

АННОТИРОВАННЫЙ ОТЧЕТ

о результатах НИР по гранту за 2018 год

Конкурс 2018 года на соискание грантов
для поддержки научно-исследовательской работы
аспирантов и молодых сотрудников ИГУ.

Направление: химия и химические технологии

Шифр гранта: 091-18-218

1. Наименование НИР по гранту: Исследование природы истинного катализатора в условиях применения фосфинсодержащих каталитических систем реакции Хека с ангидридами ароматических кислот

2. Структурное подразделение (кафедра, лаборатория): Химический факультет

3. Исполнитель НИР: Лагода Надежда Александровна

4. Координаты исполнителя НИР:

5. Ожидаемые результаты в соответствии с заявленным планом работы:

1) Зависимости дифференциальной селективности реакции арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот в условиях конкуренции пары алкенов от природы фосфинсодержащего предшественника катализатора.

2) Гипотеза о роли фосфиновых лигандов в реакции арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот.

3) Зависимости дифференциальной селективности реакции арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот в условиях конкуренции пары алкенов от природы катиона и аниона добавки неорганической соли в присутствии фосфинсодержащих каталитических систем.

4) Гипотеза о природе каталитически активных соединений в реакции арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот при использовании фосфинсодержащих каталитических систем.

6. Основные полученные научные результаты:

1) Для установления природы каталитически активных соединений в реакции арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот в присутствии фосфинсодержащих каталитических систем был использован метод конкурирующих реакций. При использовании этого подхода исследуемым параметром является дифференциальная селективность реакции, которая, в отличие от каталитической активности, не зависит от концентрации активного катализатора, а определяется исключительно его природой. Поскольку в случае конкуренции нескольких однотипных субстратов (например, отличающихся удаленным от реакционного центра заместителем) вероятность протекания реакции на одном и том же активном катализаторе достаточно велика, следовательно, любые изменения дифференциальной селективности при варьировании условий ее проведения будут связаны с изменением природы этого катализатора.

Для получения зависимости дифференциальной селективности реакции арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот в условиях конкуренции пары алкенов от природы фосфинсодержащего предшественника катализатора нами было проведено три типа экспериментов: в «безлигандных условиях» (т.е. без использования добавок фосфина), с фосфиновым комплексом, формируемым *in situ* из PdCl₂ и PPh₃, а также с заранее полученным фосфиновым комплексом Pd(PPh₃)₂Cl₂ (Рис. 1). При этом в каталитической системе всегда присутствовала добавка неорганической соли (LiCl).

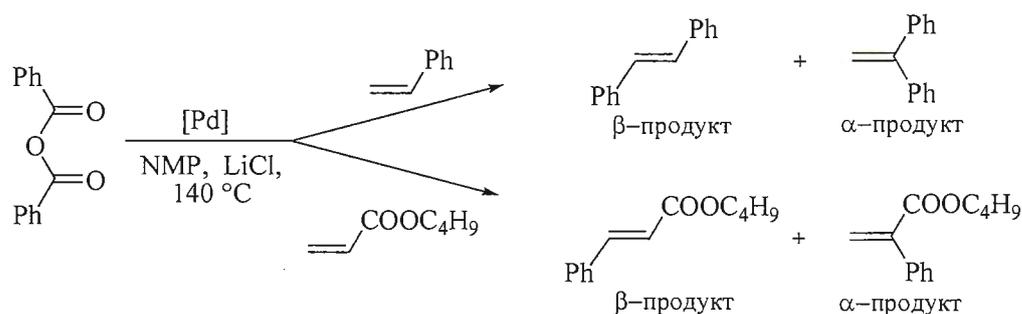


Рис. 1 Конкуренентное арилирование стирола и *n*-бутилакрилата ангидридом бензойной кислоты

Величина дифференциальной селективности конкурентных реакций оценивалась при помощи построения фазовых траекторий, которые представляют собой зависимость выходов продуктов конкурирующих реакций друг от друга. Тангенс угла наклона касательной к фазовой траектории представляет собой отношение скоростей конкурирующих реакций, которое напрямую связано с дифференциальной селективностью. Если при варьировании природы предшественника катализатора будет наблюдаться изменение фазовых траекторий, следовательно, величина дифференциальной селективности изменилась, что в свою очередь указывает на изменение природы каталитически активных соединений. Совпадение же фазовых траекторий можно рассматривать как свидетельство в пользу неизменности природы истинного катализатора.

Фазовые траектории, построенные по суммам образующихся из каждого конкурирующего алкена α - и β -продуктов, при использовании как «безфосфиновой» каталитической системы, так и системы содержащей добавку трифенилфосфина, совпадали, что указывает на неизменность природы каталитически активных соединений, формирующихся при использовании этих каталитических систем (Рис. 2).

