

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.47+546.74+546.98+546.56+547.362

**МАГНИТНО-ОТДЕЛЯЕМЫЕ МНОГОРАЗОВЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ
КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ РЕНЕЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ
СОНОГАШИРЫ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

Николай Александрович Бумагин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, bna51@mail.ru

Аннотация. На основе допированного палладием и медью никеля Ренея (Ni–Ra) разработаны гибридные материалы, которые являются высокоэффективными катализаторами реакции Соногаширы в водных средах в отсутствие органических растворителей, легко извлекаются внешним магнитом и могут быть использованы повторно без потери каталитической активности.

Ключевые слова: палладий, Ni–Ra–Cu–Pd-композиты, реакция Соногаширы, водные среды

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00413).

Для цитирования: Бумагин Н.А. Магнитно-отделяемые многоразовые палладиевые катализаторы на основе никеля Ренея для реакции Соногаширы в водных средах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 3. С. 213–221.

ORIGINAL ARTICLE

**MAGNETICALLY SEPARATED REUSABLE PALLADIUM CATALYSTS
BASED ON RENEI NICKEL FOR THE SONOGASHIRA REACTION
IN AQUEOUS MEDIA**

Nikolay A. Bumagin

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Department of Organic Chemistry, bna51@mail.ru

Annotation. Based on palladium and copper doped Raney nickel (Ni–Ra), hybrid materials have been developed that are highly efficient catalysts for the Sonogashira reaction in aqueous media in the absence of organic solvents, are easily removed by an external magnet and can be reused without losing catalytic activity.

Keywords: palladium, Ni–Ra–Cu–Pd composites, Sonogashira reaction, aqueous media

Financial Support. The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-08-00413).

For citation: Bumagin N.A. Magnetically Separated Reusable Palladium Catalysts Based on Renei Nickel for the Sonogashira Reaction in Aqueous Media // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 3. P. 213–221.

В 1963 г. две группы исследователей в СССР и США независимо друг от друга установили, что ацетилениды меди при длительном кипячении в диметилформамиде или пиридине реагируют с арилиодидами с образованием диарил-ацетиленов [1]. Позже был разработан вариант ацетиленовой конденсации с арилиодидами без предварительного синтеза потенциально взрывчатых ацетиленидов меди [2]. В 1975 г. Кассар и Хек с сотр. осуществили конденсацию терминальных ацетиленов с арилгалогенидами в более мягких условиях при катализе трифенилфосфиновыми комплексами палладия [3]. Одновременно Соногашира установил, что эту реакцию можно осуществить с высокой скоростью даже при комнатной температуре при одновременном катализе комплексами палладия и CuI [4]. С формальной точки зрения Соногашира с сотр. фактически объединили две реакции ацетиленовой конденсации, катализируемые медью или палладием, в один каталитический процесс. В настоящее время реакция Соногаширы представляет собой наиболее прямой и универсальный метод образования связи углерод–углерод между атомами углерода в sp - и sp^2 -гибридизованных состояниях. Реакция находит широкое применение в синтезе природных продуктов, биологически активных соединений, материалов для электроники и нелинейной оптики, дендримеров и полимеров [5]. Обычно реакция проводится в присутствии основания (чаще всего используют амины), каталитического количества фосфинового комплекса палладия и иодида меди в среде органического растворителя. Несмотря на множество работ, посвященных исследованию и применению реакции Соногаширы в органическом синтезе, разработка новых эффективных вариантов реакции остается очень востребованной задачей [6]. Поэтому создание более активных палладиевых катализаторов (предпочтительно многофазовых) является в настоящее время важнейшим направлением в исследовании реакции Соногаширы [7]. Еще одним перспективным направлением в этой области с практической точки зрения может быть применение воды вместо токсичных и трудно регенерируемых органических растворителей, поскольку это самый доступный, безопасный и экологически чистый растворитель [8, 9].

В продолжение наших разработок по катализу [10–26] в настоящей статье сообщается о создании новых полиметаллических гетерогенных катализаторов для проведения реакции Сонога-

ширы в водных средах на основе широко применяемого в катализе никеля Ренея (Ni-Ra) [27, 28].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре «Bruker Avance-II NMR 400» (400 и 100 МГц соответственно). Масс-спектры записаны на приборе «Agilent 6890N» («Agilent Technologies», США), оборудованном капиллярной колонкой «Agilent HP-5ms» размером $30 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм} \times 0,25 \text{ мкм}$ и детектором «Agilent 5975C inert MSD», способ ионизации – электронный удар с энергией электронов 70 эВ (температура испарителя 250 °С). Температуру плавления определяли на приборе Кофлера. Реагенты и растворители фирм «Aldrich», «Acros Organics» и «Merck» использовали без дополнительной очистки.

Синтез Ni-Ra-Cu-Pd -композигов. Разработана усовершенствованная методика получения никеля Ренея, которая заключается в применении ультразвука на стадии травления никель-алюминиевого сплава («Sigma-Aldrich», 50% Ni, 50% Al): 5 г порошка сплава в 200 мл 20%-го раствора NaOH выдерживают 15 мин на ультразвуковой бане при комнатной температуре, щелочной раствор декантируют с помощью внешнего магнита, промывают последовательно насыщенными аргоном водой (3×50 мл), этанолом (3×20 мл) и высушивают в атмосфере аргона. Выход Ni-Ra составляет 2,8 г. По данным атомно-абсорбционного анализа, полученный никель Ренея содержит 89,1% Ni и 10,9% Al. Нанесение на Ni-Ra палладия и защитного медного покрытия проводят двумя способами.

