

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІі НАВУК БЕЛАРУСІ № 4 2015  
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 547.786.1 + 547.788 + 641.183

Н. А. БУМАГИН<sup>1</sup>, Е. А. ДИКУСАР<sup>2</sup>, А. В. КЛЕЦКОВ<sup>2</sup>, С. К. ПЕТКЕВИЧ<sup>2</sup>, В. И. ПОТКИН<sup>2</sup>

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ Pd-КАТАЛИЗАТОРЫ  
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ**

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия,  
e-mail: bna51@mail.ru

<sup>2</sup> Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by, potkin@ifoch.bas-net.by

Разработаны удобные и технологичные методы нанесения палладия и 1,2-азольных модификаторов на мезопористые оксиды алюминия и кремния. Полученные палладиевые композиты Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90), Pd-L<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60), Pd-L<sup>2</sup>/SiO<sub>2</sub>(60) и L<sup>1</sup>PdCl<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> проявляют высокую каталитическую активность и рециклируемость в реакции Сузуки в водных средах.

**Ключевые слова:** мезопористые оксиды алюминия и кремния, гетерогенные Pd-катализаторы, изоксазольные, изотиазольные лиганды, нековалентная модификация поверхности оксидного носителя, реакция Сузуки.

N. A. BUMAGIN<sup>1</sup>, E. A. DIKUSAR<sup>2</sup>, A. V. KLETSKOV<sup>2</sup>, S. K. PETKEVICH<sup>2</sup>, V. I. POTKIN<sup>2</sup>

**EFFECTING HETEROGENEOUS CATALYSTS ON ALUMINUM AND SILICON OXIDES**

<sup>1</sup> M. V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia,  
e-mail: bna51@mail.ru

<sup>2</sup> Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,  
e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by, potkin@ifoch.bas-net.by

Convenient and technologically suitable methods for immobilization of palladium and 1,2-azole ligands on mesoporous aluminum and silicon oxides have been developed. The obtained palladium composites: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90), Pd-L<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60), Pd-L<sup>2</sup>/SiO<sub>2</sub>(60) and L<sup>1</sup>PdCl<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> demonstrate high catalytic activity and recovery in the Suzuki reaction in aqueous media.

**Keywords:** mesoporous alumina and silica, heterogeneous Pd-catalysts, isoxazol and isothiazol ligands, noncovalent modification of the surface of the oxide supports, Suzuki reaction.

Катализируемые комплексами переходных металлов реакции кросс-сочетания органических галогенидов с металлоорганическими и ненасыщенными соединениями [1–3] были открыты в 70-е годы прошлого столетия и в настоящее время широко используются в практике тонкого органического синтеза в качестве достаточно универсальных и надежных методов образования новой связи углерод-углерод в ряду ароматических, гетероциклических и ненасыщенных соединений. Многочисленные примеры использования этих методов для синтеза лекарственных соединений, жидкокристаллических композитов, электропроводящих полимеров, новых материалов и органических интермедиатов имеются в обзорах [4–13]. Современные исследования в этой области направлены на разработку высокоэффективных каталитических систем, удовлетворяющих жестким требованиям действующих регламентов по защите окружающей среды и энергосбережению. Естественно, что самое большее внимание в литературе, посвященной проблемам катализа, уделяется разработке гетерогенных катализаторов, поскольку они в отличие от гомогенных катализаторов легко отделяются от продуктов реакций и могут быть использованы многократно. В качестве подложки для нанесения палладия традиционно используются активированный уголь, цеолиты, оксиды и карбонаты металлов, органические полимеры и др. Кроме того, палладий может быть закреплен на носителе с помощью лигандов, ковалентно связанных

с поверхностью твердого носителя. Однако подобные гетерогенные катализаторы довольно инертны, работают при высокой температуре и, как правило, быстро теряют активность при повторных рециклах. Детальный анализ методов получения гетерогенных катализаторов и различных аспектов применения гетерогенного катализа в современном органическом синтезе представлен в обзоре [14].

