

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 091-18-219

1. Наименование НИР по гранту Исследование трёхкомпонентной реакции сочетания арилгалогенид – диарилацетилен – арилборная кислота в присутствии «безлигандных» каталитических систем на основе соединений палладия

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

3. Исполнитель НИР Ярош Елена Владимировна

4. Координаты исполнителя НИР:

5. Ожидаемые результаты в соответствии с заявленным планом работы:

1) На основе анализа масс-спектров продуктов, образующихся в реакции трёхкомпонентного сочетания типа иодбензол – толан – фенилборная кислота, будет разработана гипотеза маршрутов образования этих продуктов.

2) Результаты масс-спектрометрического анализа продуктов, полученных в ходе трехкомпонентного сочетания при варьировании природы заместителей в субстратах, позволят сделать вывод об их составе, стехиометрии реакций и роли компонентов в их образовании. При помощи

масс-спектрометрии также возможно будет установить, является ли структура данных соединений линейной или циклической.

3) На основании серий двухкомпонентных и моноконпонентных сочетаний будут получены уточняющие данные о механизме образования продуктов в трехкомпонентном сочетании и предпочтительных маршрутах протекания реакции.

4) На основе результатов экспериментов с варьированием условий проведения трехкомпонентного сочетания будут установлены факторы, влияющие на выходы целевых продуктов, которые в дальнейшем будут использованы для оптимизации каталитической системы реакции.

6. Основные полученные научные результаты:

1) Было обнаружено, что при использовании простейшей «безлигандной» каталитической системы на основе ацетата палладия и ацетата натрия в качестве основания применение в качестве субстратов иодбензола, толана и фенилборной кислоты помимо продукта двухкомпонентного сочетания арилгалогенида и алкина (трифенилэтилен (1)) сопровождалось образованием продуктов трехмолекулярной сборки из двух компонентов (тетрафенилнафталин (3), пентафенилбутадиен (4)) и трех компонентов сочетания (тетрафенилэтилен (2)), а также и четырехмолекулярной сборки из всех трех компонентов (гексафенилбутадиен (5)) (Рис. 1).

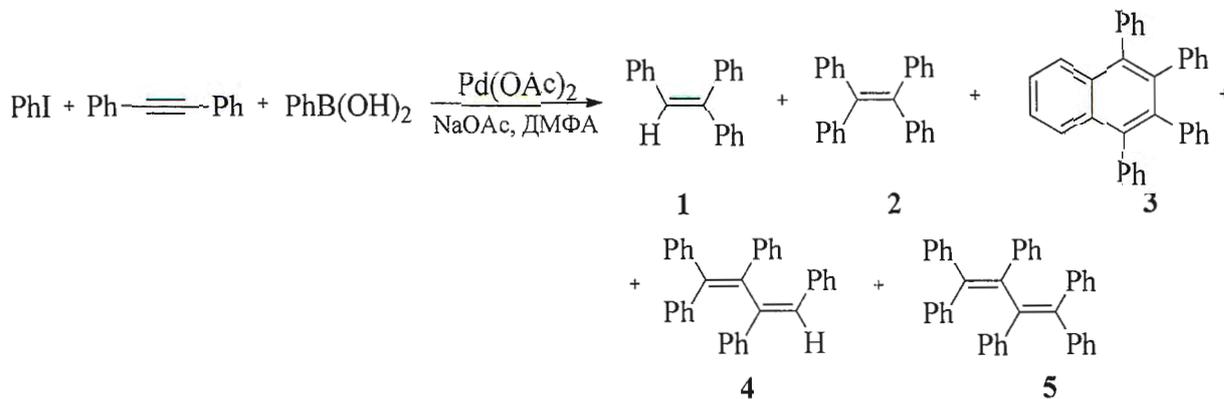


Рис. 1. Реакция трехкомпонентного сочетания типа иодбензол – толан – фенилборная кислота с использованием каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{NaOAc}$.

Были получены следующие масс-спектры образовавшихся веществ:

1,1,2-Трифенилэтен (**1**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 256 (100.0) $[\text{M}]^+$, 255 (24.2), 179 (30.4), 178 (38.4), 77 (7.8).

1,1,2,2-Тетрафенилэтен (**2**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 332 (100.0) $[\text{M}]^+$, 255 (15.4), 254 (14.5), 253 (23.9), 252 (14.5).

1,2,3,4-Тетрафенилнафталин (**3**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 432 (100.0) $[\text{M}]^+$, 355 (14.6), 354 (8.7), 339 (10.4), 177 (10.0).