Первый способ. В атмосфере аргона к 1 г Ni-Ra прибавляют 5 мл воды, 5 мл 1 М водного раствора CuCl_2 (5 ммоль) и перемешивают 10 мин. В течение этого времени голубая окраска раствора (CuCl_2) переходит в слабо-зеленую (NiCl_2). Затем к смеси при перемешивании прибавляют 10 мл 0,1 М раствора Na_2PdCl_4 (1 ммоль), через 5 мин интенсивная красно-коричневая окраска раствора (тетрахлорпалладат натрия) переходит в слабо-зеленую. Темно-коричневый осадок отделяют от маточного раствора декантацией с помощью внешнего магнита, промывают водой, ацетоном и сушат в атмосфере аргона при комнатной температуре. Выход Ni-Ra@Cu@Pd (1) составляет 1,04 г.

Второй способ. Никель Ренея сначала обрабатывают Na_2PdCl_4 (1 ммоль), а затем CuCl_2 (5 ммоль). Выход Ni-Ra@Pd@Cu (2)

составляет 1,06 г. По данным атомно-абсорбционного анализа, допированные Pd и Cu образцы никеля Ренея (1) и (2) содержат по ~5 ммоль Cu/г и ~1 ммоль Pd/г.

Реакция Соногашеры при катализе магнитными полиметаллическими Ni-Ra-Cu-Pd-композитами (общая методика). Смесь 1,2 ммоль фенилацетилен или пропаргилового спирта; 1,0 ммоль арилгалогенида; 2,0 ммоль K_2CO_3 ; 0,2 ммоль пирролидина; 10 мг (1) или (2) (1 мол.% Pd) и 0,01 ммоль CuI в 5 мл H_2O интенсивно перемешивают 20 мин (параметр не оптимизировался) при комнатной температуре (для арилиодидов) или при кипении (для арилбромидов). Ход реакций контролируют методом ТСХ (в качестве элюента использовали смесь гексана и Et_2O в соотношении 3:1). По завершении процесса реакционную смесь разбавляют водой (водорастворимые продукты) или диэтиловым эфиром (нерастворимые в воде продукты), катализатор отделяют декантацией с помощью внешнего магнита, промывают водой, спиртом и далее используют повторно.

В случае водорастворимых продуктов разбавленную реакционную смесь фильтруют, к фильтрату добавляют 10–15 об.% спирта, нагревают до ~50 °С и медленно подкисляют при перемешивании 5%-й HCl до pH 2–3. В итоге формируются хорошо фильтрующиеся осадки, и без применения хроматографических методов получают аналитически чистые образцы ацетиленовых карбоновых кислот.

В случае водонерастворимых соединений эфирный экстракт упаривают на роторном испарителе для удаления растворителя и избытка исходного ацетилен. Остаток растворяют в 5 мл диэтилового эфира, полученный раствор фильтруют через небольшой слой силикагеля и после удаления растворителя на роторном испарителе получают ожидаемые арилированные ацетилены. Характеристики синтезированных соединений представлены ниже.

4-(Фенилэтинил)бензойная кислота. Белый кристаллический порошок, $T_{пл.} = 224–225$ °С (по литературным данным, $T_{пл.} = 223$ °С [29]). 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$, δ , м.д., J/Гц): 13.57 (уш. с, 1H, COOH), 7.98 (д, 2H, $J = 8.0$), 7.65 (д, 2H, $J = 8.0$), 7.58 (м, 2H), 7.44 (м, 3H). ^{13}C NMR (100 МГц, $DMCO-d_6$, δ , м.д.): 167.1, 131.97, 131.96, 131.0, 130.00, 129.7, 129.3, 127.0, 122.2, 92.4, 89.0.

2-(Фенилэтинил)бензойная кислота. Желтоватый кристаллический порошок, $T_{пл.} = 122–$

123 °С (по литературным данным, $T_{пл.} = 121–122$ °С [30]). 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$, δ , м.д., J/Гц): 13.21 (уш. с, 1H, COOH), 7.93 (дд, 1H, $J = 7.8, 1.0$), 7.72–7.66 (м, 1H), 7.64–7.57 (м, 1H), 7.55–7.49 (м, 3H), 7.47–7.39 (м, 3H). ^{13}C NMR (100 МГц, $DMCO-d_6$, δ , м.д.): 167.2, 133.6, 133.2, 131.8, 131.3, 130.1, 128.9, 128.8, 128.6, 122.7, 122.2, 93.6, 88.6.

2-[4-(Фенилэтинил)фенил]уксусная кислота. Белый порошок, $T_{пл.} = 151$ °С (по литературным данным, $T_{пл.} = 150–151$ °С [31]). 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$, δ , м.д., J/Гц): 12.47 (уш. с, 1H), 7.57–7.55 (м, 2H), 7.50 (д, 2H, $J = 8.1$), 7.44–7.39 (м, 3H), 7.34 (д, 2H, $J = 8.0$), 3.63 (с, 2H). ^{13}C NMR (100 МГц, $DMCO-d_6$, δ , м.д.): 172.4, 135.9, 131.4, 131.3, 129.9, 128.8, 128.7, 122.4, 120.6, 89.3, 89.2, 40.5.

(4-Метоксифенил)фенилацетилен. Белый кристаллический порошок, $T_{пл.} = 59–60$ °С (по литературным данным, $T_{пл.} = 57–61$ °С [32]). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): δ 7.53–7.46 (м, 4H), 7.37–7.30 (м, 3H), 6.87 (дд, 2H, $J = 8.7, 2.1$), 3.82 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): δ 159.5, 133.0, 131.4, 128.3, 127.9, 123.5, 115.3, 113.9, 89.3, 88.0, 55.3; MS m/z (интенсивность, %): 208 (100) [M^+], 193(47), 165 (38), 139 (9).

