

DOI: 10.17117/na.2017.10.02.212

<http://ucom.ru/doc/na.2017.10.02.212.pdf>

Поступила (Received): 31.10.2017

**Бумагин Н.А., Поткин В.И., Петкевич С.К.,  
Колесник И.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С.,  
Белов Д.С., Веселов И.С., Шредер К.С.**  
**Изучение биметаллических Pd-композитов Pd/Fe, Pd/Zn  
и Pd/Cu в качестве многоразовых катализаторов  
реакций кросс-сочетания и восстановления**

**Bumagin N.A., Potkin V.I., Petkevich S.K., Kolesnik I.A.,  
Livantsov M.V., Alekseev R.S., Belov D.S., Veselov I.S., Schreder K.S.**  
**Bimetallic Pd-composite Pd/Fe, Pd/Zn and Pd/Cu as the reusable  
catalysts for cross-coupling and reduction reactions**

*Новые биметаллические Pd-композиты Pd/Fe, Pd/Zn и Pd/Cu изучены как регенерируемые катализаторы для катализа в водных средах. Показано, что композит Pd/Fe проявляет высокую активность в реакциях Сузуки и восстановления в водных средах, легко извлекается внешним магнитом и может быть использован повторно без видимой потери активности*

*We here reported the preparation and catalytic performance of bimetallic Pd-composite Pd/Fe, Pd/Zn and Pd/Cu for catalysis in aqueous media. It has been demonstrated that the novel catalysts Pd/Fe exhibit high activity in cross-coupling and reduction reactions in aqueous media, easily removed by an external magnet and can be reused without loss of activity*

**Ключевые слова:** палладий, биметаллические гетерогенные катализаторы, реакции кросс-сочетания и восстановления

**Key words:** palladium, bimetallic heterogeneous catalysts, cross-coupling and reduction 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

**Поткин Владимир Иванович**  
Доктор химических наук, профессор, заведующий  
отделом, чл.-корр. НАН Беларуси  
Институт физико-органической  
химии НАН Беларуси  
Беларусь, г. Минск

**Potkin Vladimir Ivanovich**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of  
Department, member corr. NAS of Belarus  
Institute of physical organic chemistry, NAS of  
Belarus  
Belarus, Minsk

**Петкевич Сергей Константинович**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт физико-органической химии НАН Беларуси  
Беларусь, г. Минск

**Колесник Ирина Андреевна**

Младший научный сотрудник  
Институт физико-органической химии НАН Беларуси  
Беларусь, г. Минск

**Ливанцов Михаил Васильевич**

Кандидат химических наук, доцент  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
г. Москва

**Алексеев Роман Сергеевич**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
г. Москва

**Белов Дмитрий Сергеевич**

Кандидат химических наук, научный сотрудник  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
г. Москва

**Веселов Иван Сергеевич**

Кандидат химических наук, научный сотрудник  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
г. Москва

**Шредер Кирилл Сергеевич**

Студент  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
г. Москва

**Petkevich Sergey Konstantinovich**

Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher  
Institute of physical organic chemistry, NAS of  
Belarus  
Belarus, Minsk

**Kolesnik Irina Andreevna**

Junior Researcher  
Institute of physical organic chemistry, NAS of  
Belarus  
Belarus, Minsk

**Livantsov Michail Vasilievich**

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor  
Moscow state university named M.V. Lomonosov  
Moscow

**Alekseev Roman Sergeevich**

Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher  
Moscow state university named M.V. Lomonosov  
Moscow

**Belov Dmitry Sergeevich**

Candidate of Chemical Sciences, Researcher  
Moscow state university named M.V. Lomonosov  
Moscow

**Veselov Ivan Sergeevich**

Candidate of Chemical Sciences, Researcher  
Moscow state university named M.V. Lomonosov  
Moscow

