

## Влияние самоорганизации среды на каталитическую активность наночастиц палладия, стабилизированных амфифильными солями фосфония, на примере реакции Сузуки\*

А. Р. Ибрагимова,<sup>а</sup> Д. М. Архипова,<sup>а</sup> Г. И. Вагапова,<sup>а</sup> В. В. Ермолаев,<sup>а</sup> И. В. Галкина,<sup>б</sup>  
Л. Ш. Нигматуллина,<sup>а</sup> И. Х. Ризванов,<sup>а</sup> Л. Я. Захарова,<sup>а\*</sup> В. А. Милуков,<sup>а\*</sup>  
А. И. Коновалов,<sup>а</sup> О. Г. Синяшин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук,  
Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8.  
E-mail: lucia@iopc.ru, milukov@iopc.ru

<sup>б</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Российская Федерация, 420018 Казань, ул. Кремлевская, 18

На примере реакции Сузуки с участием бромаренов и фенилбороновой кислоты продемонстрировано влияние агрегационных свойств среды на каталитическую активность наночастиц палладия, стабилизированных амфифильными солями фосфония.

**Ключевые слова:** наночастицы палладия, соли фосфония, агрегация, катализ, реакции кросс-сочетания, бромарены.

Реакция Сузуки — кросс-сочетание борорганических соединений с органигалогенидами, главным образом галогенаренами, — широко используется для получения сложных соединений, в том числе и природных, из простых строительных блоков<sup>1–3</sup>. Особая роль отводится правильному выбору катализатора, который, с одной стороны, обеспечивает высокие выходы продуктов кросс-сочетания и, с другой стороны, позволяет избежать загрязнения продуктов компонентами каталитической системы, в частности, фосфиновыми лигандами. В связи с этим поиск новых каталитических систем для реакции Сузуки, отвечающих критериям «зеленой химии», является актуальной задачей.

Одним из наиболее перспективных подходов для решения данной задачи представляется использование в качестве катализаторов высокоактивных наночастиц палладия. Существенным недостатком наночастиц является их низкая стабильность, обусловленная их склонностью к образованию малоактивной палладиевой черни. Одним из способов обеспечения стабильности наночастиц в ходе реакции является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), к числу которых могут относиться и мицеллярные растворы ПАВ<sup>4–6</sup>. Нами недавно показана возможность эффективной стабилизации наночастиц палладия амфифильными солями фосфония со стерически затрудненной головной группой. Данная композиция проявила высокую каталитическую активность в реакциях Сузуки<sup>7</sup> и Соногаширы<sup>8</sup>. Вместе с тем оста-

лись неизученными факторы влияния среды и агрегационных свойств раствора на каталитические свойства системы, содержащей наночастицы палладия.

В настоящем сообщении представлены полученные нами данные о влиянии агрегационных свойств систем на каталитическую активность наночастиц палладия, стабилизированных солями фосфония, на примере реакции Сузуки с участием фенилбороновой кислоты и ряда бромаренов — 4-бромтолуола (**1a**), 4-броманизола (**1b**) и 4-бромфенола (**1c**). В качестве солей фосфония нами были выбраны три соединения с различным строением головной группы, но одинаковой длиной алкильного заместителя, определяющего агрегационные свойства — бромиды децилтрифенилфосфония (**2a**), три(*n*-бутил)децилфосфония (**2b**) и три(*трет*-бутил)децилфосфония (**2c**).

### Обсуждение полученных результатов

Известно, что основными факторами мицеллярного катализа являются эффекты концентрирования реагентов в мицеллах и изменения их микроокружения<sup>9</sup>. Поэтому исследованию каталитического эффекта предшествовала оценка агрегационных характеристик амфифильных солей фосфония, в частности, определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ), размера и электрокинетического потенциала агрегатов.

Изотермы поверхностного натяжения водных растворов солей фосфония **2a–c** приведены на рисунке 1. Зависимости имеют излом при концентрациях, соответствующих ККМ, которые равны 9.0, 2.7 и 8.1 ммоль·л<sup>-1</sup> для **2a–c** соответственно. Размеры

\* Посвящается академику Российской академии наук О. Н. Чупахину в связи с его 80-летием.