(4-Ацетилфенил)фенилацетилен. Желтоватый кристаллический порошок, $T_{пл.} = 98–99$ °С (по литературным данным, $T_{пл.} = 96–97$ °С [33]). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 7.92 (д, 2H, $J = 8.4$), 7.59 (д, 2H, $J = 8.4$), 7.55–7.53 (м, 2H), 7.35–7.32 (м, 3H), 2.58 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$): δ 197.2, 136.0, 131.7, 131.6, 128.8, 128.4, 128.2, 128.1, 122.5, 92.6, 88.7, 26.5. MS m/z (интенсивность, %): 220 (62) [M^+], 205 (100), 176 (48), 151 (18), 102 (11), 88 (18).

(4-Цианофенил)фенилацетилен. Желтый порошок, $T_{пл.} = 109–110$ °С (по литературным данным, $T_{пл.} = 108.5–109.5$ °С [34]). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 7.65–7.59 (м, 4H), 7.57–7.54 (м, 2H), 7.40–7.35 (м, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 132.0, 131.8, 129.1, 128.5, 128.2, 122.2, 118.5, 111.4, 93.7, 87.7. MS m/z (интенсивность, %): 203 (100) [M^+], 176 (9), 151 (6), 75 (7).

2-(2-Фенилэтинил)пиридин. Светло-желтый порошок, $T_{пл.} = 31–32$ °С (по литературным данным, $T_{пл.} = 32$ °С [35]) 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 8.60 (дд, 1H, $J = 5.1, 0.9$), 7.68–7.59 (м, 3H), 7.51 (дд, 1H, $J = 8.1, 0.9$), 7.38–7.34 (м, 3H), 7.24–7.19 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 149.9, 143.2, 136.0,

131.9, 128.8, 128.2, 127.0, 122.6, 122.0, 89.1, 88.4. MS m/z (интенсивность, %): 179 (100) [M⁺], 180 (19), 178 (37), 151 (16), 126 (8), 76 (10).

(2-Трифторметилфенил)фенилацетилен.

Белый легкоплавкий порошок, $T_{\text{пл.}} = 27\text{--}29\text{ }^\circ\text{C}$ (по литературным данным, $T_{\text{пл.}} = 26\text{--}28\text{ }^\circ\text{C}$ [36]). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 7.61 (д, 2H, J = 7.6), 7.56 (д, 1H, J = 7.8), 7.50 (д, 1H, J = 7.6), 7.41 (дд, 1H, J = 7.6, 7.4), 7.35–7.28 (м, 4H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 133.9, 131.9, 131.6, 129.1, 128.5, 128.1, 126.1 (к, J = 5), 125.2, 122.9, 122.5, 121.6, 95.2, 85.6. MS m/z (интенсивность, %): 246 (100) [M⁺], 225 (15), 196 (6), 169 (5), 151 (4), 98 (6), 75 (5), 51 (5), 39 (6).

2-Формил-5-(фенилэтинил)тиофен.

Желтый порошок, $T_{\text{пл.}} = 31\text{--}32\text{ }^\circ\text{C}$ (по литературным данным, $T_{\text{пл.}} = 89\text{ }^\circ\text{C}$ [37]). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 9.88 (с, 1H), 7.67 (д, 1H, J = 3.9 Hz), 7.56–7.53 (м, 2H), 7.39–7.38 (м, 3H), 7.32 (д, 1H, J = 3.9 Hz); ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 182.4, 143.9, 136.1, 132.9, 132.3, 131.8, 129.4, 128.5, 121.9, 97.9, 81.9. MS m/z (интенсивность, %): 212 (100) [M⁺], 211 (52), 139 (32).

3-(4-Нитрофенил)проп-2-ин-1-ол.

Светложелтый порошок, $T_{\text{пл.}} = 97\text{--}98\text{ }^\circ\text{C}$ (по литературным данным, $T_{\text{пл.}} = 96\text{--}97\text{ }^\circ\text{C}$ [38]). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 8.16 (д, 2H, J = 10.5), 7.56 (д, 2H, J = 10.5), 4.49 (д, 2H, J = 6.2), 1.68 (т, 1H, J = 6.2). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 147.6, 132.7, 129.5, 123.9, 92.5, 84.1, 51.8. MS m/z (интенсивность, %): 177 (100) [M⁺], 160 (30).

3-(4-Хлорфенил)проп-2-ин-1-ол.

Желтоватый порошок, $T_{\text{пл.}} = 78\text{--}79\text{ }^\circ\text{C}$ (по литературным данным, $T_{\text{пл.}} = 78.5\text{--}79\text{ }^\circ\text{C}$ [39]). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 7.36 (д, 2H, J = 8.5), 7.28 (д, 2H, J = 8.5), 4.50 (д, 2H, J = 5.5), 2.51 (т, 1H, J = 5.5). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 134.6, 132.9, 128.7, 121.0, 88.2, 84.6, 51.6. MS m/z (интенсивность, %): 168 (30) [M⁺(³⁷Cl)], 166 (100) [M⁺(³⁵Cl)].

4-Хлорфенилацетилен.

Белый кристаллический порошок, $T_{\text{пл.}} = 46\text{--}47\text{ }^\circ\text{C}$ (по литературным данным, $T_{\text{пл.}} = 47\text{--}48\text{ }^\circ\text{C}$ [39]). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): δ 7.30 (д, 2H, J = 8.6), 7.18 (д, 2H, J = 8.6), 2.96 (с, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): δ 134.90, 133.33, 128.65, 120.57, 82.49, 78.15. MS m/z (интенсивность, %): 138 (38) [M⁺(³⁷Cl)], 136 (100) [M⁺(³⁵Cl)], 101 (41), 75 (38).

