

DOI: 10.17117/na.2016.11.02.421

<http://ucom.ru/doc/na.2016.11.02.421.pdf>

Поступила (Received): 04.11.2016

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

**Изучение магнитного Pd-хитозанового композита  
Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch в качестве многоразового  
катализатора реакций кросс-сочетания**

**Bumagin N.A., Livantsov M.V., Alekseev R.S., Belov D.S., Veselov I.S.  
Magnetic Pd-chitosan composite Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch as reusable  
catalyst for cross-coupling reactions**

Новый магнитный Pd-хитозановый композит Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch изучен как регенерируемый катализатор для катализа в водных средах. Показано, что композит Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch проявляет высокую активность в реакциях Сузуки, Хека и Соногаширы в водных средах, легко извлекается внешним магнитом и может быть использован повторно без видимой потери активности

**Ключевые слова:** палладий, гетерогенные катализаторы, магнитный Pd-хитозановый композит, реакции кросс-сочетания

**Бумагин Николай Александрович**

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

**Ливанцов Михаил Васильевич**

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

**Алексеев Роман Сергеевич**

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

We here reported the preparation and catalytic performance of magnetic Pd-chitosan composite Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch for catalysis in aqueous media. It has been demonstrated that the novel catalysts exhibit high activity in cross-coupling reactions in aqueous media, easily removed by an external magnet and can be reused without loss of activity

**Key words:** palladium, heterogeneous catalysts, magnetic Pd-chitosan composite, cross-coupling reactions

**Bumagin Nikolay Alexandrovich**

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

**Livantsov Michail Vasilievich**

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

**Alekseev Roman Sergeevich**

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher  
Moscow state university named M.V. Lomonosov  
Moscow, Lewinsky Gory, 1/3

**Белов Дмитрий Сергеевич**

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

**Belov Dmitry Sergeevich**

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

**Веселов Иван Сергеевич**

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

**Veselov Ivan Sergeevich**

Candidate of Chemical Sciences, 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.*

В данной статье в продолжение наших работ по катализу [1-4] сообщается о результатах исследований нового магнитного катализатора на основе наночастиц магнитного оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покрытых слоем сшитого с помощью триполифосфата натрия хитозана – **Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch**. Ранее мы показали, что этот композит является многократным катализатором в модельных реакциях кросс-сочетания и восстановления [5]. Каталитическая эффективность Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch была подробно изучена в реакции Сузуки, Хека и Соногаширы на широком круге реагентов.

**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 проводили на 0,1 мол% Pd в воде при температуре кипения в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и каталитических количеств  $\text{Cu}_4\text{NBr}$  (1 мол%) для водонерастворимых субстратов. В изученных условиях Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch проявляют очень высокую каталитическую активность, реакции протекают за короткий промежуток времени, т.е. активность разработанных гетерогенных катализаторов не уступает активности лучших гомогенных катализаторов. Важно отметить, что реакции проводились на воздухе в отсутствие инертной атмосферы, хотя обычно катализируемые палладием реакции этого типа проводят в атмосфере аргона или азота.

**На одной порции Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch** (0,1 мол% Pd), который быстро и количественно отделяется от реакционной массы с помощью внешнего магнита, были выполнены все 9 реакций, представленные на рис. 1. В реакцию легко вступают самые разнообразные арилгалогениды и арилборные кислоты, что позволило синтезировать арилированные салициловые кислоты, тиофены,

**Сузуки (1 порция катализатора).**

фураны, пиридины и пиримидины. Все изученные реакции протекают с высокими выходами, поэтому для выделения и очистки продуктов реакций не требуются использовать дорогостоящие и трудоемкие *хроматографические методы*. После завершения реакции реакционная смесь разбавляется водой (водорастворимые продукты) или диэтиловым эфиром (нерастворимые в воде про-

дукты), катализатор отделяется с помощью внешнего магнита, промывается водой, спиртом и далее используется повторно. Вместо арилбромидов в реакции в ряде случаев можно использовать более доступные хлорпроизводные.

