

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СОНОГАШИРА

Ксенофонтова Екатерина Дмитриевна

магистрант, Тверской государственный технический университет, РФ, г. Тверь

Никошвили Линда Жановна

научный руководитель, канд. хим. наук, доцент, Тверской государственный технический университет, РФ, г. Тверь

APPLICATION OF POLYMER-STABILIZED PALLADIUM NANOPARTICLES AS A CATALYST OF THE REACTION OF SONOGASHIRA CROSS-COUPPLING

Ksenofontova Ekaterina Dmitrievna

master student Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Russia, Tver

Linda Nikoshvili

candidate of chemical sciences, assistant professor, Tver State Technical University, Russia, Tver

Аннотация. Данная работа посвящена изучению влияния условий реакции (температуры и состава реакционной смеси) на реакцию кросс-сочетания Соногашира с использованием наноразмерного палладиевого катализатора на основе сверхсшитого полистирола. Показано, что при температуре 90°C в отсутствии аминов и меди достигается 99.2% конверсия 4-йоданизола.

Abstract. This work is devoted to the study of the influence of reaction conditions (temperature and composition of reaction mixture) on the reaction of Sonogashira cross-coupling using nanoparticulate palladium catalyst based on hyper-crosslinked polystyrene. It was shown that 99.2% conversion of 4-iodoanisole is achieved at 90°C at the absence of amines and copper.

Ключевые слова: кросс-сочетание Соногашира; 4-йоданизол; фенилацетилен; сверхсшитый полистирол; палладий; безлигандные катализаторы.

Keywords: Sonogashira cross-coupling; 4-iodoanisole; phenylacetylene; hyper-crosslinked polystyrene; palladium; ligandless catalysts.

За последние четыре десятилетия были достигнуты значительные успехи в катализируемых палладием реакциях кросс-сочетания с образованием углерод-углеродных связей [1, с. 319]. Реакция кросс-сочетания Соногашира была предложена в 1975 году. Эта реакция является аналогом реакций Кассара [2, с. 253], Дика и Хека [3, с. 260]. Данные реакции наиболее часто

используются для образования углерод-углеродных связей между ароматическими соединениями и веществами, содержащими кратные С-С связи. Они находят применение в различных областях [4, с. 463] и стали незаменимы в синтезе активных фармацевтических ингредиентов [5, с. 227].

В качестве катализаторов реакции Соногашира используют как гомогенные комплексы палладия [6, с. 2798], так и безлигандные катализаторы [7, с. 15], содержащие, как правило, наночастицы палладия в качестве источника каталитически активных форм. Существует большое число катализаторов, для синтеза которых применяются различные органические и неорганические носители с целью предотвращения агломерации наночастиц Pd, а также для облегчения процедуры отделения катализатора, его последующей регенерации и повторного использования. Полимерные материалы являются перспективными носителями для синтеза наночастиц металлов (в частности, Pd) и их стабилизации с целью применения в реакциях кросс-сочетания.

В рамках данной работы для реакции кросс-сочетания Соногашира использовали безлигандный катализатор, а именно, наночастицы Pd диаметром 8 нм, стабилизированные в порах сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN270 (Purolite Int.). Катализатор на основе СПС получали пропиткой полимера раствором $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в тетрагидрофуране с последующим восстановлением в токе водорода (100 мл/мин) при 300°C в течение 3 ч.

Исследование каталитических свойств синтезированного образца Pd/СПС проводили на примере модельной реакции кросс-сочетания (рисунок 1) между фенилацетиленом и 4-йоданизолом. В качестве растворителя использовали диметилсульфоксид (ДМСО). Кроме того, в реакционную смесь добавляли безводный CH_3COONa , тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