1,1,2,3,4-Пентафенилбутадиен-1,3 (**4**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 434 (45.2) $[\text{M}]^+$, 279 (16.0), 267 (54.3), 265 (17.8), 167 (100.0), 77 (5.8).

1,1,2,3,4,4-Гексафенилбутадиен-1,3 (**5**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 510 (100.0) $[\text{M}]^+$, 433 (11.5), 355 (22.4), 343 (54.3), 265 (29.6), 177 (32.4), 167 (56.4), 165 (30.1), 77 (3.4).

Полученные масс-спектры позволяли однозначно определить состав и строение образующихся продуктов **1-5**. Однако вследствие неразличимости фенильных фрагментов для установления стехиометрии образования каждого из продуктов были проведены эксперименты с варьированием природы заместителей в *para*-положении бензольного кольца арилгалогенида и арилборной кислоты.

2) Замена фенилборной кислоты на толилборную сопровождалась формированием продуктов, ранее зафиксированных в реакционной системе с

фенилборной кислотой, таких как трифенилэтилен (Рис. 2, **1а**), тетрафенилнафталин (Рис. 2, **3а**) и пентафенилбутадиев (Рис. 2, **4а**), что косвенно указывает на участие в их образовании исключительно толана и арилиодида. Кроме того, наблюдалось образование тетраарилэтилена (Рис. 2, **2в**) и гексаарилбутадена (Рис. 2, **5в**), массы молекулярных ионов которых были на 14 единиц m/z больше масс молекулярных ионов тетрафенилэтилена и гексафенилбутадена соответственно, что свидетельствует о вхождении одного арильного фрагмента арилборной кислоты в их состав.

Аналогичный эксперимент был проведён с заменой иодбензола на 4-иоданизол. В результате было обнаружено увеличение масс всех наблюдаемых ранее продуктов **1-5** на 31 единицу m/z , что свидетельствует о вхождении одного арильного фрагмента молекулы арилгалогенида в состав всех этих продуктов (Рис. 2, **1б-5б**).

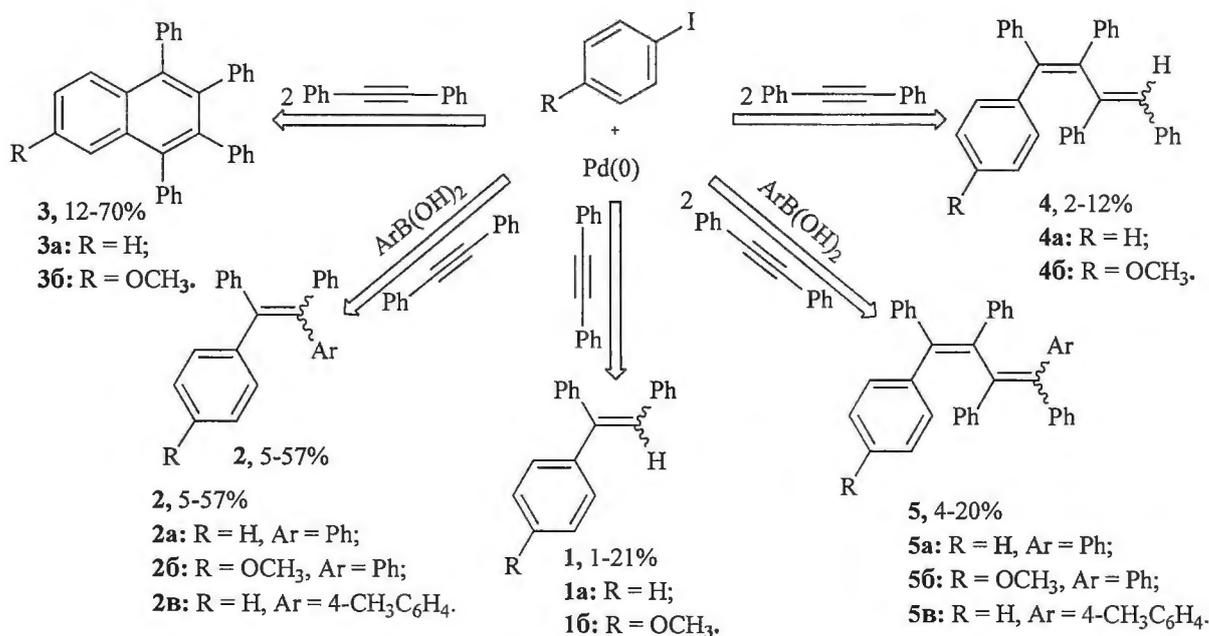


Рис. 2. Реакция трехкомпонентного сочетания типа арилгалогенид – толан – арилборная кислота с использованием каталитической системы Pd(OAc)₂ + NaOAc.

