

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXIV**

**№ 7**

Москва  
2020

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

Рецензент:  
Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXIV,  
У78 № 7 (230). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 130 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2020», XXXIV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2020», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

# Содержание

<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ (ОРГАНИЧЕСКАЯ, ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ, АНАЛИТИЧЕСКАЯ, ФИЗИЧЕСКАЯ, КОЛЛОИДНАЯ И ДР.)</b>	
Быков А.В., Демиденко Г.Н.	
<b>ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА СОСТАВ Pt- СОДЕРЖАЩЕГО СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА И ЕГО АКТИВНОСТЬ В ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ НАФТАЛИНА .....</b>	<b>8</b>
Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В.	
<b>СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАГЕНТОВ БИСАЗОЗАМЕЩЕННЫХ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ СТРОНЦИЯ(II) И БАРИЯ(II) СООСАЖДЕНИЕМ С ЦЕЛЬЮ ИХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ .....</b>	<b>11</b>
Котлова И.А., Колоколов Ф.А., Доценко В.В.	
<b>СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> И Tb<sup>3+</sup> С ХИНОЛИН-4-КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ.....</b>	<b>14</b>
Зинин Д.С. Попова Т.В.	
<b>ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ РАСТВОРЕНИИ В ВОДЕ СУЛЬФАТОВ И ОКСАЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ .....</b>	<b>17</b>
Гороховская Э.А., Межуев Я.О., Щербаков В.В.	
<b>ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДОПАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ .....</b>	<b>20</b>
Бахвалова Е.С., Никошвили Л.Ж.	
<b>ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СУБСТРАТОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ КРОСС- СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ В ПРИСУТСТВИИ Pd-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА .....</b>	<b>23</b>
Рахманова П.А., Соловьёв С.Н., Стародуб А.Н., Скорба В.Р., Новиков А.Н.	
<b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНА КАДМИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ .....</b>	<b>26</b>
Барботина Н.Н., Кожевникова С.В., Понамарева Т.Н.	
<b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИССОЦИАЦИИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ .....</b>	<b>29</b>
Павлова О.В., Калистратова А.В., Офицеров Е.Н.	
<b>К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКВАЛЕНА В МАСЛЕ РАСТЕНИЙ РОДА AMARANTHUS И ПРОДУКТАХ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ.....</b>	<b>32</b>

УДК: 544.47

Бахвалова Е.С., Никошвили Л.Ж.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СУБСТРАТОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ В ПРИСУТСТВИИ Pd-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

**Бахвалова Елена Сергеевна**, аспирант 1 курса Регионального технологического центра, Тверской государственной университет, Тверь, Россия.

**Никошвили Линда Жановна**, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, e-mail: nlinda@science.tver.ru

Тверской государственной технический университет, Тверь, Россия.

*В рамках данной работы были подобраны оптимальные параметры для проведения кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты, также было исследовано влияние концентраций субстратов на активность и селективность каталитической системы Pd/MN100. Результат проведенных исследований показал, что арил-бороновая кислота и основание играют решающую роль в обеспечении высоких выходов продукта кросс-сочетания.*

**Ключевые слова:** кросс-сочетание Сузуки, палладий, сверхсшитый полистирол, 4-броманизол, фенилбороновая кислота

## INFLUENCE OF THE SUBSTRATES CONCENTRATIONS ON THE SUZUKI CROSS-COUPPLING IN THE PRESENCE OF Pd-CONTAINING CATALYST ON THE BASIS OF HYPER-CROSSLINKED POLYSTYRENE

Bakhvalova Elena Sergeevna, Nikoshvili Linda Zhanovna

Tver State University, Regional Technological Centre, Tver, Russia

Tver State Technical University, Dep. Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver, Russia

*In this work, the optimal parameters for the cross-coupling reaction of 4-bromoanisole and phenylboronic acid were chosen, the effect of substrates concentrations on the activity and selectivity of catalytic system Pd/MN100 was also investigated. The results of the studies revealed that arylboronic acid and the base play a crucial role in ensuring high yields of cross-coupling product.*

**Keywords:** Suzuki cross-coupling, palladium, hyper-crosslinked polystyrene, 4-bromoanisole, phenylboronic acid

Реакция кросс-сочетания Сузуки – один из наиболее распространенных и эффективных методов получения биариллов – важных полупродуктов в синтезе фармацевтических препаратов, лигандов и полимеров [1].