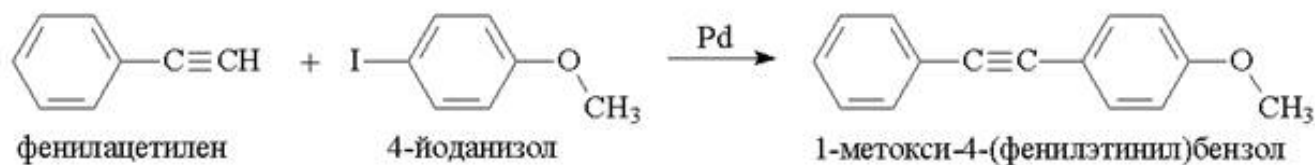


Рисунок 1. Схема реакции кросс-сочетания Соногашира

Реакцию осуществляли в термостатируемом стеклянном реакторе периодического действия в следующих условиях: 1 ммоль 4-йоданизола, 1.5 ммоль фенилацетилена, 1.5 ммоль CH_3COONa , 3 ммоль $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, 10 мольн.% ТБАБ (по отношению к 4-йоданизолу), 0.235 мольн.% Pd, 30 мл ДМСО. Реакцию проводили в инертной атмосфере (азот). Пробы анализировались методом GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S). Для построения калибровочных кривых были использованы растворы химически чистых веществ в изопропанолe, а в качестве внутреннего стандарта – дифениламин.

В ходе изучения реакции Соногашира было рассмотрено влияние температуры в диапазоне 60 до 100°C на скорость превращения 4-йоданизола. Было показано, что при 100°C уже через пять минут реакции конверсия 4-йоданизола достигает 76%. При дальнейшем снижении температуры наблюдалось закономерное снижение скорости реакции. При этом при 60°C реакция Соногашира протекала очень медленно (за 180 мин реакции достигалась конверсия 4-йоданизола 21%). В качестве оптимальной была выбрана температура 90°C, использование которой позволило достичь конверсии 4-йоданизола 99.2% за 180 мин, а также дало возможность проанализировать начальный участок кинетической кривой зависимости конверсии 4-йоданизола от времени.

При выбранной температуре (90°C) было исследовано влияние добавления некоторых

реагентов на протекание реакции (рисунок 2).

Из реакции был исключен $(C_2H_5)_3N$ и было показано, что в его отсутствие конверсия 4-йоданизола возрастает и достигает 100% уже через 60 минут.

Затем пробовали исключить из реакции CH_3COONa , и было обнаружено, что результатом является снижение конверсии 4-йоданизола до значения 16.7% за 180 мин реакции. Данный факт, вероятно, связан с тем, что ацетат натрия может стабилизировать гомогенные формы палладия, образующиеся *in situ*, и обладающие каталитической активностью в реакции Соногашира.