Цель наших исследований – разработка удобных и технологичных методов нанесения палладия на мезопористые оксиды алюминия и кремния. При этом наиболее перспективным с практической точки зрения представлялось применение в качестве носителей для осаждения палладия доступных и дешевых  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  для хроматографии, а также силикагелей, полученных золь-гель методом. Для дополнительной *нековалентной* модификации поверхности оксидного носителя и формирования центров комплексообразования с палладием предполагалось использовать функционализированные изоксазольные или изотиазольные лиганды, содержащие объемные ароматические фрагменты. В качестве таких лигандов-модификаторов нами были выбраны азометины 5-фенилизоксазол(4,5-дихлоризотиазол)-3-карбальдегидов и соответствующие амины (рис. 1), Pd-комплексы которых проявляют высокую каталитическую активность в реакции Сузуки [15,16].

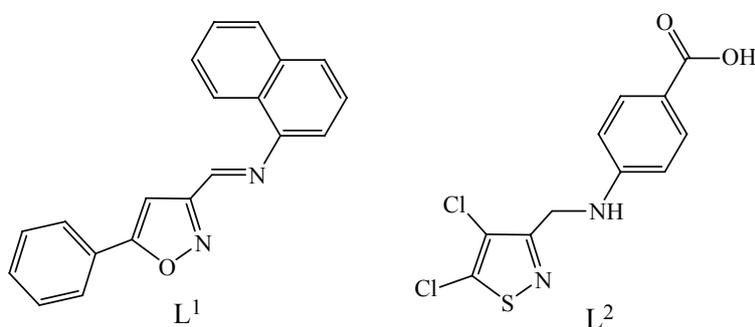


Рис. 1. Азольные модификаторы: N-[(5-фенилизоксазол-3-ил)метил]нафтил-1-амин ( $L^1$ ) и 4-[[4,5-дихлоризотиазол-3-ил)метил]амино}бензойная кислота ( $L^2$ )

Первоначально была осуществлена гетерогенизация на оксидные носители «безлигандного» палладия [17]. В качестве носителя были выбраны доступная окись алюминия для хроматографии с размером зерен 0,063–0,2 мм и диаметром пор 6 нм или 9 нм (Merck,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  60 (90), active basic (activity stage I), 135–162  $\text{m}^2/\text{g}$ ), а также силикагель (Merck,  $\text{SiO}_2$ , high-purity grade for column chromatography, pore size 60 Å, 130–270 mesh, 0,75  $\text{cm}^3/\text{g}$ , ~500  $\text{m}^2/\text{g}$ ). В качестве источника «безлигандного» палладия использовали 0,1 М раствор  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  в метаноле. Синтез гетерогенных катализаторов проводили по следующей методике: к 1 г оксидного носителя (образцы предварительно были высушены при 150 °С в течение 2 ч) прибавляли 1 мл 0,1 М раствор  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (0,1 ммоль, ~0,01 г Pd), при этом характерная темно-коричневая окраска палладата натрия быстро перешла в желтую или светло-коричневую в случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$  соответственно. Образовавшуюся суспензию перемешивали ~1 ч на воздухе до полного испарения метанола, затем сушили при 80 °С в течение 1 ч. Получены 3 образца  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(60)$ ,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(90)$  и  $\text{Pd}/\text{SiO}_2(60)$  весом по 1,29 г (выходы количественные). Образцы представляют собой порошки светло-желтого ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) или светло-коричневого ( $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ ) цвета. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) образцы содержат по 1 мас.% Pd. Важно отметить, что нанесенный палладий прочно удерживается на оксиде алюминия и не смывается при действии метанола и воды даже при нагревании. Напротив, с силикагеля палладий количественно смывается уже при комнатной температуре метанолом.

Модификацию оксидов алюминия и кремния 1,2-азолами проводили методом пропитки минимальным количеством раствора лиганда в диметилформамиде (ДМФА): к 1 г  $\text{Al}_2\text{O}_3(60)$  или  $\text{SiO}_2(60)$ , высушенных при 150 °С в течение 2 ч, прибавляли раствор соответствующего азола (0,2 ммоль) в 1 мл растворителя, тщательно перешивали и выдерживали 30 мин при 50 °С на уль-

тразвуковой бане. Затем растворитель удаляли на роторном испарителе при 100 °С/10 мм Hg. С количественным выходом получены  $L^1/Al_2O_3(60)$  и  $L^2/SiO_2(60)$ , которые содержат по данным элементного анализа расчетное количество азольного лиганда (~0,2 ммоль/г). Нанесение палладия на нековалентно модифицированные носители проводили по аналогичной для исходных оксидов методике. В полученных образцах  $Pd-L^1/Al_2O_3(60)$  и  $Pd-L^2/SiO_2(60)$  содержится по данным АСС по 1 мас.% палладия.