Многочисленные исследования реакции Сузуки показали, что в каталитическом цикле принимают участие несколько форм палладия: растворенные молекулярные комплексы Pd(0) и Pd(II), коллоидный Pd в растворе и/или на носителе и частицы металлического палладия большого диаметра. Предполагается, что эти формы катализатора взаимно превращаются друг в друга в ходе реакции, а арил-галид играет важную роль в этих трансформациях [2, 3]. Pd(0) окисляется арил-галидом до Pd(II) и, таким образом, переходит в жидкую фазу и стабилизируется тем же арил-галидом, который предотвращает обратный переход палладия в твердую фазу. Однако существуют экспериментальные данные, доказывающие, что растворение палладия может происходить и без участия арил-галида. В этом случае Pd(0) может переходить в раствор (вымывание атомов) быстрее, чем растворимые соединения Pd(II) [4]. Таким образом, в случае безлигандных каталитических систем ведутся споры о том, какой тип палладия отвечает за наблюдаемую каталитическую активность.

Соомго с соавторами [5] было исследовано вымывание палладия в зависимости от параметров реакции Сузуки, проводимой в присутствии катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Экспериментальные результаты показали, что все факторы, влияющие на активность катализатора, в разной степени влияют и на вымывание палладия в реакциях сочетания Сузуки. В чистом растворителе (смесь 1-метил-2-пирролидона и воды 2.5 : 1) при 65°C вымывание практически отсутствует, тогда как добавление основания или агента фазового переноса (бромид тетрабутиламмония) способствует вымыванию в раствор приблизительно 40-50% от общего количества палладия. Фенилбороновая кислота (ФБК), в отличие от арил-галидов, служит причиной существенного вымывания палладия, сопровождаемого восстановлением и последующим формированием палладиевой черни. Однако в присутствии обоих субстратов частицы Pd(0) в растворе, формируемые при участии ФБК, успевают конвертироваться арил-галидом и не осаждаются [5].

Данная работа посвящена исследованию влияния условий проведения реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом (4-БрАн) и ФБК на поведение Pd-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола марки MN100, содержащего третичные аминогруппы. Катализатор

Pd/MN100 (содержание Pd 1.5%(масс.)) был синтезирован методом импрегнации MN100 раствором прекурсора ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) в тетрагидрофуране.

Анализ исходного катализатора методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии позволил определить, что палладий на поверхности содержится в нескольких формах: Pd(II) (в форме  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  и  $\text{PdCl}_2$ ) и небольшая доля кластеров Pd<sub>n</sub> (n<13). Обсуждаемый катализатор является типичным представителем катализаторов «коктейльного» типа, в которых различные формы палладия могут одновременно принимать участие в реакции, мы будем считать, что в начальный момент реакции за наблюдаемую каталитическую активность в случае исходного образца отвечает Pd(II). При этом, изменение условий протекания реакции может оказывать влияние на процессы трансформации каталитически активной фазы, происходящие параллельно с реакцией кросс-сочетания (осаждение Pd(II) из комплексов с ФБК на носитель и растворение Pd(0) в составе наночастиц в процессе окислительного присоединения арил-галида).

Реакция проводилась в термостатируемом стеклянном реакторе качания периодического действия объемом 60 мл в смеси этанол-вода в объемном соотношении 5 : 1 (общий объем жидкой фазы составлял 30 мл) при варьировании количества 4-БрАн (от нуля до 2 ммоль) и ФБК (от нуля до 4 ммоль). Масса катализатора составляла 50 мг. В качестве основания использовали NaOH, количество которого варьировалось от 0.3 ммоль до 4 ммоль в зависимости от количества и соотношения исходных органических субстратов. Реакцию проводили в инертной атмосфере (азот) при температуре 60°C.

Смесь этанол-вода была выбрана в качестве растворителя по причине ее экологичности, а также

отсутствием необходимости использования агентов фазового переноса, так как в диапазоне выбранных концентраций исходных реагентов и продуктов – 4-метоксибифенила (4-МБФ) и бифенила, система оставалась гомогенной. Кроме того, известно, что добавление воды к органическому растворителю позволяет избежать формирования неактивных тримеров бороновой кислоты [6]. В связи с вероятностью образования тримеров, а также возможного неселективного протекания процесса при проведении реакции в большинстве случаев был использован избыток ФБК по отношению к 4-БрАн.

Перед добавлением катализатора в реактор помещали растворитель, арил-галид, арил-бороновую кислоту и гидроксид натрия и оставляли при перемешивании на 60 мин, чтобы удостовериться, что реакция не идет в отсутствие катализатора.

Пробы катализата анализировались методом GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S). Необходимо отметить, что в ходе GS-MS анализа проб катализата ФБК претерпевала дегидратацию и тримеризацию, что отрицательным образом сказывалось на интенсивности ее сигнала.