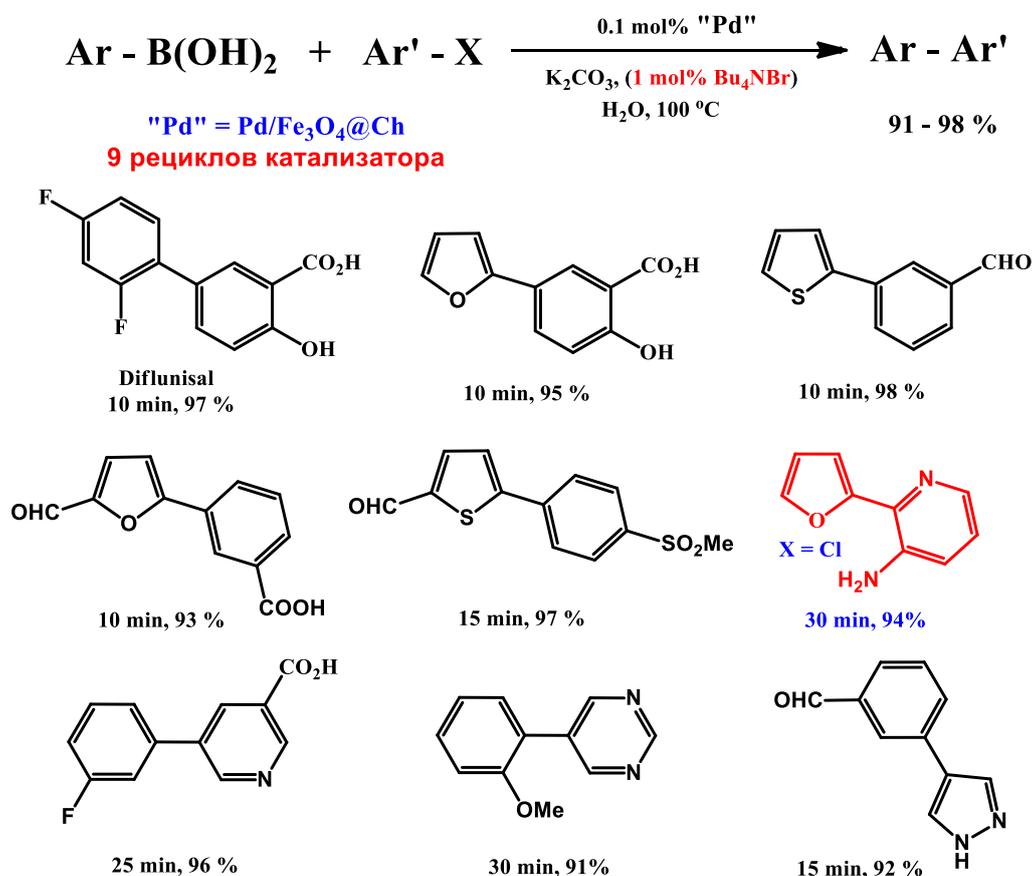
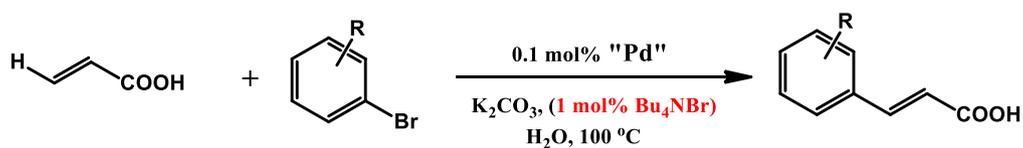


Рис. 1. Катализ магнитным композитом Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch реакции

### Реакция Хека

Затем новый катализатор был испытан в реакции Хека. На одной порции Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch были выполнены 8 реакций акриловой кислоты с арилбромидами, представленные на рис. 2 (приведены препаративные выходы, выходы по данным <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии количественные).