Гетерогенный катализатор на основе 1,2-азолов, палладия и силикагеля был получен также золь-гель методом: к раствору тетраэтоксисилана (ТЭОС) в метаноле прибавляли расчетное количество воды (+25 % избыток), соляную кислоту и перемешивали при 50–60 °С в течение 30 мин до образования прозрачного раствора золя  $Si(OH)_4$ . Затем к золю кремневой кислоты прибавляли суспензию комплекса палладия  $L^1PdCl_2$  [15] в метаноле (из расчета 0,1 ммоль Pd на 1 г получаемого  $SiO_2$ ) и диспергировали на ультразвуковой бане при комнатной температуре 10 мин. После этого в реакционную смесь прибавляли катализатор гелеобразования  $NH_4F$  (20 мол.% от количества ТЭОС) и перемешивали еще 10 мин до образования полупрозрачного бесцветного геля (молярное соотношение ТЭОС :  $L^1PdCl_2$  : MeOH :  $H_2O$  : HCl :  $NH_4F$  = 1 : 0,006 : 30 : 5 : 0,004 : 0,2). Через 10 мин полученный гель переносили в микроволновую печь и сушили до постоянной массы при мощности излучения 250 Вт в течение 5 мин. Выход количественный, например, из 30 ммоль ТЭОС и 0,18 ммоль комплекса  $L^1PdCl_2$  было получено 1,9 г (~100 %)  $L^1PdCl_2@SiO_2$  (знак @ обозначает, что комплекс палладия инкапсулирован в матрицу  $SiO_2$ ). Твердый материал оранжевого цвета измельчали и анализировали. Размер пор Pd-содержащего ксерогеля по предварительной оценке составляет 8–12 нм. Новый материал представляет собой неорганическую губку с наноразмерными порами, высокоразвитой поверхностью и равномерно инкапсулированным комплексом палладия.  $L^1PdCl_2@SiO_2$  по данным элементного анализа и АСС содержит 1,0 мас.% Pd (0,1 ммоль Pd/г) и 0,1 ммоль  $L^1$ /г соответствующего 1,2-азола.

Испытания каталитической активности полученных композитов были выполнены на модельной реакции 3-бромбензойной кислоты со склонной к протодоборированию 4-метоксифенилборной кислотой. Реакции проводили на воздухе в отсутствие инертной атмосферы в 50%-ном водном метаноле при 20 и 75 °С или в воде при 100 °С в присутствии 0,1 мол.% Pd и карбоната калия в качестве основания. Полученные результаты приведены в таблице.

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало наличие окисленной формы палладия. На рис. 2 (спектр *a*) изображен РФЭС спектр образца  $Pd/Al_2O_3(90)$  в области энергии связи Pd3d электронов. Можно видеть, что Pd3d линия представлена дублетом линий  $3d_{5/2}$  и  $3d_{3/2}$  с максимумами при 338,1 и 343,1 эВ, что соответствует окисленной форме палладия  $Pd^{2+}$ . Сразу же следует отметить, что в регенерированном после проведения катализа образце палладий находится в нулевой степени окисления, линии при 335,4 и 340,6 эВ (спектр *b*). В настоящее время образцы изучаются более подробно физико-химическими методами.

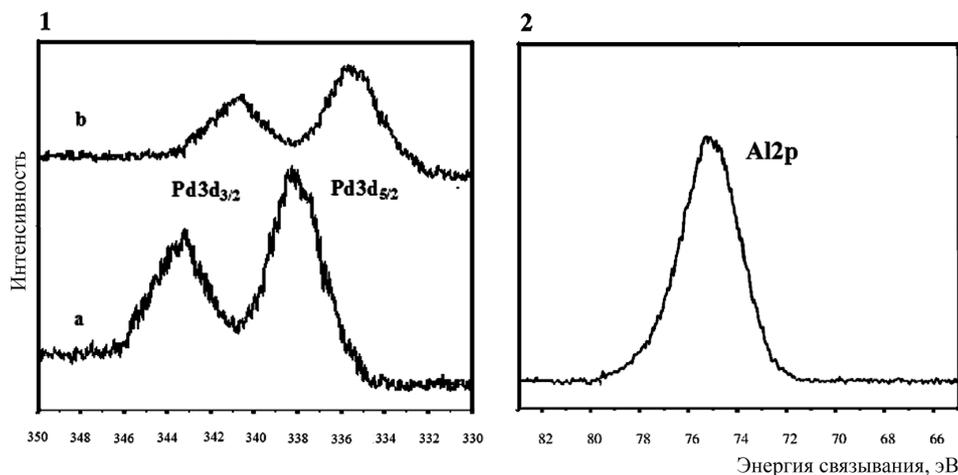
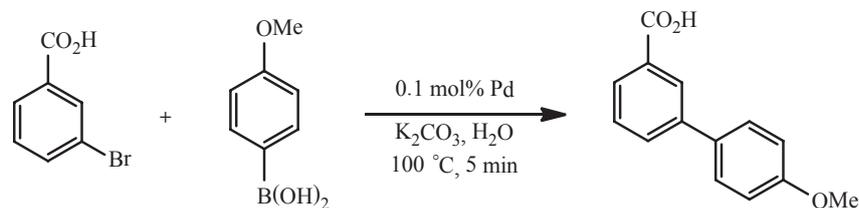


