

КАТАЛІТИЧНЕ С–С СПОЛУЧЕННЯ АРОМАТИЧНИХ ГАЛОГЕНІДІВ У ПРИСУТНОСТІ КООРДИНАЦІЙНОГО ПОЛІМЕРУ [Pd(2-Путо)₂]_n

Пашкевич В. П.^{1,2}, Курмач М. М.², Теребіленко А. В.^{1,2}, Колотілов С. В.²

¹ТОВ НВП «Снамін», Київ, Україна

²Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна
pashkevych.viacheslav@gmail.com

Процеси С-С сполучення (реакції Сузукі, Соногашира, Стіллі тощо) є одним з найважливіших інструментів тонкого органічного синтезу і широко використовуються для одержання активних речовин для фармацевтики, агрохімії тощо. Такі реакції зазвичай каталізуються сполуками паладію, при цьому обов'язковою умовою прояву каталітичної активності є можливість утворення проміжної сполуки з паладієм(0). Найбільш ефективні каталізатори таких процесів – тек звані каталізатори Бухвальда – містять фосфіни складної будови, що обмежує їх застосування. Пошук більш доступних високоєфективних каталізаторів процесів С-С сполучення є актуальною задачею.

Встановлено, що координаційний полімер [Pd(2-Путо)₂]_n (2-Путо⁻ – аніон 2-гідроксипіримідину) каталізує процеси С-С сполучення фенолборонової кислоти або фенолборонолборану з арилбромідами та арилоїдами (приклад реакції наведено на Рис. 1(а)). Склад та будову продуктів реакції встановлювали методом ¹H ЯМР та газової хромато-мас спектрометрії. Вихід продуктів С-С сполучення досягає 70 % при вмісті каталізатора 5 мольних %. Реакція проходить в суміші ізопропанол-вода при температурі 80 °С; нагрівання до 50 °С недостатнє для утворення продукту.

Каталітична дія сполуки [Pd(2-Путо)₂]_n пояснюється утворенням ультрамалих наночастинок металічного паладію при відновленні Pd²⁺, відновником виступає розчинник (ізопропанол) чи боронова кислота. Утворення таких частинок узгоджується з кінетичною кривою – залежністю кількості продукту від часу (Рис. 1(б)). Утворення продукту починається після певного "індукційного періоду", який, ймовірно, потрібний для формування каталітично активних частинок з [Pd(2-Путо)₂]_n, що утримуються на поверхні цього ж координаційного полімеру.

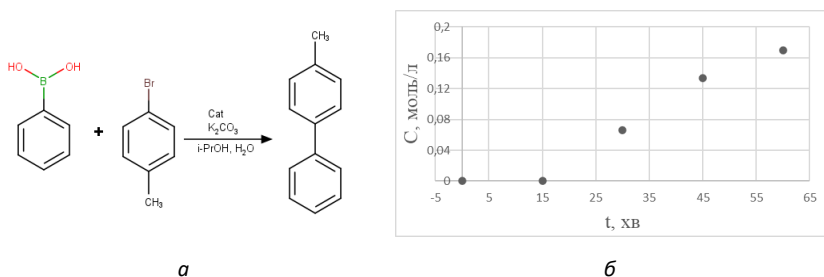


Рис. 1. Рівняння реакції фенолбороної кислоти з 4-бромтолуолом (а) і залежність концентрації 4-метилбіфенілу від часу реакції (б)

Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено, що каталізатор після реакції характеризується рівномірним розподілом паладію по поверхні.

Завдяки простоті одержання, координаційний полімер [Pd(2-Путо)₂]_n може знайти використання як каталізатор процесів С-С сполучення на заміну більш складних каталізаторів Бухвальда.