Результаты и их обсуждение

Общая идея создания новых катализаторов основана на формировании допированных пал-

ладием полиметаллических композитов, состоящих из моно- или полиметаллического ядра на основе активных металлов (Al, Zn, Fe, Ni, Co) и защитной оболочки из инертных металлов (Cu, Ag, Ru, Au). Дизайн новых катализаторов заключается в нанесении палладия и меди на микрочастицы никеля Ренея. Предполагалось, что входящие в состав никеля Ренея активные металлы (Ni и остаточный Al) за счет переноса электронной плотности будут активировать палладий в реакции окислительного присоединения (синергический эффект), а наличие оболочки из меди позволит увеличить устойчивость никель-алюминиевой основы при катализе в водно-основных средах при высокой температуре, а также исключить взаимодействие никеля с реагентами и подавить тем самым нежелательные побочные реакции (гидрогенолиз и гомосочетание арилгалогенидов, олигомеризация ацетиленов). Кроме того, магнитные свойства никеля Ренея дают возможность легко выделять катализатор из реакционной смеси. В ходе поисковых исследований была разработана усовершенствованная методика получения никеля Ренея, которая заключается в применении ультразвука на стадии травления щелочью никель-алюминиевого сплава. По данным атомно-абсорбционного анализа, полученный никель Ренея (Ni-Ra) содержит 89,1% Ni и 10,9% Al. Нанесение на Ni-Ra палладия и защитного медного покрытия проводят двумя способами. По первому способу вначале на никель Ренея наносят медное покрытие при действии водного раствора CuCl₂. Затем полученный Ni-Ra@Cu обрабатывают необходимым количеством Na₂PdCl₄ и получают композит Ni-Ra@Cu@Pd (1). По второму способу никель Ренея сначала обрабатывают Na₂PdCl₄, а затем CuCl₂, в результате чего получают композит Ni-Ra@Pd@Cu (2). По данным атомно-абсорбционного анализа, допированные палладием и медью образцы никеля Ренея (1) и (2) содержат по ~5 ммоль Cu/г и ~1 ммоль Pd/г. Общая методика нанесения меди и палладия на никель Ренея представлена на рис. 1.

Изучение полученных образцов Ni-Ra@Cu@Pd (1) и Ni-Ra@Pd@Cu (2) с помощью СЭМ-микроскопии и ЭДС-анализа показало, что медь и палладий равномерно распределены по поверхности никеля Ренея и находятся в металлическом состоянии, так как ЭДС-анализ не выявил в составе композитов хлора. На рис. 2, 3 представлены микрофотографии образцов исходного Ni-Al-сплава, никеля Ренея и композитов Ni-Ra@Cu, Ni-Ra@Cu@Pd (1)