Рис. 2. Сравнение РФЭС спектров образца  $Pd/Al_2O_3(90)$ : (1) Pd3d до (a) и после катализа (b); (2) Al2p

Испытания каталитической активности полученных композитов и возможности их многократного использования были выполнены на модельной реакции 3-бромбензойной кислоты со склонной к протодеборированию 4-метоксифенилборной кислотой. Реакции проводили на воздухе в отсутствие инертной атмосферы в воде при 100 °С в присутствии 0,1 мол.% Pd и карбоната калия в качестве основания. Полученные результаты приведены в таблице.



Данные по испытанию Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90), Pd-L<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60), Pd-L<sup>2</sup>/SiO<sub>2</sub>(60) и L<sup>1</sup>PdCl<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> в реакции 3-бромбензойной кислоты с 4-метоксифенилборной кислотой\*

Pd	Выход**, %				TON				TOF, ч <sup>-1</sup>			
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)	99				990				11880			
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90)	97				970				11640			
Pd-L <sup>1</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)	99				990				11880			
Pd-L <sup>2</sup> /SiO <sub>2</sub> (60)	98				980				11760			
L <sup>1</sup> PdCl <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub>	100				1000				12000			
Рецикл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Pd	Выход **, %											
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)	99	98	97	96	98	96	96	95	94	94		
Pd-L <sup>1</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)	99	98	97	98	99	97	96	97	96	95		
L <sup>1</sup> PdCl <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub>	100	99	99	98	100	97	98	97	96	98		

Примечание. \* Ag-Br (1 ммоль), Ag<sup>+</sup>V(OH)<sub>2</sub> (1,2 ммоль), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2,5 ммоль), 5 мл H<sub>2</sub>O. \*\* Выход по данным <sup>1</sup>H ЯМР.

Из представленных данных видно, что все испытанные образцы проявляют очень высокую каталитическую активность. Наиболее активным является катализатор L<sup>1</sup>PdCl<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> (TON 1000, TOF 12000 ч<sup>-1</sup>) на основе азольного комплекса палладия, инкапсулированного в матрицу мезопористого силикагеля золь-гель методом. В присутствии всего 0,1 мол.% этого катализатора реакция завершается за 5 мин, давая с количественным выходом продукт кросс-сочетания. Важно отметить, что каталитическая активность разработанных композитов практически полностью сохраняется на протяжении 5–10 рециклов (таблица, нижняя часть).

Полученные образцы Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90), Pd-L<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60), Pd-L<sup>2</sup>/SiO<sub>2</sub>(60) и L<sup>1</sup>PdCl<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> были использованы далее в качестве многоразовых катализаторов в реакции Сузуки с участием самых проблемных гетероарилборных кислот. В присутствии 0,1 мол.% Pd, 2,5 мол. экв. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 50%-ный водный этанол, 85 °С, 2-фурил- и 2-тиенилборные кислоты реагируют с различными арилбромидами с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями, давая соответствующие гетеробиарилы с высокими выходами (рис. 3). Все реакции проводились в отсутствие инертной атмосферы. Новые катализаторы проявляют активность, несвойственную гетерогенным катализаторам. Так, реакция 4-бромбензойной кислоты с 2-фурилборной кислотой при катализе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60) осуществляется при комнатной температуре, давая через 20 мин целевой продукт с выходом 89 %. Однако далее реакция тормозится и завершается только через 12 ч. Возможное объяснение заключается в блокировании активных Pd центров в порах оксида алюминия образующимся продуктом кросс-сочетания. При 85 °С процессы массообмена, по-видимому, интенсифицируются и реакция завершается в течение 3 мин с количественным выходом 4-(2-фурил)бензойной кислоты.

