

## ТВЕРДОФАЗНАЯ РЕАКЦИЯ СУЗУКИ-МИЯУРЫ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ

*Шмидт А. Ф., Курохтина А. А., Ларина Е. В.*

Иркутский государственный университет, 664003, ул. К. Маркса, 1,  
aschmidt@chem.isu.ru

Катализируемая палладием реакция сочетания арилгалогенидов с арилборными производными, называемая реакцией Сузуки-Мияуры, представляет собой интенсивно развивающуюся область органической химии. Характерной особенностью реакции Сузуки-Мияуры является постоянное протекание в ходе каталитической реакции взаимопревращений растворенной, наноразмерной и твердой форм палладия, что делает чрезвычайно сложной задачу определения роли этих форм в катализе [1]. Это привело к тому, что на сегодняшний день один из важнейших вопросов механизма каталитической реакции – о протекании ее в растворе или на поверхности твердого катализатора – остается открытым, несмотря на большое количество литературных данных, посвященных различению гомогенного и гетерогенного механизмов катализа в реакции Сузуки-Мияуры.

Большой массив полученных нами ранее экспериментальных данных позволил предположить реализацию именно гетерогенного варианта протекания этой реакции (включая катализ на поверхности находящихся в растворе наноразмерных частиц палладия). Однако, на наш взгляд, совершенно однозначным доказательством реализации гетерогенного катализа может стать реакция без участия жидких реагентов. Нами была проведена реакция Сузуки-Мияуры, где все необходимые для протекания процесса вещества (арилгалогенид, фенилборная кислота, палладиевый катализатор и основание) были твердыми, при этом реакция проводилась при комнатной температуре. ГХ-МС-анализ периодически отбираемых из реактора проб, растворяемых в толуоле, показывал устойчивый рост концентрации продукта реакции во времени, что с большой вероятностью указывало на протекание реакции именно в твердой фазе, а не при растворении. Тем не менее, для подтверждения твердофазного протекания реакции для анализа проб реакционной смеси была использована возможность прямого ввода твердого образца в камеру ионизации масс-спектрометра. Анализ полученных спектров показал, что во времени происходило увеличение количества продукта и уменьшение количеств исходных веществ. Таким образом, были получены однозначные доказательства протекания реакции Сузуки-Мияуры с арилбромидом именно в твердой фазе на поверхности твердого катализатора.

Была проведена серия экспериментов с использованием различных типов предшественников катализатора. Несмотря на разную скорость реакции, во всех экспериментах наблюдались одни и те же закономерности – в масс-спектре реакционной смеси наблюдался рост относительной интенсивности характеристических пиков продукта реакции во времени.

Таким образом, возможность анализа определения состава реакционной смеси без использования растворителя позволила получить однозначные доказательства реализации механизма гетерогенного катализа в реакции Сузуки-Мияуры с арилбромидами.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-31166) и Минобрнауки (соглашение № 14.В37.21.0795)*

1. А.Ф. Шмидт, А.А. Курохтина / Кинетика и катализ – 2012. – Т. 53, № 6. – С.760-777.