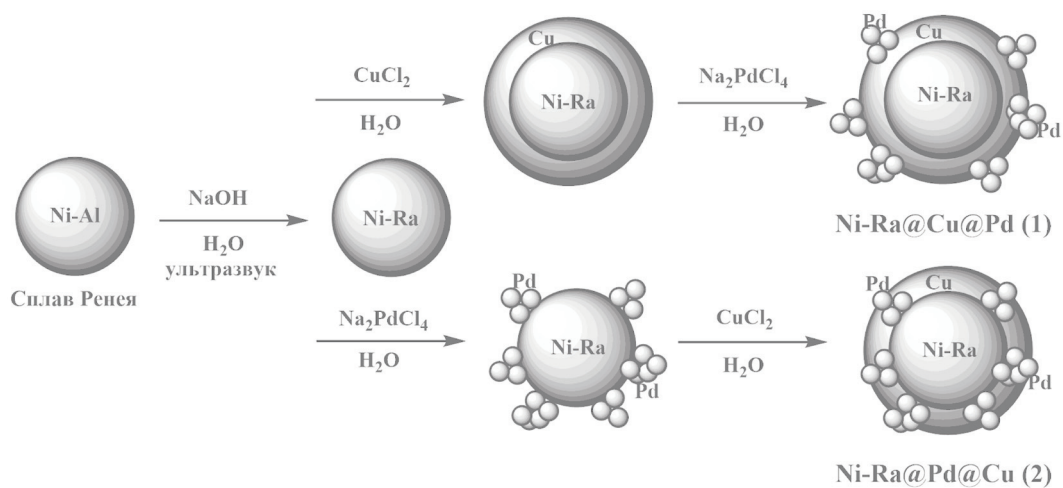


Рис. 1. Схема синтеза допированного Pd и Cu никеля Ренея

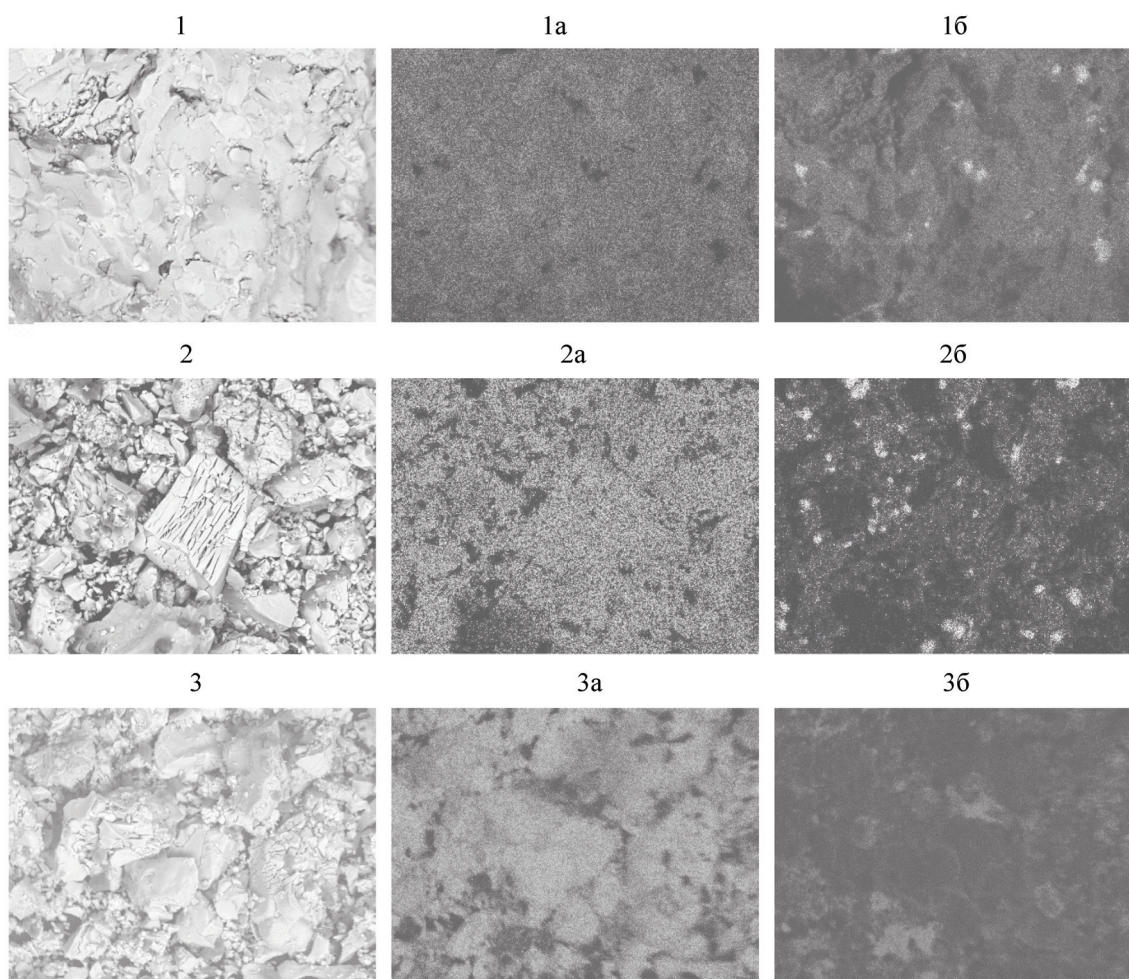


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии (масштаб 90 мкм) образцов: 1 – исходного Ni–Al сплава, 2 – никеля Ренея и композитов: 3 – Ni–Ra@Cu, с картами распределения элементов: никеля (1а–3а), алюминия (1б, 2б), меди (3в)