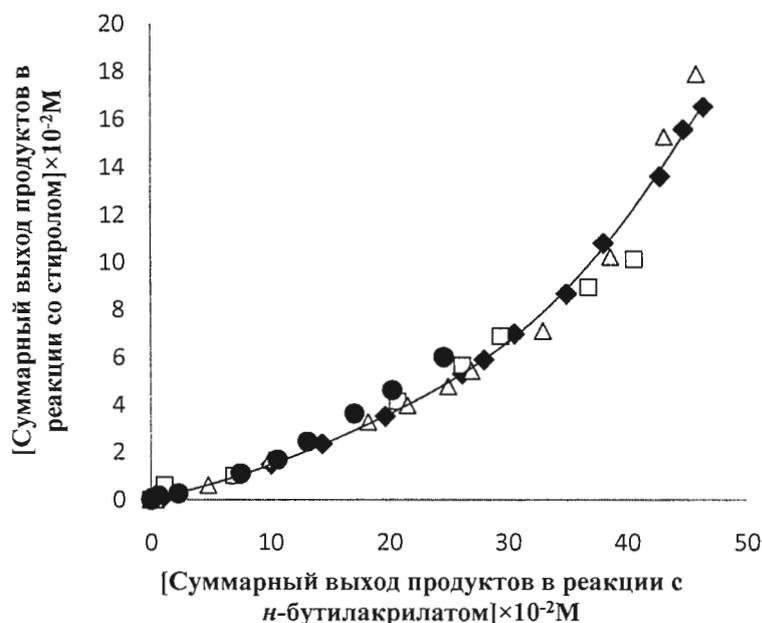


Рис. 2. Фазовые траектории конкурентного арилирования стирола и *n*-бутилакрилата ангидридом бензойной кислоты в присутствии 0,25 ммоль LiCl при использовании различных предшественников катализатора: 0,04 ммоль PdCl₂(♦);

0,04 ммоль PdCl₂ и PPh₃ (Δ); 0,04 ммоль PdCl₂ и 0,08 ммоль PPh₃ (□); 0,04 ммоль Pd(PPh₃)₂Cl₂ (●).

2) Полученные результаты, указывающие на неизменность природы каталитически активных соединений при использовании «безлигандной» и фосфинсодержащей каталитических систем, свидетельствуют о том, что активные палладиевые комплексы, участвующие в стадии, где происходит конкуренция алкенов (т.е. координация/внедрение алкена по связи Pd-C), имеют одинаковую природу и не содержат в своей координационной сфере фосфиновых лигандов вне зависимости от их присутствия в реакционной системе.

3) Ранее нами было показано, что для «безлигандной» реакции Хека с ангидридами ароматических кислот природа используемой в качестве добавки к каталитической системе соли оказывала влияние на значение дифференциальной селективности [1]. Поэтому для получения зависимостей дифференциальной селективности в присутствии фосфинсодержащих каталитических систем нами были проведены эксперименты в условиях конкуренции алкенов при варьировании природы используемой соли. По результатам анализа фазовых траекторий были обнаружены те же закономерности, что и в случае использования «безлигандной» каталитической системы - дифференциальная селективность зависела от природы и аниона, и катиона используемой соли (Рис. 3).

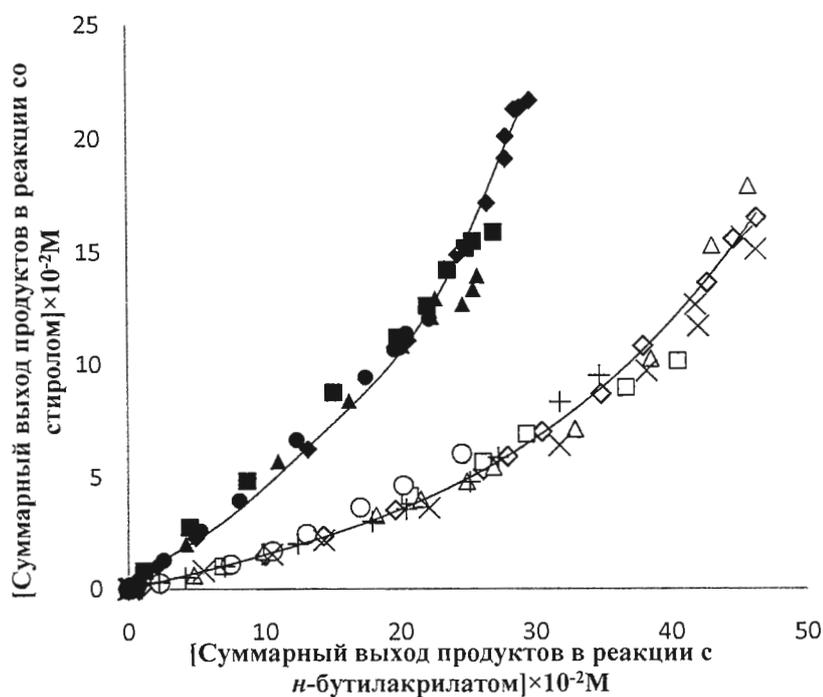


Рис. 3 Фазовые траектории конкурентного арилирования стиролом и *n*-бутилакрилатом ангидрида бензойной кислоты при варьировании природы соли и используемого предшественника катализатора: 0,25 ммоль LiCl: 0,04 ммоль PdCl₂ (◇); 0,04 ммоль PdCl₂ и PPh₃ (Δ); 0,04 ммоль PdCl₂ и 0,08 ммоль PPh₃ (□); 0,04 ммоль Pd(PPh₃)₂Cl₂ (○); 0,25 ммоль NaCl: 0,04 ммоль PdCl₂ (■); 0,04 ммоль PdCl₂ и PPh₃ (▲); 0,04 ммоль PdCl₂ и 0,08 ммоль PPh₃ (●); 0,04 ммоль Pd(PPh₃)₂Cl₂ (◆); 0,25 ммоль NaBr: 0,04 ммоль PdCl₂ (×); 0,04 ммоль PdCl₂ и 0,08 ммоль PPh₃ (+).