**Schreder Kirill Sergeevich**

Student  
Moscow state university named M.V. Lomonosov  
Moscow

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-08-00633*

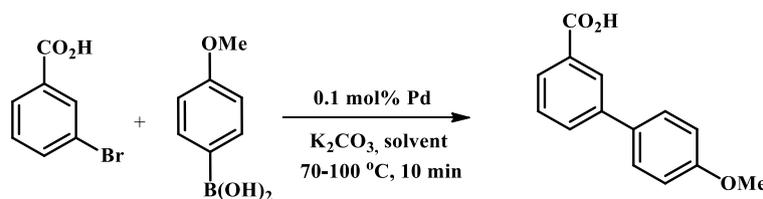
В настоящее время катализируемые палладием процессы кросс-сочетания арилгалогенидов с арилборными кислотами, олефинами и терминальными ацетиленами широко применяются в тонком органическом синтезе в качестве надежных методов получения функциональных биариллов, арилированных олефинов, ацетиленов и их гетероциклических аналогов [1-3]. О важности и огромной практической значимости исследований в этой области свидетельствует присуждение Нобелевской премии по химии 2010 г. проф. Негиши, Сузуки и Хеку

за пионерский вклад в изучение реакций кросс-сочетания. Современные разработки в этой области направлены, прежде всего, на создание эффективных гетерогенных катализаторов [4]. Среди множества разрабатываемых в гетерогенном катализе подходов особый интерес вызывают биметаллические катализаторы, поскольку благодаря синергическому эффекту можно получить катализаторы с невысоким содержанием дорогостоящего палладия.

В данной статье в продолжении наших работ по катализу [5-11] сообщается о результатах исследований по разработке высокоэффективных гетерогенных катализаторов на основе микрочастиц железа (Sigma-Aldrich, 44 мкм, 97%), цинка (Sigma-Aldrich, 63 мкм, 97%) и меди (Sigma-Aldrich, 75 мкм, 99%), допированных палладием. Методика синтеза биметаллических композитов чрезвычайно проста и включает перемешивание 1 г соответствующего металла, 0.1 ммоль тетрахлорпалладата натрия и 0.2 ммоль EDTA-Na<sub>2</sub> (этилендиаминтетрауксусная кислота, динатриевая соль) в 5 мл воды при комнатной температуре в течении 1 ч. Выходы композитов Pd/M (Fe, Zn, Cu) количественные. По данным атомно-абсорбционного анализа образцы содержат по 1.0% палладия.

Испытание каталитической активности и проверка возможности регенерации композитов 1%Pd/M (Fe, Zn, Cu) были выполнены на модельных реакциях 4-метоксифенилборной кислоты с 3-бромбензойной кислотой в водном метаноле (1:1) и в воде. Реакции осуществляли при температуре кипения растворителей в присутствии в качестве основания K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в течение 10 мин на воздухе в отсутствие инертной атмосферы. Результаты представлены в табл. 1.

**Таблица 1. Данные по рециклу катализаторов 1%Pd/M (Fe, Zn, Cu) в реакции 3-бромбензойной кислоты с 4-метоксифенилборной кислотой<sup>a</sup>**



Рецикл		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MeOH-H <sub>2</sub> O											
1	1%Pd/Fe	95 <sup>b</sup>	92	96	95	98	98	96	94	93	94
2	1%Pd/Zn	93	91	97	97	96	95	95	93	96	95
3	1%Pd/Zn*	97	96	93	92	88	81	80	76	73	65
4	1%Pd/Cu	98	97	94	95	94	98	93	94	94	91
H <sub>2</sub> O											
5	1%Pd/Fe	97	95	94	94	98	99	95	96	97	95
6	1%Pd/Fe*	96	94	90	85	82	78	74	73	68	63
7	1%Pd/Zn	95	96	94	95	93	92	97	94	98	96
8	1%Pd/Cu	96	95	97	98	96	95	96	93	95	94

a) 1 ммоль Ar-Br, 1.2 ммоль ArB(OH)<sub>2</sub>, 2.5 ммоль K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.1 мол% Pd, 5 мл растворителя, кипячение, 10 мин.;  
 б) выходы по данным <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии