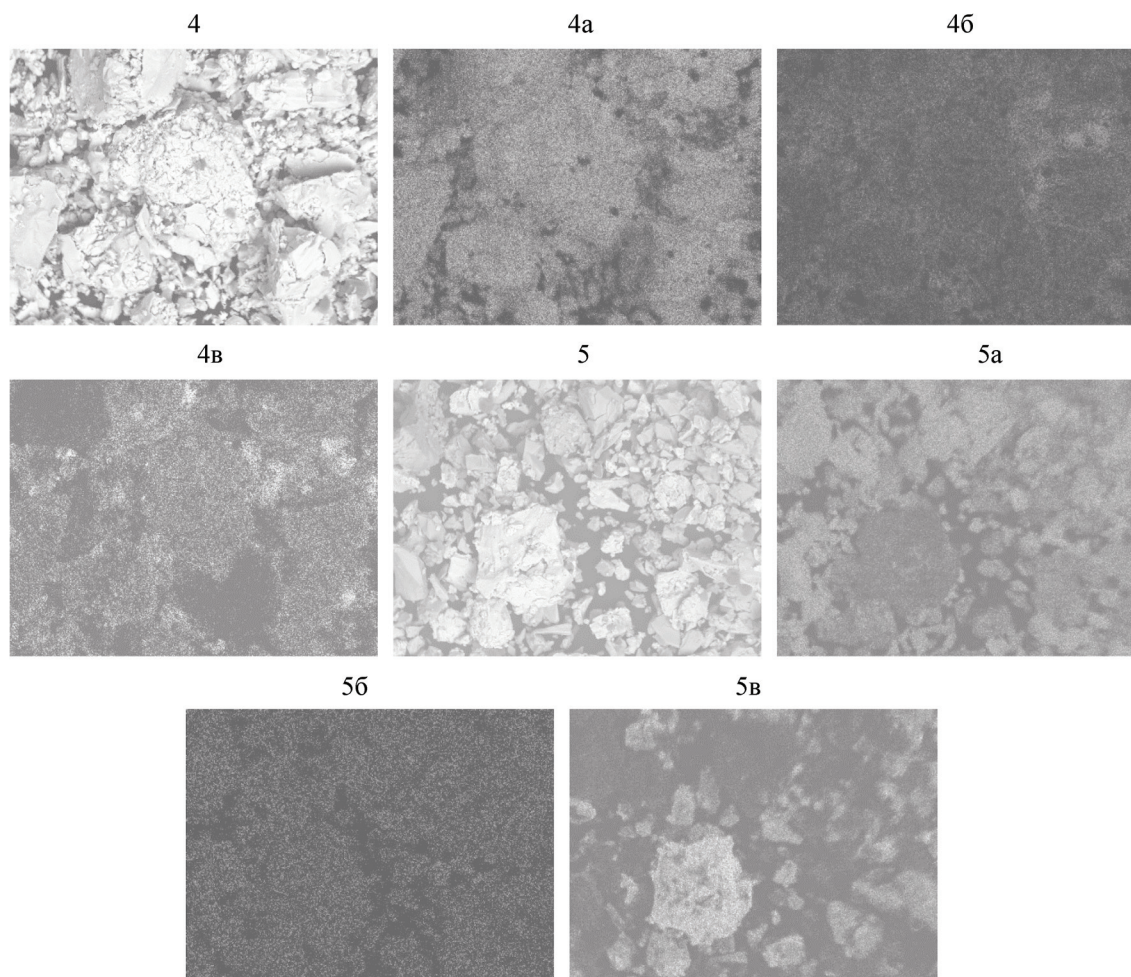


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии (масштаб 90 мкм) образцов: 4 – Ni–Ra@Cu@Pd (1) и 5 – Ni–Ra@Pd@Cu (2) с картами распределения элементов: никеля (4а–5а), меди (5б) и палладия (4в, 5в)

и Ni–Ra@Pd@Cu (2) с картами распределения элементов.

На примере взаимодействия фенилацетилена и пропаргилового спирта с широким кругом арилгалогенидов (рис. 4) впервые показано, что композиты (1) и (2) являются эффективными и многократными катализаторами реакции Соногаширы в воде в отсутствие органического растворителя.

Реакции проводили в атмосфере аргона, используя в качестве основания K_2CO_3 (3 моль на 1 моль AgX) в комбинации с 20 мол.% пирролидина (в расчете на AgX) для всех типов субстратов в присутствии магнитных полиметаллических композитов 1 или 2 (1 мол% Pd) и 1 мол% CuI. Активность новых катализаторов оказалась достаточно высокой, чтобы за 20 мин (параметр не оптимизировался) при комнатной температуре проводить реакции с участием арилиодидов,

а при температуре 100 °С – реакции арилбромидов. Примеры некоторых синтезированных арил- и гетероарилацетиленов представлены на рис. 4.

На одной порции катализатора (1) или (2), каждый из которых быстро и количественно выделяется из реакционной среды с помощью внешнего магнита, были выполнены, соответственно по 6 и 5 реакций, которые представлены на рис. 4 (приведены препаративные выходы, выходы по данным 1H ЯМР спектроскопии количественные). На новых катализаторах в реакцию легко вступают разнообразные арил(гетарил)галогениды, что позволило синтезировать арилированные ацетиленовые соединения. Поскольку все изученные реакции протекают с высоким выходом, то для выделения и очистки продуктов реакций не требуется использования дорогостоящих, трудоемких и пожароопасных (из-за