Были получены следующие масс-спектры образовавшихся веществ:

1-(4-Метоксифенил)-1,2-дифенилэтен (**16**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 286 (100.0) $[M]^+$, 285 (10.2), 255 (10.3), 178 (10.88), 165 (16.8), 77 (4.1)

2-(4-Метоксифенил)-1,1,2-трифенилэтен (**26**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 362 (100.0) $[M]^+$, 253 (12.9), 241 (10.4), 239 (8.9).

2-(4-Толил)-1,1,2-трифенилэтен (**2в**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 346 (100.0) $[M]^+$, 269 (8.8), 255 (11.1), 254 (16.1), 253 (29.6), 252 (20.0).

6-Метокси-1,2,3,4-тетрафенилнафталин (**36**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 462 (100.0) $[M]^+$, 352 (5.4), 339 (7.3), 194 (7.4), 352 (8.5), 168 (5.8).

1-(4-Метоксифенил)-1,2,3,4-тетрафенилбутadiен-1,3 (**46**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 464 (3.5) $[M]^+$, 462 (33.0), 375 (17.6), 197 (20.7), 105 (100.0), 77 (26.7).

4-(4-Метоксифенил)-1,1,2,3,4-пентафенилбутadiен-1,3 (**56**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 540 (100.0) $[M]^+$, 463 (22.2), 373 (22.7), 231 (18.2), 197 (58.1), 165 (19.4).

4-(4-Толил)-1,1,2,3,4-пентафенилбутadiен-1,3 (**5в**). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 524 (100.0) $[M]^+$, 357 (27.8), 355 (20.0), 265 (16.3), 181 (48.6), 167 (15.2), 165 (20.3).

Установленный состав продуктов позволил предположить маршруты их образования в условиях исследуемого трехкомпонентного сочетания (Рис. 3). Триарилэтилен (**1**), вероятно, является продуктом восстановления σ -алкенильного комплекса палладия **Б**, образующегося в результате карбопалладирования молекулы толана продуктом окислительного присоединения арилгалогенида к палладию типа $ArPdX$ (**А**). Тетраарилэтилен (**2**) образуется в результате реакции этого же σ -алкенильного комплекса **Б** с молекулой арилборной кислоты (трансметаллирование аналогично маршруту реакции Сузуки-Мияуры). Образование продуктов **3-5** обусловлено превращениями σ -алкенильного комплекса палладия **В**, образующегося путем последовательного карбопалладирования двух молекул толана. Формирование тетрафенилнафталина (**3**) происходит вследствие завершения

каталитического цикла в результате внутримолекулярной C–H-активации в **B** с замыканием нового шестичленного кольца (аналогично реакциям так называемого прямого арилирования ароматических соединений). Пентаарилбутadiен (**4**) является продуктом альтернативного завершения каталитического цикла путем восстановления σ -алкенильного комплекса палладия **B**, также сопровождающегося регенерацией исходного Pd(0), в то время как гексаарилбутadiен (**5**) образуется в результате восстановления комплекса **B** третьим компонентом – арилборной кислотой – по маршруту реакции Сузуки-Мияуры.

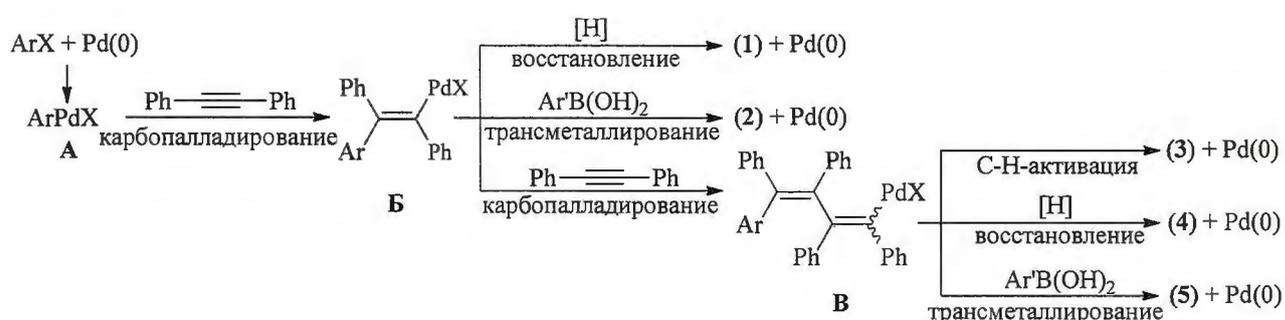


Рис. 3. Предполагаемые маршруты образования продуктов (**1-5**) в системе арилгалогенид – толан – арилборная кислота