Регенерацию катализаторов 1%Pd/M (Zn, Cu) из реакционных смесей проводили декантацией, а магнитного композита Pd/Fe с помощью внешнего магнита с последующей промывкой водой и спиртом. Как видно из полученных данных (табл. 1), активность всех катализаторов 1%Pd/M, как в водном метаноле, так и в воде, после 10-ти рециклов остается на одном уровне (опыты 1, 2, 4, 5, 7 и 8). Кроме того, анализ реакционных смесей методом атомно-абсорбционной спектроскопии после завершения реакций не выявил наличия в растворе палладия на уровне чувствительности метода (~0.2 м.д.). Эти результаты могут быть связаны с тем, что в присутствии применяемого комплексона (EDTA-Na<sub>2</sub>) палладий достаточно прочно связывается с поверхностью металла-носителя, и только незначительная часть нанесенного палладия принимает участие в катализе за счет обратимого перехода в раствор, и благодаря этому катализатор сохраняет свою устойчивость и активность. Подтверждением этой гипотезы служит неустойчивость катализаторов, полученных в отсутствие EDTA-Na<sub>2</sub> (ср. опыты 2 и 3, 5 и 6). Из практических соображений наиболее перспективным представляется магнитный биметаллический композит.

Далее разработанный магнитный катализатор 1%Pd/Fe был испытан для селективного восстановления α,β-ненасыщенных карбонильных соединений, что представляет собой актуальную и практически важную задачу органического синтеза, поскольку получаемые насыщенные карбонильные соединения находят применение в качестве подсластителей пищи, в аромато-парфюмерной и фармацевтической промышленности [Bioorg. Med. Chem. Lett. 2004, 14, 3913]. Из используемых в настоящее время методов восстановления одним из наиболее простых и не требующим специального оборудования является метод каталитического гидрирования путем переноса водорода от подходящего донора [Tetrahedron 2004, 60, 6901].