4) Полученные данные позволяют предположить, что влияние природы аниона присутствующей в системе соли на дифференциальную селективность обусловлено его вхождением в состав активных Pd комплексов, участвующих в стадии, где происходит конкуренция алкенов. При этом зависимость величины дифференциальной селективности при варьировании природы катиона соли (например, при использовании солей LiCl и NaCl, Рис. 3), не способного напрямую координироваться с Pd центром, свидетельствует об анионной природе активных палладиевых интермедиатов, образующих с катионами тесные ионные пары в ходе реакции (см. Схема 1).

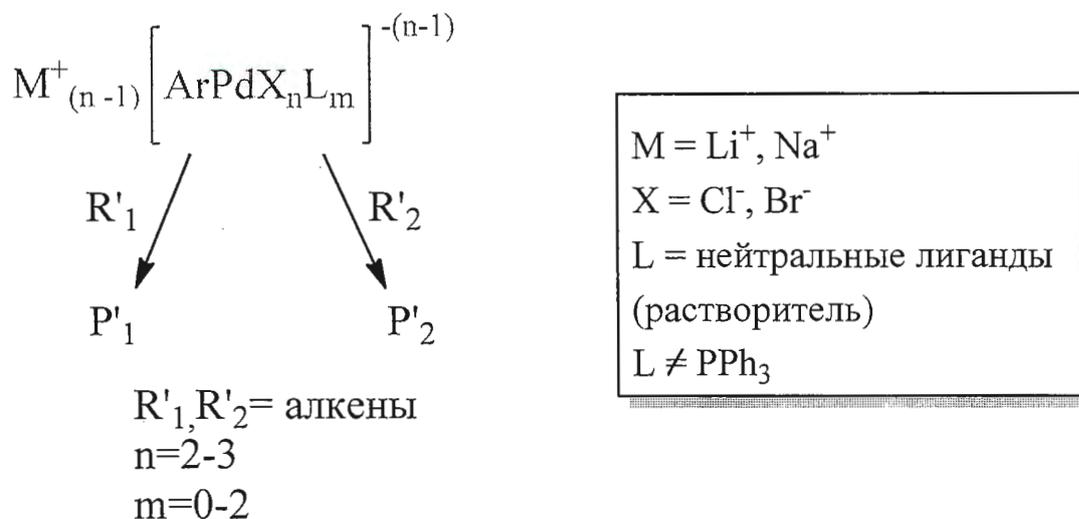


Схема 1. Образование тесных ионных пар в реакции Хека с ангидридами ароматических кислот в стадии, где происходит конкуренция алкенов.

По результатам проведенного исследования было установлено, что в случае использования фосфинсодержащих каталитических систем активные комплексы палладия не содержат в своей координационной сфере фосфиновых лигандов. Зависимость дифференциальной селективности от природы катиона и аниона добавляемой в каталитическую систему соли указывает на сохранение анионной природы активных комплексов в присутствии фосфина аналогично «безфосфиновым» каталитическим системам.

Список литературы

1. Direct Kinetic Evidence for the Active Anionic Palladium(0) and Palladium(II) Intermediates in the Ligand-Free Heck Reaction with Aromatic Carboxylic Anhydrides / A. F. Schmidt [et al.] // *Organometallics*. – 2017. – V. 36, N. 17. – P. 3382-3386.

7. Предполагаемое использование результатов, в том числе в учебном процессе:

Предложенный подход к исследованию природы активного катализатора планируется применять для изучения влияния фосфиновых лигандов на природу каталитически активных соединений в родственных реакциях кросс-сочетания (Сузуки-Мияуры, Соногаширы и др.), а также прямого арилирования (гетеро)ароматических соединений. Такие исследования будут осуществляться, в

том числе при выполнении выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров.

8. Перечень публикаций по результатам работы (статьи, доклады) с приложением оттисков или рукописей, направленных в печать:

Установление роли фосфиновых лигандов и природы каталитически активных соединений в реакции Хека с ангидридами ароматических кислот / Лагода Н. А., Ярош Е. В., Ларина Е. В., Курохтина А. А., Шмидт А. Ф. // IV Всероссийская студенческая научно-практическая конференция «Химия: достижения и перспективы». Ростов-на-Дону, 24-25 мая, 2019. – Ростов-на-Дону, 2019. – С.562-563.

Исполнитель НИР по гранту  (Лагода Н. А.)
(подпись)