Все реакции проводили при использовании 0,1 мол% регенерированного катализатора в водной среде на воздухе в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и каталитических количеств Bu<sub>4</sub>NBr (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 тиофеновые, пиразольные, пиридиновые и пиримидиновые заместители.



"Pd" = Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch  
8 рециклов катализатора

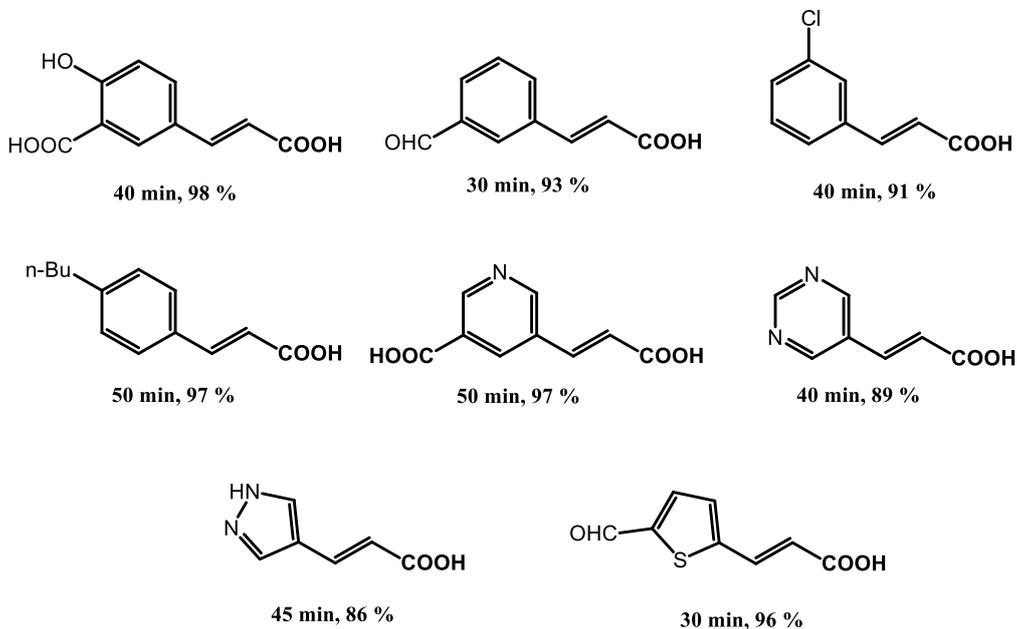
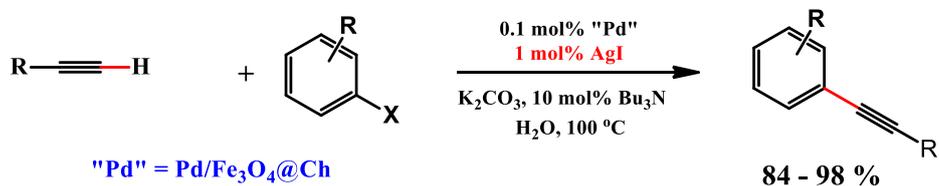


Рис. 2. Катализ композитом Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch реакции Хека (1 порция катализатора)



"Pd" = Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch  
8 рециклов катализатора