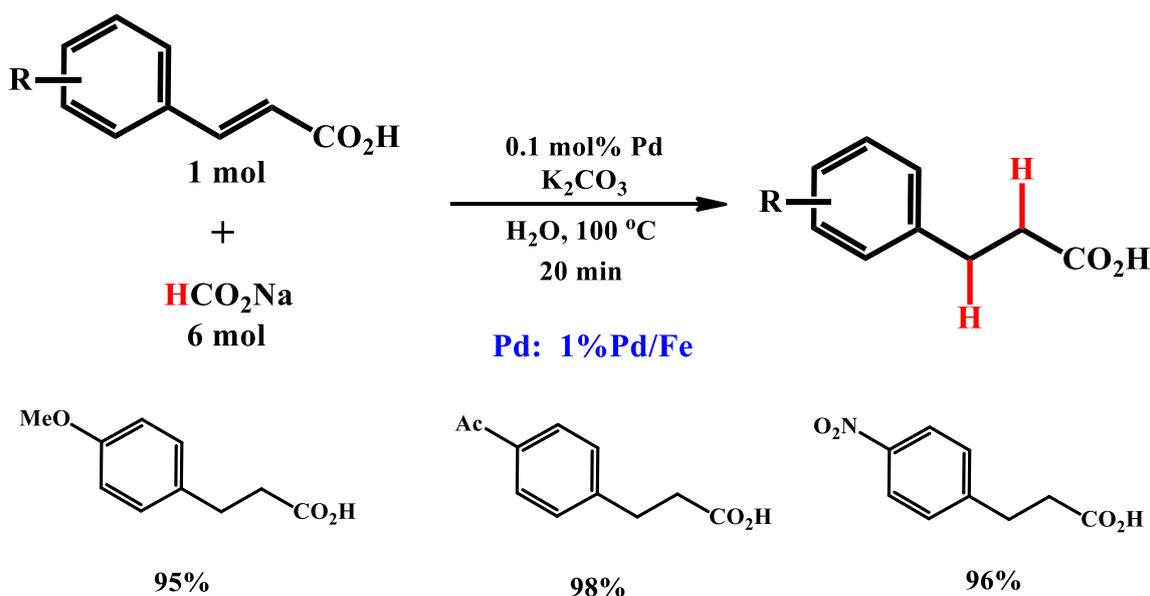


Рис. 1. Испытание 1%Pd/Fe в реакции восстановления коричных кислот

Высокая эффективность и регенерируемость разработанного композита 1%Pd/Fe в реакции Сузуки побудила нас провести его тестирование в качестве потенциального катализатора реакций гидрирования ненасыщенных соединений путем переноса водорода. В качестве модельной была выбрана реакция восстановления двойной связи в замещенных коричневых кислотах. Реакции проводили в воде в присутствии 1%Pd/Fe (0.1 мол% Pd) и 1.2 экв.  $K_2CO_3$  (в расчете на коричневую кислоту) в течение 20 мин при температуре  $\sim 100$  °C в закрытом реакционном сосуде с клапаном на 15 атм. В качестве источника водорода для восстановления двойной связи использовали очень доступный и дешевый формиат натрия (6 моль на 1 моль субстрата). За указанный промежуток времени все реакции полностью завершались. Катализатор извлекли внешним магнитом, промыли водой, спиртом и использовали повторно. После охлаждения реакционную смесь разбавили водой, нагрели до кипения, добавили 10 об% спирта и медленно при интенсивном перемешивании добавили раствор 5% HCl. Выпавший осадок кислоты отфильтровали и высушили. С высокими выходами были синтезированы замещенные 3-арилпропионовые кислоты (рис. 1). Следует отметить, что в найденных условиях не наблюдается восстановления имеющих в субстратах других функциональных групп, например, ацетильной и нитро группы.

Таким образом, на основе микропорошков железа, цинка и меди, покрытых 1 вес% палладия, разработаны перспективные гетерогенные палладиевые катализаторы, который проявляют очень высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания и восстановления непредельных соединений. Новые катализаторы могут быть использованы повторно до 10 раз без видимой потери активности, они позволяют проводить каталитические реакции в водных средах в отсутствие органических растворителей и инертной атмосферы. Особый интерес вызывает магнитный катализатор 1%Pd/Fe, который легко извлекается и регенерируется с помощью внешнего магнита. Полученные фундаментальные данные могут быть использованы в качестве основы при проектировании “зеленых” технологий тонкого органического синтеза.

**Список используемых источников:**

1. Suzuki A., *Organomet J. Chem.*, 1999, 576, 147.
2. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: monography*. Ed. F. Diederich, P. J. Stang. New York: Wiley-VCH, 1998. P. 203.
3. Beletskaya I.P., Cheprakov A.V. *Chem. Rev.*, 2000, 100, 3009.
4. Yin L., Liebscher J. *Chem. Rev.* 2007, 107, 133.
5. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. // *Научный Альманах*. 2015. № 12-2 (14). С. 362.
6. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. // *Научный Альманах*. 2015. № 9 (11). С. 984.
7. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. // *Научный Альманах*. 2016. № 9 (2). С. 120.
8. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. // *Научный Альманах*. 2016. № 9 (2). С. 984.
9. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. // *Научный Альманах*. 2016. № 11 (2). С. 426.
10. Бумагин Н.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Клецков А.В., Дикусар Е.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С., Шредер К.С. // *Научный Альманах*. 2016. № 12-2(26). С. 313.

11. Бумагин Н.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Колесник И.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. // Научный Альманах. 2017 (в печати).

© 2017, Бумагин Н.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Колесник И.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С., Шредер К.С.

Изучение биметаллических Pd-композитов Pd/Fe, Pd/Zn и Pd/Cu в качестве многоразовых катализаторов реакций кросс-сочетания и восстановления

© 2017, Bumagin N.A., Potkin V.I., Petkevich S.K., Kolesnik I.A., Livantsov M.V., Alekseev R.S., Belov D.S., Veselov I.S., Schreder K.S.

Bimetallic Pd-composite Pd/Fe, Pd/Zn and Pd/Cu as the reusable catalysts for cross-coupling and reduction reactions