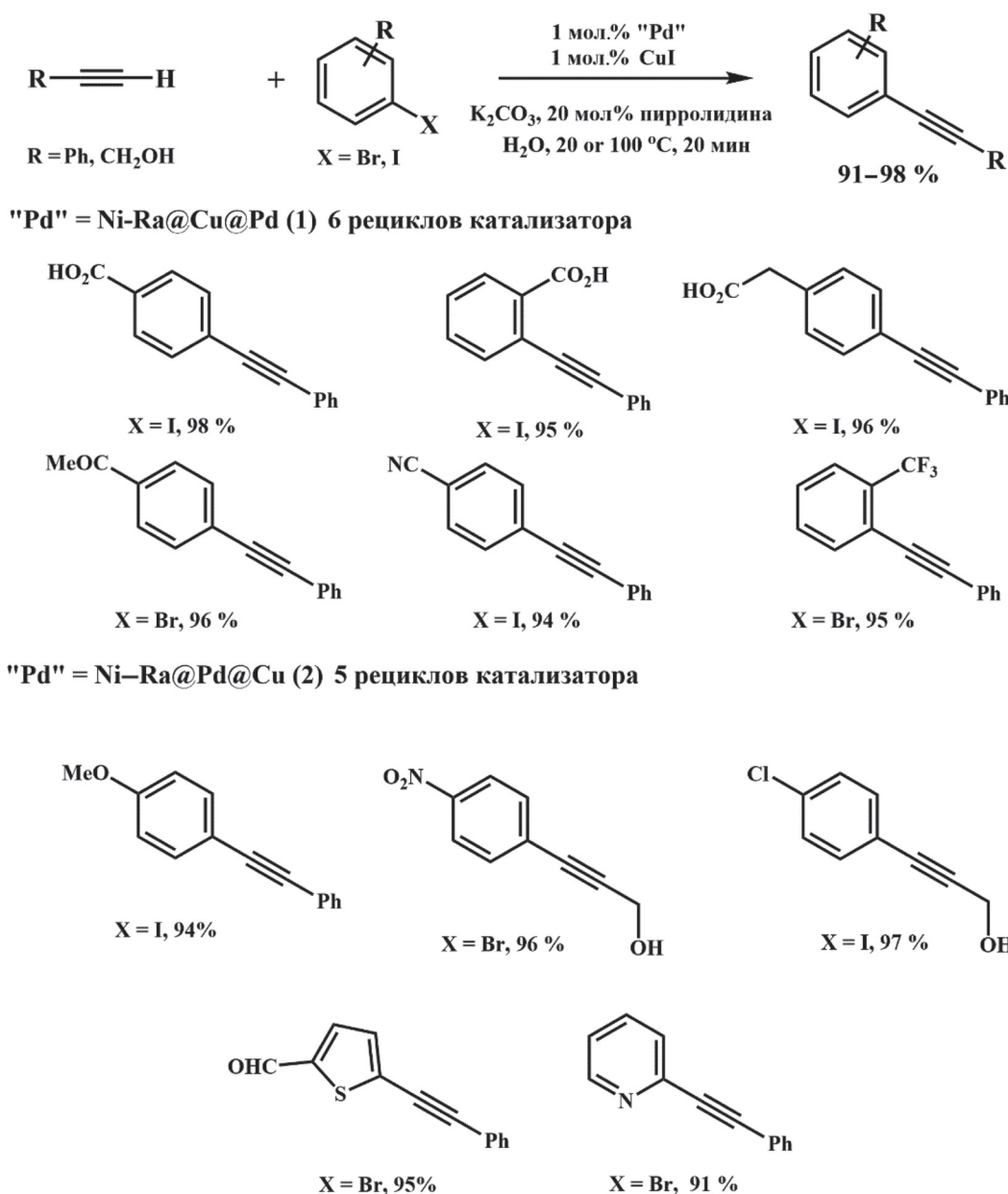


Рис. 4. Катализ реакции Соногаширы магнитными композитами Ni-Ra@Cu@Pd (1) и Ni-Ra@Pd@Cu (2)

применения большого количества органических растворителей) хроматографических методов. После завершения реакции реакционная смесь разбавляется водой (водорастворимые продукты) или диэтиловым эфиром (нерастворимые в воде продукты), катализатор отделяется с помощью внешнего магнита, промывается водой, спиртом и далее используется повторно. Выделение целевых продуктов реакций проводят путем подкисления разбавленной HCl или экстракцией диэтиловым эфиром, который затем практически полностью регенерируется.

Высокая активность композитов (1) и (2), возможно, обусловлена очень малым размером

нанесенных частиц Pd, что делает значительную часть палладия, входящего в состав композита, доступным для катализа. Кроме того, очевидно, что увеличение электронной плотности на палладию, вызванное переносом электронной плотности с электроположительного металла (никель, алюминий и медь) на менее электроположительный палладий^{40,41}, должно приводить к возрастанию его реакционной способности в реакции окислительного присоединения к арилгалогениду с образованием арильных комплексов палладия ArPdX (лиганды опущены), которые далее переходят в раствор и принимают участие в каталитическом цикле.

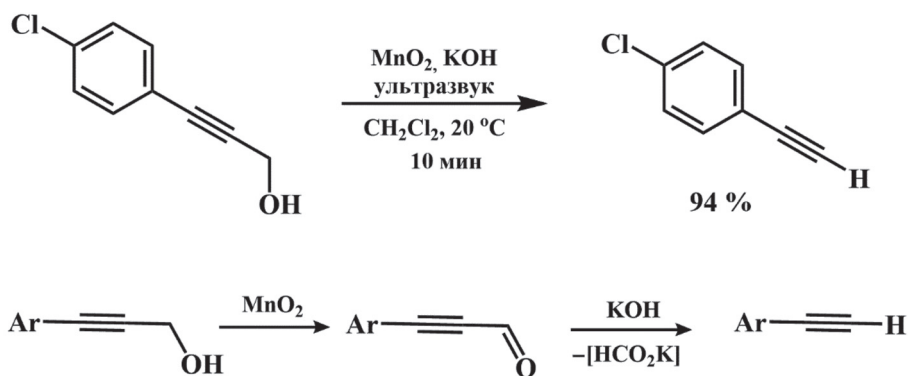


Рис. 5. Окисление-декарбонилирование 3-арилпропаргиловых спиртов под действием MnO_2 -KOH

При анализе реакционных смесей методом атомно-абсорбционной спектроскопии после завершения реакций не было выявлено наличия в растворе палладия на уровне чувствительности метода (~1 м.д.). Возможно, что только незначительная часть нанесенного палладия принимает участие в катализе за счет обратимого перехода в раствор, и благодаря этому, катализатор сохраняет свою устойчивость и активность при последующих рециклах. Реакции арилгалогенидов с пропаргиловым спиртом особенно интересны с точки зрения синтеза, поскольку образующиеся при этом 3-арилпропаргиловые спирты количественно превращаются в соответствующие арилацетилены в результате окисления-декарбо-

нирования при действии технической MnO_2 и KOH в среде хлористого метилена при облучении ультразвуком (рис. 5).