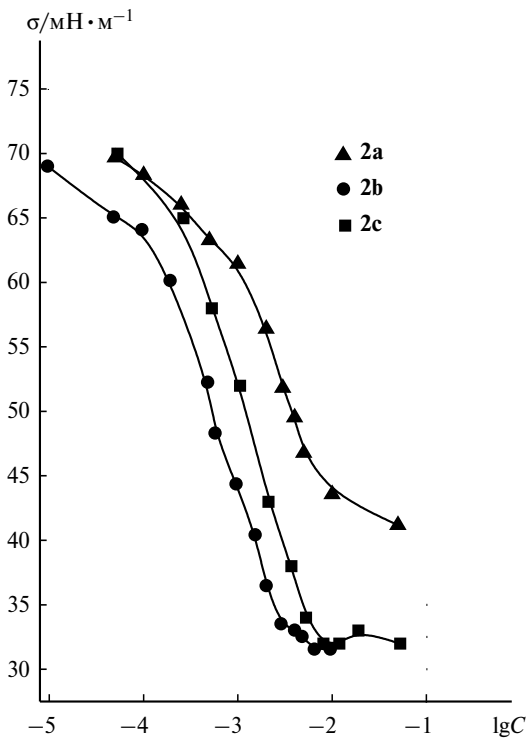


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) от концентрации ПАВ: бромида децилтрифенилфосфония (**2a**), бромида три(*n*-бутил)децилфосфония (**2b**) и бромида три(*tert*-бутил)децилфосфония (**2c**) при 25 °С.

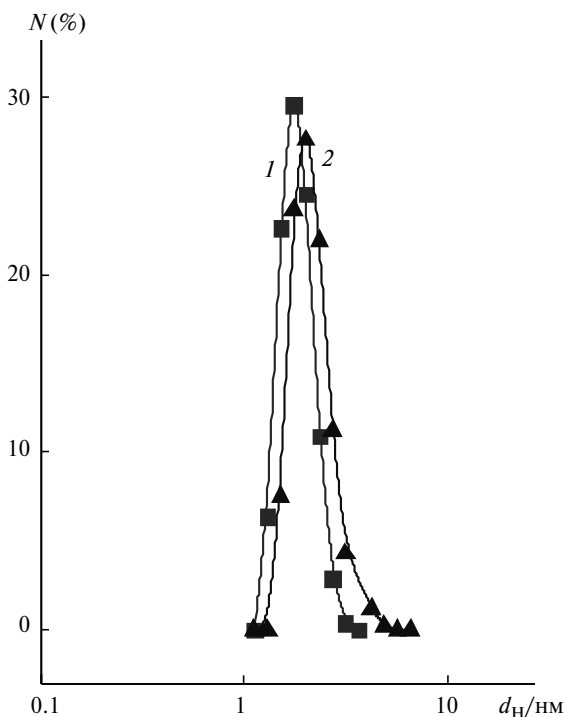


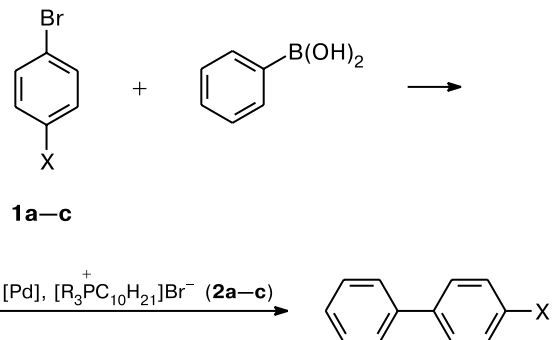
Рис. 2. Распределение размеров агрегатов бромида три(*n*-бутил)децилфосфония (**2b**), усредненное по числу частиц ( $N$ ), в воде при концентрации ПАВ 5.0 (1) и 9.5 ммоль·л<sup>-1</sup> (2) и 25 °С.

агрегатов, определенные методом динамического рассеяния света, составляют около 2 нм для всех изученных ПАВ. В качестве примера на рисунке 2 приведены данные для мицеллярного раствора соли фосфония **2b**.

Наибольшее значение дзета-потенциала  $\zeta \approx 60$  мВ обнаружено для соли фосфония **2c**, а наименьшее ( $\zeta \approx 20$  мВ) для соли **2b**. Особенностью поведения ПАВ со стерически загруженной головной группой, впервые отмеченной нами в работах<sup>10,11</sup>, является снижение pH раствора выше области ККМ (рис. 3). Это явление было интерпретировано нами как результат сильной поляризации (вплоть до ионизации) воды в сольватных оболочках катионных головных групп.

Для оценки влияния агрегационных свойств солей фосфония на каталитическую активность наночастиц палладия нами были испытаны две различные методики проведения реакции Сузуки (схема 1). В методике I в качестве среды выступала смесь вода—полиэтиленгликоль (ПЭГ), в которой образуются описанные выше супрамолекулярные агрегаты. В качестве растворителя в методике II использовали этанол, в котором образование агрегатов невозможно.