Исследование показало, что изменение начального содержания 4-БрАн оказывает заметное влияние на наблюдаемую селективность по 4-МБФ. При этом в отсутствие 4-БрАн накопление продукта гомосочетания ФБК происходит в три-четыре раза быстрее, то есть имеет место конкуренция двух параллельных путей превращения ФБК. Высота плато на представленных кинетических кривых (рис. 1) практически не зависит от начального содержания 4-БрАн и соответствует конверсии 4-БрАн порядка 90%. Таким образом, следует предположить, что остановка реакции связана с недостатком ФБК или NaOH.

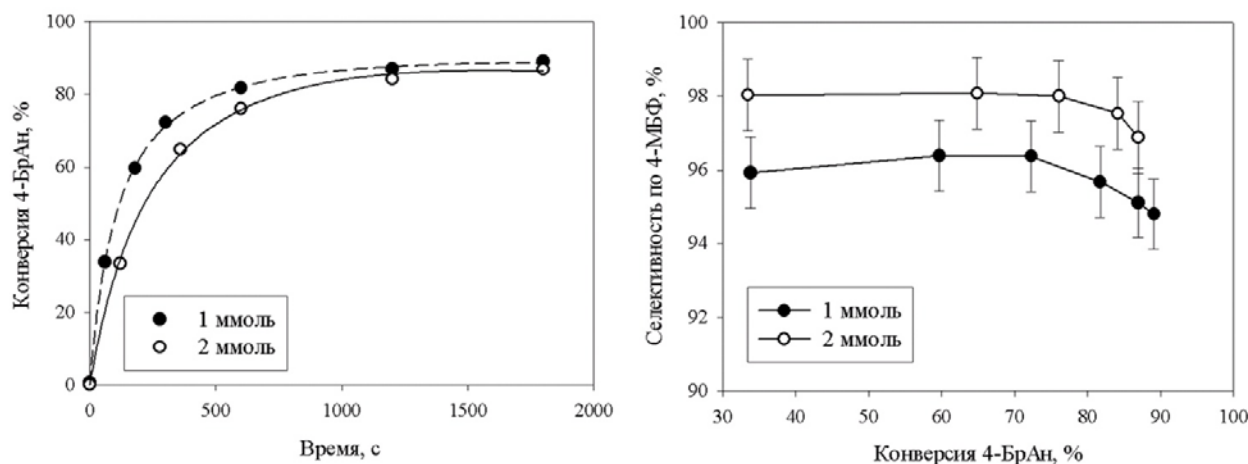


Рис. 1. Влияние начального количества 4-БрАн на скорость конверсии 4-БрАн (слева) и селективность по 4-МБФ (справа) (молярное соотношение ФБК и 4-БрАн в обоих экспериментах было равно 1.5, NaOH был взят в эквимолярном количестве по отношению к ФБК)

В связи с этим были проведены эксперименты по варьированию количества ФБК при постоянном содержании 4-БрАн (1 ммоль). Было обнаружено, что при сильном недостатке ФБК (0.3 ммоль) реакция практически не идет (рис. 2). Дальнейшее повышение количества ФБК от эквимолярного по отношению к

4-БрАн (1 ммоль) до трехкратного избытка (3 ммоль) приводит к постепенному возрастанию скорости кросс-сочетания с достижением 98% конверсии 4-БрАн за время реакции 30 мин. При этом селективность по 4-МБФ незначительно снижается (рис. 2), что связано с накоплением

бифенила при высоких значениях конверсии 4-БрАн. При дальнейшем повышении количества ФБК до 4 ммоль роста начальной скорости конверсии 4-БрАн не происходит, однако наблюдается ингибирование катализатора при значениях конверсии 4-БрАн выше 60%. Анализ зависимости времени полупревращения 4-БрАн от начальной концентрации ФБК в диапазоне от 1 ммоль до 3 ммоль дает значение кинетического параметра 2,8, что свидетельствует о побочных процессах (гомосочетание, формирование наночастиц палладия), осложняющих кинетику кросс-сочетания 4-БрАн и ФБК.

Полученные данные подтверждают предположение о переводе палладия в составе катализатора в активное состояние посредством его взаимодействия с ФБК. Однако это не исключает

лимитирование общей скорости реакции при высоких степенях конверсии 4-БрАн недостатком NaOH. Как отмечалось в работе [7] основание необходимо не только для активации бороновой кислоты, но также для последующей нейтрализации продукта ее взаимодействия с палладием (борной кислоты). Если имеет место побочная реакция гомосочетания, то на 1 моль образующегося бифенила будет приходиться 2 моль ФБК и, соответственно 2 моль борной кислоты, что потребует дополнительного количества NaOH по сравнению со случаем 100% селективности по 4-МБФ. После завершения реакции, некоторое количество ФБК остается в пробе, что может свидетельствовать в пользу гипотезы о недостатке NaOH при больших временах процесса и высоких конверсиях 4-БрАн.