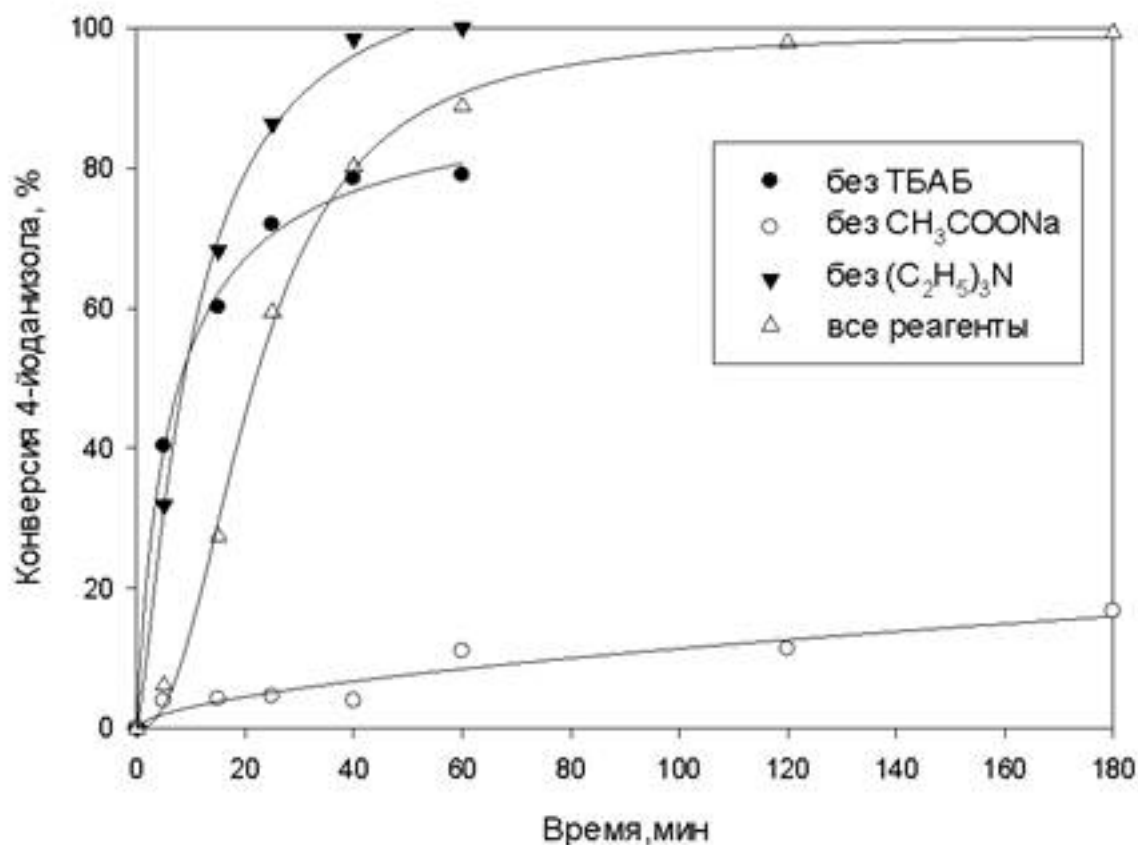


Рисунок 2. Влияние состава реакционной смеси на скорость превращения 4-йоданизола в реакции кросс-сочетания Соногашира

В ходе дальнейшего исследования проверялась необходимость использования ТБАБ, который играет роль агента фазового переноса, и было показано, что введение ТБАБ в реакционную смесь не влияет на начальную скорость превращения 4-йоданизола, однако без добавления ТБАБ через 20 мин скорость реакции Соногашира заметно снижается.

Таким образом, безлигандный катализатор Pd/СПС позволяет эффективно проводить реакцию Соногашира в присутствии ТБАБ, ацетата натрия с использованием ДМСО в качестве растворителя, не требуя для своей работы участия Cu(I), а также аминов (триэтиламина).

Список литературы:

1. De Meijere A. Metal-catalyzed cross-coupling reactions / A. de Meijere, F. Diederich // Wiley-VCH, Weinheim, 2nd Ed. – 2004. – V. 1. – 938 pp.

2. Cassar L. Synthesis of aryl- and vinyl-substituted acetylene derivatives by the use of nickel and palladium complexes / L. Cassar // J. Organomet. Chem. – 1975. – V. 93, N. 2. – P. 253-257.
3. Dieck H.A. Palladium catalyzed synthesis of aryl, heterocyclic and vinylic acetylene derivatives / H.A. Dieck, F.R. Heck // J. Organomet. Chem. – 1975. – V. 93, N. 2. – P. 259-263.
4. Dumrath A. Palladium catalyzed cross-coupling reactions – Industrial Applications / A. Dumrath, C. Lübke, M. Beller // Palladium-catalyzed coupling reactions: practical aspects and future developments. – Weinheim: Wiley-VCH, 1st Ed. – 2013. – P. 445-489.
5. King A.O. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in synthesis of pharmaceuticals organometallics in process chemistry / A.O. King, N. Yasuda // Topics Organomet. Chem. – 2004. – V. 6. – P. 205-245.
6. Schilz M. A guide to Sonogashira cross-coupling reactions: the influence of substituents in aryl bromides, acetylenes, and phosphines / M. Schilz, H. Plenio // J. Org. Chem. – 2012. – V. 77, N. 6. – P. 2798-2807.
7. Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis / H.-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer // J. Mol. Catal. A.: Chem. – 2001. – V. 173, N. 1-2. – P. 3-18.