Таким образом, на основе допированного палладием и медью никеля Ренея (Ni-Ra) разработаны многократные магнитные полиметаллические катализаторы, которые проявляют высокую каталитическую активность в реакции Соногаширы в водных средах, легко отделяются от реакционной среды внешним магнитом и могут быть использованы многократно с сохранением эффективности. Полученные фундаментальные данные по катализу в водных средах могут быть полезны при проектировании «зеленых» технологий тонкого органического синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- (a) Сладков А.М., Ухин А.Ю., Коршак В.В. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1963. С. 2213. (b) Stephens R.D., Castro С.Е. // J. Org. Chem. 1963. Vol. 38. P. 3313.
- Шварцберг М.С., Мороз А.А., Котляревский И.Л. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1972. С. 981.
- (a) Cassar L. // J. Organomet. Chem. 1975, 93, 253. (b) Dieck H., Heck F. // J. Organomet. Chem. 1975, Vol. 93. P. 259.
- Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. // Tetrahedron Lett. 1975. Vol. 16. P. 4467.
- Kanwal I., Mujahid A., Rasool N., Rizwan K., Malik A., Ahmad G., Shah S.A.A., Rashid U., Nasir N.M. // Catalysts. 2020. Vol. 10. P. 443.
- Mohajer F., Heravi M.M., Zadsirjan V., Poormohammad N. // RSC Adv., 2021. Vol. 11. P. 6885.
- Hamasaka G., Roy D., Tazawa A., Uozumi Y. // ACS Catal. 2019. Vol. 9. P. 11640.
- Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu M., Bouhrara M., Basset J.M. // Chem. Rev. 2011, Vol. 111. P. 3036.
- Yousaf M., Zahoor A.F., Akhtar R., Ahmad M., Naheed S. // Mol. Diversity. 2020. Vol. 24. P. 821.
- Bumagin N.A. // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70. P. 1483.
- Bumagin N.A. // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70. P. 2034.
- Akishina E.A., Dikumar E.A., Petkevich S.K., Alexeev R.S., Bumagin N.A., Potkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. P. 1512.
- Kletskov A.V., Bumagin N.A., Petkevich S.K., Dikumar E.A., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Kolesnik I.A., Potkin V.I. // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. P. 10384.
- Akishina E.A., Kazak D.V., Dikumar E.A., Alexeev R.S., Bumagin N.A., Potkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. P. 2230.
- Kletskov A.V., Bumagin N.A., Zubkov F.I., Grudin D.G., Potkin V.I. // Synthesis. 2020. Vol. 52. P. 159.
- Bumagin N.A., Potkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. P. 321.
- Bumagin N.A. // Catal. Commun. 2016. Vol. 79. P. 17.
- Potkin V.I., Bumagin N.A., Petkevich S.K., Lyakhov A.S., Rudakov D.A., Livantsov M.V., Golantsov N.E. // Synthesis. 2012. Vol. 44. P. 151.
- Sokolov V.I., Rakov E.G., Bumagin N.A., Vinogradov M.G. // Fullerenes nanotubes and carbon nanostructures. 2010. Vol. 18. P. 558.

20. Bumagin N.A., Tsarev D.A. // *Tetrahedron Lett.* 1998. Vol. 39. P. 8155.
21. Bykov V.V., Bumagin N.A. // *Russ. Chem. Bull.* 1997. Vol. 46. P. 1344.
22. Bumagin N.A., Gulevich Y.V., Beletskaya I.P. // *J. Organomet. Chem.* 1985. Vol. 285. P. 415.
23. Bumagin N.A., Gulevich Y.V., Beletskaya I.P. // *J. Organomet. Chem.* 1985. Vol. 282, P. 421.
23. Bumagin N.A., Bumagina I.G., Beletskaya I.P. // *Doklady Akademii Nauk SSSR (Dokl. Chem.)*. 1984. Vol. 274. P. 818.
24. Bumagin N.A., Kalinovsky I.O., Ponomarev A.B., Beletskaya I.P. // *Doklady Akademii Nauk SSSR (Dokl. Chem.)*. 1982. Vol. 265. P. 1138.
25. Kashin A.N., Bumagina I.G., Bumagin N.A., Beletskaya I.P. // *Russ. J. Org. Chem. (Zhurn. Org. Khim.)*. 1981. Vol. 17. P. 21.
26. Kashin A.N., Bumagina I.G., Bumagin N.A., Bakunin V.N., Beletskaya I.P. // *Russ. J. Org. Chem. (Zhurn. Org. Khim.)*. 1981. Vol. 17. P. 905.
27. Raney M. // U.S. Patent. 1925. N 1,563,587. *Chem. Abstr.* 1926. Vol. 20. P. 515.
28. Raney M. // U.S. Patent. 1927. N 1,628,190. *Chem. Abstr.* 1927. Vol. 21. P. 2116.
29. Drefahl G., Ploetner G. // *Chem. Ber.* 1960. Vol. 93. P. 990.
30. Zhu Y., Shen Z. // *Adv. Synth. Catal.* 2017. Vol. 359. P. 3515.
31. Drefahl G., Ploetner G. // *Chem. Ber.* 1960. Vol. 93. P. 990.
32. Lee G.M.; Lee S.W. // *Polyhedron*. 2021. Vol. 202. Art. No. 115229.
33. Srinivas R., Laali K. K. // *Tetrahedron Letters*. 2015. Vol. 56. P. 4807.
34. Yoshida F. // *Journal of Organic Chemistry*. 1973. Vol. 38. P. 1045.
35. Prokhorov A.M., Makosza M, Chupakhin O.N. // *Tetrahedron Letters*. 2009. Vol. 50. P. 1444.
36. Chang S., Liu Y., Yin S.Z., Dong L.L., Wang J.F. // *New Journal of Chemistry*, 2019. Vol. 43. P. 5357.
37. Bohlmann F., Herbst P. // *Chemische Berichte*. 1962. Vol. 95. P. 2945.
38. Elhampour A., Nemati F. // *Organic Preparations and Procedures International*. 2017. Vol. 49. P. 443.
39. Bumagin N.A., Ponomaryov A.B., Beletskaya I.P. // *Synthesis*. 1984. P. 728.
40. Rai R.K., Gupta K., Tyagi D., Mahata A, Behrens S., Yang X., Xu Q., Pathak B., Singh S.K. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6. P. 5567.
41. Bumagin N.A., Petkevich S.K., Kletskov A.V., Alexeev R.S., Potkin V.I // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2019. Vol. 55. P. 508.

Информация об авторе

Бумагин Николай Александрович – вед. науч. сотр. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, док. хим. наук, профессор, bna51@mail.ru.

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.11.2021;
одобрена после рецензирования 12.12.2021;
принята к публикации 14.02.2022.