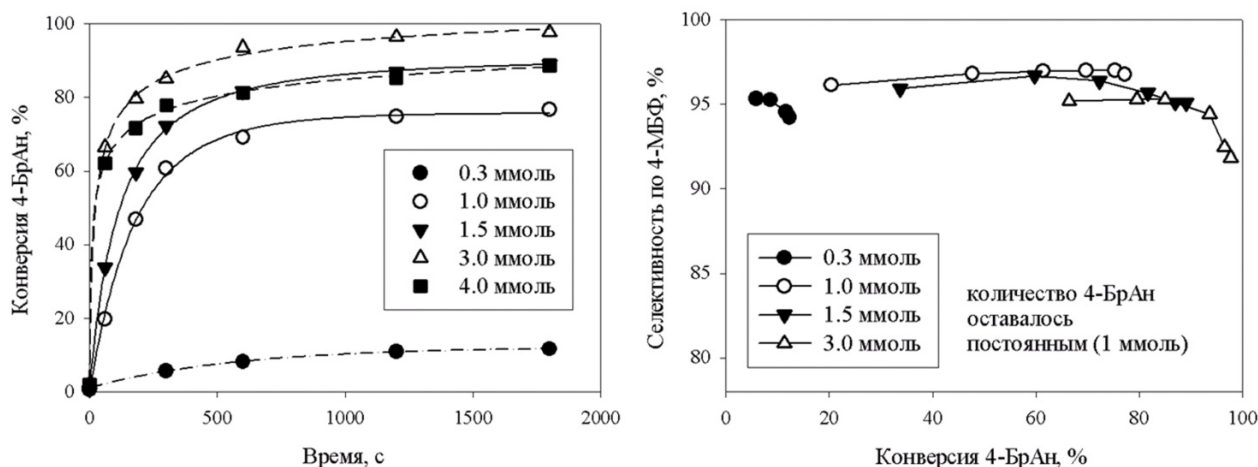


Рис. 2. Влияние содержания ФБК на конверсию 4-БрАн, взятого в количестве 1 ммоль (слева), селективность по 4-МБФ (справа) в реакционной смеси при использовании катализатора Pd/MN100 (во всех случаях NaOH был взят в эквимольном количестве по отношению к ФБК)

Таким образом, на основании исследования влияния условий реакции кросс-сочетания Сузуки на поведение катализатора Pd/MN100, содержащего Pd(II) в качестве активной фазы, было показано, что активация палладия происходит под действием ФБК, что, в свою очередь, приводит формированию заметных количеств продукта гомосочетания (бифенила) и осаждению Pd(0) в виде наночастиц. При этом решающую роль в обеспечении высокого выхода продукта кросс-сочетания (4-МБФ) играет выбор соотношения ФБК и 4-БрАн, а также наличие избытка NaOH, необходимого для активации ФБК и нейтрализации борной кислоты. Максимальный выход 4-МБФ (порядка 90% за 30 мин реакции) достигается при молярном соотношении ФБК к 4-БрАн, равном трем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-08-00429).

#### Список литературы

- Jung J.-Y., Taher A., Hossain S. Highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki reaction of heteroaryl chlorides // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 31. – P. 3010-3012.
- Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. Simple kinetic method for distinguishing between homogeneous

and heterogeneous mechanisms of catalysis, illustrated by the example of “ligand-free” Suzuki and Heck reactions of aryl iodides and aryl bromides // *Kinetics and Catalysis.* – 2012. – Vol. 53. №1 – P. 84-90.

3. Kurokhtina A.A., Schmidt A.F. Suzuki reaction: mechanistic multiplicity versus exclusive homogeneous or exclusive heterogeneous catalysis // *ARKIVOC.* – 2009. – Vol. 11. – P. 185-203.

4. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A. Distinguishing between the homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis in the Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura reactions: problems and prospects // *Kinetics and Catalysis.* – 2012. – Vol. 53. №6 – P. 714-730.

5. Soomro S.S., Ansari F.L., Chatziapostolou K. Palladium leaching dependent on reaction parameters in Suzuki-Miyaura coupling reactions catalyzed by palladium supported on alumina under mild reaction conditions // *J. Catal.* – 2010. – Vol. 273. – P. 138-146.

6. Lennox A.J.J., Lloyd-Jones G.C. Selection of boron reagents for Suzuki-Miyaura coupling // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – P. 412-443.

7. Smith G.B., Dezeny G.C., Hughes D.L. Mechanistic studies of the Suzuki cross-coupling reaction // *J. Org. Chem.* – 1994. – Vol. 59. – P. 8151-8156.