3) В монокомпонентной реакции с использованием толана в качестве субстрата не наблюдалось образования ни одного из обнаруженных в реакции трёхкомпонентного сочетания продуктов, что свидетельствует о непосредственном участии хотя бы одного из двух других субстратов (арилгалогенида или арилборной кислоты) в образовании этих продуктов.

В двухкомпонентной реакции сочетания толана с фенилборной кислотой образование продуктов **1-5**, обнаруженных ранее в трехкомпонентном сочетании этих же субстратов с иодбензолом, было зафиксировано только в условиях введения в реакционную систему кислорода, и их количественные выходы значительно упали (примерно в 10 раз). Можно предположить, что в реакции толана с фенилборной кислотой каталитически активным является не нульвалентный палладий, а Pd(II), образующийся в результате окисления Pd(0) кислородом (*Oxygen-promoted Pd*

(II) catalysis for the coupling of organoboron compounds and olefins / Jung Y. C. [et al.] // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5, N. 13. – P. 2231-2234), и вступающий далее в реакцию трансметаллирования с фенилборной кислотой с образованием интермедиата Ar-Pd-OAc, после чего реакция протекает по предположенным ранее маршрутам (Рис. 3). Полученные результаты указывают на то, что в образовании продуктов трехкомпонентного сочетания в системе арилгалогенид – толан – арилборная кислота может вносить вклад маршрут двухкомпонентного сочетания арилборной кислоты и толана, однако в отсутствие сильных окислителей этот вклад незначителен.

4) Проведение серии экспериментов показало, что величинами выходов продуктов превращения двух молекул арилацетиленов **3-5** в реакции трехкомпонентного сочетания можно управлять в широких пределах (Рис. 2). Например, повышение температуры от 80 до 140 °С, позволяло достаточно селективно получать продукт **3** с выходом до 70%. Использование добавок восстановителя (формиата натрия) ожидаемо приводило к существенному увеличению выхода продукта восстановления **4**, в то время как применение смеси ДМФА–вода в качестве растворителя способствовало увеличению селективности по продукту **5** (до 20%). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования трехкомпонентного сочетания, катализируемого простыми «безлигандными» каталитическими системами, в доступном органическом растворителе для получения продуктов последовательного карбопалладирования двух молекул арилацетиленов с получением различных типов ненасыщенных полиароматических продуктов. Предварительные результаты свидетельствуют о возможности управления селективностью процесса с целью оптимизации выходов тех или иных продуктов.

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

Методология трехкомпонентного сочетания в реакционной системе типа арилгалогенид – арилацетилен – нуклеофил представляет собой чрезвычайно привлекательный путь для получения широкого набора современных полимерных материалов с заданными свойствами (оптоэлектронных, эмиссионных и проч.), лекарственных и агрохимических препаратов. При этом применение каталитических процессов позволяет использовать разнообразные замещенные углеводородные субстраты для получения целевых продуктов с высокой селективностью. Вследствие этого полученные данные о некоторых фундаментальных закономерностях протекания одного из таких процессов позволят проводить направленную разработку каталитических систем для практического применения этого процесса в тонком органическом синтезе, и соответственно, повысить эффективность переработки исходных углеводородных субстратов и расширить спектр получаемых с его помощью практически важных продуктов.

Исследование разработанного подхода по оптимизации трёхкомпонентного сочетания в системе арилгалогенид – толан – арилборная кислота будет продолжено при выполнении выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров.

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

Новые данные о трёхкомпонентной реакции сочетания типа арилгалогенид – диарилацетилен – арилборная кислота / **Е. В. Ярош**, Е. В. Ларина, Н. А. Лагода, А. А. Курохтина, А. Ф. Шмидт // Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции. – Ростов-на-Дону, 24-25

мая 2019 г. – Таганрог: Издательство Южного федерального университета,
2019. – С. 609-610.

Исполнитель НИР по гранту

 / Ярош Е. В.