Схема 1



1: X = Me (a), OMe (b), OH (c); 2: R = Ph (a), Bu (b), Bu<sup>t</sup> (c)

В таблице 1 приведены значения конверсии исходных бромаренов **1a–c** в продукты кросс-сочетания (выход продукта принимали равным конверсии

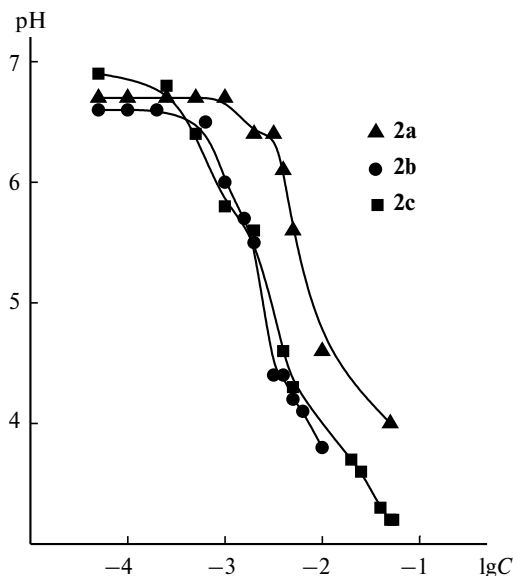


Рис. 3. Зависимость pH водного раствора солей фосфония от концентрации ПАВ: бромида децилтрифенилфосфония (**2a**), бромида три(*n*-бутил)децилфосфония (**2b**) и бромида три(*tert*-бутил)децилфосфония (**2c**) при 25 °С.

**Таблица 1.** Выходы продуктов (%) кросс-сочетания бромаренов **1a—c** и PhВ(ОН)<sub>2</sub> в присутствии комплексного катализатора соль палладия/амфифильная соль фосфония при проведении реакции по методикам I и II

Бромарен	Фенилбороновая кислота					
	2a		2b		2c	
	I	II	I	II	I	II
<b>1a</b>	60	30	88	69	84	70
<b>1b</b>	54	22	54	65	47	73
<b>1c</b>	42	24	95	49	88	61

бромаренов). Как следует из этих данных, степень конверсии существенным образом зависит как от природы субстрата, так и от условий проведения реакции. Так, наиболее низкие степени конверсии наблюдались для 4-броманизола (**1b**). Природа головной группы солей фосфония **2a—c** также оказывает существенное влияние на реакционную способность субстратов. Наилучшие результаты обеспечивают соли фосфония с алкильными заместителями в головной группе **2b** и **2c**, что особенно наглядно проявилось на примере субстратов **1a** и **1c**. Следует отметить, что уменьшение каталитической активности наночастиц палладия в реакции Сузуки в зависимости от природы соли фосфония в следующем ряду **2c** ≥ **2b** > **2a** хорошо совпадает с изменением мицеллообразующих свойств фосфониевых солей **2a—c**. Это позволяет предположить наличие мицеллярного катализа при проведении реакции по методике I, который вносит вклад в ускорение реакции.

Это предположение наглядно подтверждается и при сравнении данных, полученных при проведении реакции Сузуки по обоим методикам для субстратов **1a** и **1c**: переход к растворам в EtOH, в которых происходит разрушение мицелл, приводит к существенному уменьшению каталитической активности наночастиц палладия. Однако кросс-сочетание 4-броманизола (**1b**) с фенилбороновой кислотой в EtOH (методика II) протекает лучше по сравнению с реакцией, проводимой в смеси вода—ПЭГ (методика I), что, вероятно, обусловлено лучшей растворимостью **1b** в спиртах по сравнению с водными растворами.

Таким образом, нами впервые продемонстрировано существенное влияние агрегационных свойств амфифильных солей фосфония на каталитическую активность наночастиц палладия в реакции Сузуки с участием бромаренов и фенилбороновой кислоты. В водных растворах степень конверсии субстратов находится в прямой зависимости от критической концентрации мицеллообразования солей фосфония.

#### Экспериментальная часть

Все работы, связанные с подготовкой исходных реагентов, проведением синтезов и выделением продуктов, вы-

полняли в инертной атмосфере с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Степень конверсии бромаренов оценивали методом газовой хроматомакс-спектрометрии на приборе «DFS Thermo Electron Coporation» (Германия), электронная ионизация, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура источника ионов 250 °С, капиллярная колонка ID-VP5X (аналог DB-5MS, длина 50 м, диаметр 0.32 мм, толщина слоя фазы 0.25 мкм), газ-носитель — гелий. Обработку масс-спектральных данных проводили с использованием программы «Хcalibur». Пробу исследуемого образца перед вводом растворяли в хроматографически чистом этаноле в концентрации ~10<sup>-3</sup> г·мкл<sup>-1</sup>, объем вводимой пробы 0.1 мкл. Хроматографический режим: температура испарителя 250 °С, деление потока — 1 : 10; программирование температуры колонки — начальная температура 120 °С (1 мин), далее нагрев 20 °С·мин<sup>-1</sup> до 280 °С, конечная температура 280 °С (15 мин); скорость потока газа-носителя через колонку 2 мл·мин<sup>-1</sup>. Температура устройства коммуникации с масс-спектрометром 280 °С.

