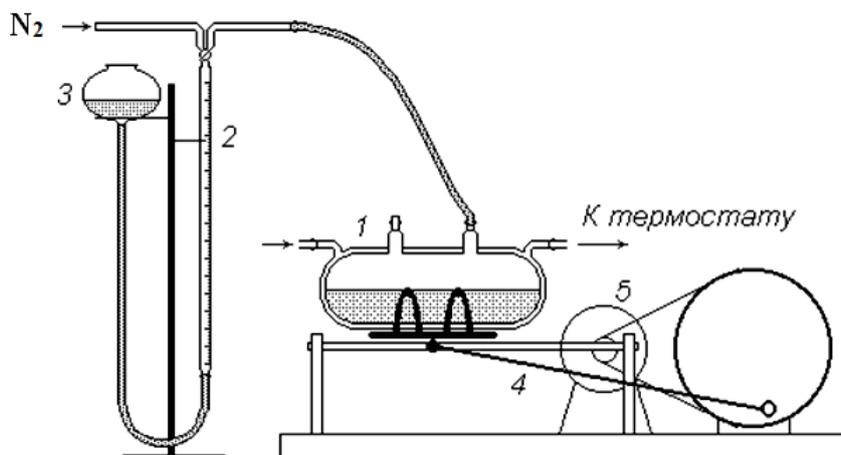
В рамках данной работы было проведено исследование кинетических закономерностей кросс-сочетания Сузуки на примере модельной реакции между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль), в присутствии 50 мг катализатора Pd/MN270 и NaOH (1.5 ммоль). Каталитическая система Pd/MN270 (содержание палладия 1.5 масс.%) была синтезирована методом импрегнации сверхсшитого полистирола марки MN270 раствором  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ . Восстановление катализатора происходило в течение трех часов в токе водорода при температуре 300 °С.

Смесь этанола и воды 5:1 использовали в качестве растворителя. Реакцию проводили при 60 °С в атмосфере азота. Основным продуктом реакции является 4-метоксибифенил, побочным – бифенил, который образуется в результате гомосочетания фенилбороновой кислоты. Анализ проб катализата проводился методом GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S).



Исследование проводилось на установке, представленной на рисунке 1. Субстрат, растворитель и катализатор подавались через один из штуцеров стеклянного термостатируемого реактора периодического действия 1 (объемом 70 см<sup>3</sup>), второй штуцер использовался для подвода газа (азота). Установка также оснащена бюреткой 2 и уравнительным сосудом 3 для продувки реакционной массы азотом. Реактор через кривошипно-шатунный

механизм 4 приводился в движение электродвигателем 5 (максимальное число двухсторонних качаний – 900 кач/мин).



1 – реактор, 2 – измерительная бюретка, 3 – уравнильный сосуд, 4 – кривошипно-шатунный механизм, 5 – электродвигатель

Рис. 1 – Установка для проведения реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура при атмосферном давлении

При проведении серии опытов с варьированием скорости перемешивания для невосстановленного образца Pd/MN270 в диапазоне от 200 до 850 двухсторонних качаний в минуту было выяснено, что конверсия 4-броманизала растет с увеличением количества качаний, причем скорость реакции на начальном этапе мало зависит от скорости перемешивания. Высокую начальную активность можно объяснить гомогенным механизмом реакции, начинающейся с быстрой стадии трансметаллирования с участием соли палладия (II) и образованием наночастиц Pd(0). Затем в реакцию вступают сформированные наночастицы, поверхность которых через какое-то время оказывается занята адсорбированными субстратами и продуктами реакции, чем можно объяснить их низкую активность.

Варьирование массы невосстановленного катализатора Pd/MN270 показало, что начальная скорость реакции прямо пропорциональна концентрации палладия. Порядок реакции по катализатору был равен единице, что подтвердило отсутствие как внешнедиффузионных, так и внутридиффузионных торможений.

В целом, данные полученные для катализатора Pd/MN270 в ходе исследования кинетики реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура позволили сделать вывод о том, что процесс протекает по гомогенному механизму с лимитированием общей скорости процесса скоростью окислительного присоединения 4-броманизола к Pd(0).

Также было установлено, что независимо от того, восстановлен катализатор в токе водорода или нет, конверсия 4-броманизола, достигаемая за время реакции 1 час, находится в диапазоне от 90% до 95%, что делает

катализаторы на основе СПС марки MN270 перспективными для дальнейшего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-00429).

### Список литературы:

1. *Gujral, S.S.* Suzuki Cross Coupling Reaction- A Review / S.S. Gujral, S. Khatri, P. Riyal, V. Gahlot // Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences, 2012. – Vol. 2. – Iss. 4. – P. 351–367.
2. *Jutand, A.* Transition metal-catalyzed carbon–carbon cross-coupling / A. Jutand, G. Lefevre // Arene Chemistry: Reaction Mechanisms and Methods for Aromatic Compounds, 2015. – P. 513–545.
3. *Peerez-Lorenzo, M.* Palladium Nanoparticles as Efficient Catalysts for Suzuki Cross-Coupling Reactions // Physical Chemistry Letters, 2011. – P. 167–174.
4. *Astruc, D.* Palladium Nanoparticles as Efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon-Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View // Inorganic Chemistry, 2007. – Vol. 46. – Iss. 6. – P. 1884–1894.
5. *Eremin, D.B.* Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Coctails” of catalysts and dynamic systems / D.B. Eremin, V.P. Ananikov // Coord. Chem. Rev, 2017. – V. 346. – P. 2–19.
6. *Шмидт, А. Ф.* Твердофазная реакция Сузуки-Мияуры в присутствии соединений палладия / А. Ф. Шмидт, А. А. Курохтина, Е. В. Ларина, Н. А. Лагода // XX Международная «Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов». – Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2013. – С. 777.