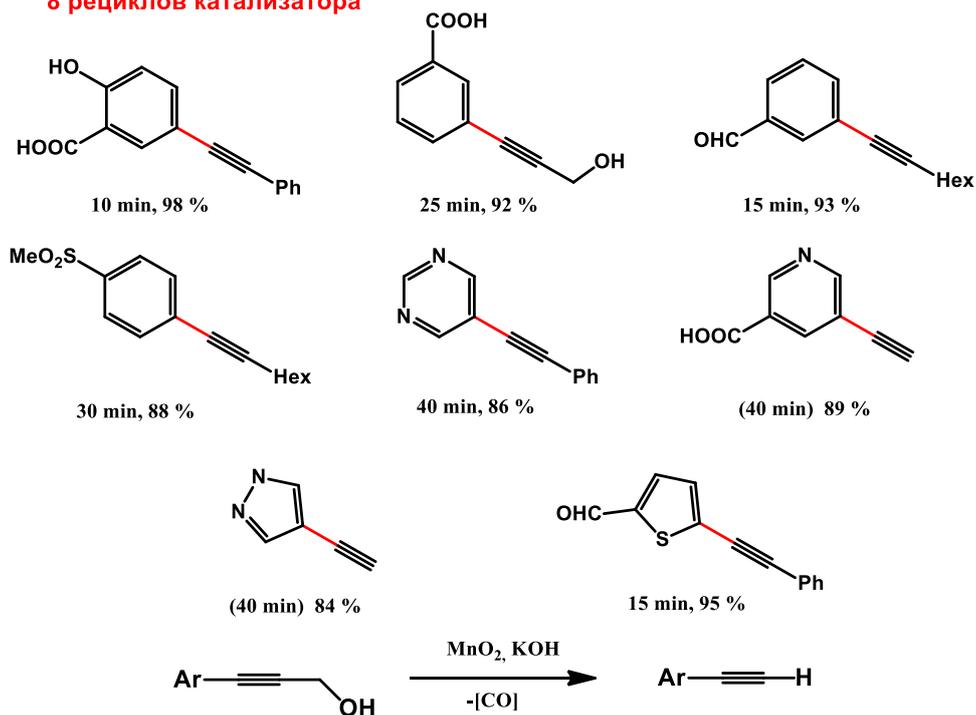


Рис. 3. Катализ композитом Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ch реакции Соногашеры (1 порция катализатора)

## Реакция Соногаширы

Магнитный композит  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ch}$  был испытан в качестве регенерируемого 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  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3 моль на 1 моль ArBr) и 10 мол% трибутиламина (в расчете на ArBr) для всех типов субстратов. В этих условиях реакции протекали за 10-40 мин, давая соответствующие продукты с высокими препаративными выходами.

Композит  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ch}$  был **8 раз успешно использован** в реакции Соногаширы без уменьшения каталитической активности (рис. 3). Важно отметить, что полученные 3-арил(гетероарил)пропаргиловые спирты легко превращаются в соответствующие терминальные ацетилены в результате окисления-декарбонилирования *in situ* при действии технической двуокиси марганца и щелочи.

Таким образом, на большом круге реагентов показано, что магнитный композит  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ch}$  является эффективным многократным катализатором, он проявляет очень высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания и не теряет ее при повторных рециклах. Новый катализатор может быть использован повторно до 9 раз без видимой потери активности, он позволяет проводить каталитические реакции в водных средах в отсутствие органических растворителей и инертной атмосферы.

### Список используемых источников:

1. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С.  $\text{PdO}@\text{CeO}_2$ ,  $\text{PdO}@\text{TiO}_2$  и  $\text{PdO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$  – многократные гетерогенные катализаторы реакций кросс-сочетания в водных средах. *Научный Альманах*, 2015, № 12-2 (14), 362.
2. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. Субнаноразмерные Pd-катализаторы на основе оксидных и магнитных носителей. *Научный Альманах*, 2015, № 9 (11), С. 984-989.
3. 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. *Научный Альманах*, 2016, № 9 (2), 120-127.
4. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. Субнаноразмерные Pd-катализаторы на основе металл-органических каркасных соединений. *Научный Альманах*, 2016, № 9 (2), 984-989.
5. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. Магнитный Pd-хитозановый композит  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ch}$  для катализа в водных средах. *Научный Альманах*, 2016 (в печати).

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

Изучение магнитного Pd-хитозанового композита  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ch}$  в качестве многократного катализатора реакций кросс-сочетания

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

Magnetic Pd-chitosan composite  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ch}$  as reusable catalyst for cross-coupling reactions