Синтез солей фосфония описан в работах<sup>11,12</sup>. Используются фенилбороновая кислота, бромарены («Acros»), PdCl<sub>2</sub> («Panreac Quimica SA»), Pd(OAc)<sub>2</sub> («Alfa Aesar»), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> марки «ч.д.а.», полиэтиленгликоль (молекулярный вес 1000) («Sigma-Aldrich»).

**Реакции кросс-сочетания. Методика I.** Реакцию проводили, как описано в работе<sup>13</sup>. Смесь Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.212 г, 2 ммоль), PdCl<sub>2</sub> (2 мг, 1 мол. %), ПЭГ-1000 (3.5 г), ПАВ (0.19 ммоль) и воды (3 г) перемешивали на магнитной мешалке при 25 °С, добавляли бромарен (1 ммоль) и фенилбороновую кислоту (1.5 ммоль) и перемешивали 2—3 ч. Компоненты реакции экстрагировали толуолом (2×15 мл) и анализировали, не проводя выделения продуктов реакции.

**Методика II.** В пробирку помещали Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.45 мг, 0.002 ммоль, 0.1 мол. %) и соответствующую соль фосфония (0.02 ммоль, 1 мол. %), приливали 5 мл EtOH и перемешивали 5 мин до восстановления палладия. Затем добавляли Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.243 г, 2.3 ммоль), фенилбороновую кислоту (0.280 г, 2.3 ммоль) и арилгалогенид (2 ммоль). Перемешивали 16 ч при 30 °С. Затем компоненты смеси экстрагировали толуолом (10 мл) и экстракт анализировали, не проводя выделения продуктов реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-97066 и № 13-03-12170) и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки молодых ученых-кандидатов наук, грант МК-4440.2013.3).

#### Список литературы

1. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457.
2. L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 133.
3. I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 3009.
4. M. N. Khan, *Micellar Catalysis*, CRC Press, Taylor and Francis Group, New York—London, 2006, 482 pp.
5. I. Rico-Lattes, E. Perez, S. Franceschi-Messant, A. Lattes, *C. R. Chim.*, 2011, **14**, 700.
6. T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7174.
7. В. В. Ермолаев, Д. М. Архипова, Л. Ш. Нигматуллина, И. Х. Ризванов, В. А. Милуков, О. Г. Синяшин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2013, 656 [V. V. Ermolaev, D. M. Arkhipova, L. Sh. Nigmatullina, I. Kh. Rizvanov, V. A. Milyukov, O. G. Sinyashin, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2013, **62**, 657].

8. V. Ermolaev, D. Arkhipova, E. Zvereva, V. Miluykov, O. Sinyashin, *Phosorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2013, **188**, 168.
9. И. В. Березин, А. К. Мартинек, К. Яцимирский, *Успехи химии*, 1973, **42**, 1729 [I. V. Berezin, K. Martinek, A. K. Yatsimirskii, *Russ. Chem. Rev.*, 1973, **42**, 787].
10. L. Ya. Zakharova, V. V. Syakaev, M. A. Voronin, V. E. Semenov, F. G. Valeeva, A. R. Ibragimova, A. V. Bilalov, R. Kh. Giniyatullin, Sh. K. Latypov, V. S. Reznik, A. I. Konovalov, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **342**, 119.
11. G. A. Gainanova, G. I. Vagapova, A. R. Ibragimova, F. G. Valeeva, V. V. Syakaev, E. V. Tudriy, I. V. Galkina, O. N. Kataeva, L. Ya. Zakharova, Sh. K. Latypov, A. I. Konovalov, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **367**, 327.
12. V. Ermolaev, V. Miluykov, I. Rizvanov, D. Krivolapov, E. Zvereva, S. Katsyuba, O. Sinyashin, R. Schmutzler, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 5564.
13. A. R. Ibragimova, G. I. Vagapova, G. A. Gainanova, V. V. Syakaev, V. M. Zakharov, I. Kh. Rizvanov, L. Ya. Zakharova, S. K. Latypov, A. I. Konovalov, *Mendeleev Commun.*, 2011, **21**, 53.

Поступила в редакцию 2 апреля 2014;  
после доработки — 12 мая 2014