Эффективность новых катализаторов в найденных условиях настолько высока, что все реакции с участием как активированных арилбромидов, так и дезактивированных завершаются

в течение 3–5 мин. Гетерогенный катализатор легко регенерируется с помощью центрифугирования и используется повторно. Активность катализатора сохраняется на высоком уровне в течение, по крайней мере, 5 рециклов (рис. 3). На примере синтеза 2-(2-фурил)пиридин-3-амина показано, что вместо гетероарилбромидов в ряде случаев могут быть использованы соответствующие хлориды. В присутствии 0,1 мол.% образца 2 реакция 3-амино-2-хлорпиридина с 2-фурилборной кислотой количественно протекает за 10 мин.

Следует отметить, что после первых рециклов катализаторы приобретают темно-серую окраску, по-видимому, вследствие образования нанокластеров палладия. Анализ регенерированного после 5-кратного использования в катализе образца Pd-L<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60) методом ПЭМ высокого разрешения показал (в пределах чувствительности метода) отсутствие в его составе наночастиц палладия диаметром более 1 нм (рис. 4, а). В то же время на снимках, полученных с использованием метода рентгеновского энергодисперсионного анализа (рис. 4, б, в), видно, что частицы палладия равномерно распределены среди углеродсодержащих составляющих композита Pd-L<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60).

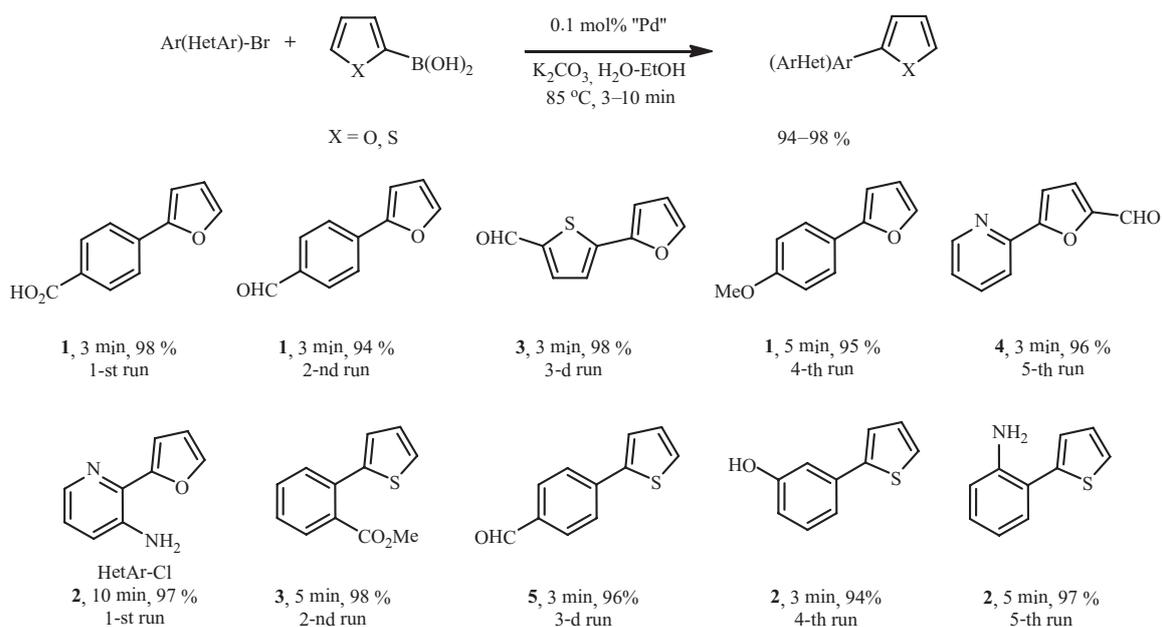


Рис. 3. Схема реакции Сузуки с участием гетероарилборных кислот в водном этаноле при катализе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60) (1), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90) (2), Pd-L<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60) (3), Pd-L<sup>2</sup>/SiO<sub>2</sub>(60) (4) и L<sup>1</sup>PdCl<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> (5)

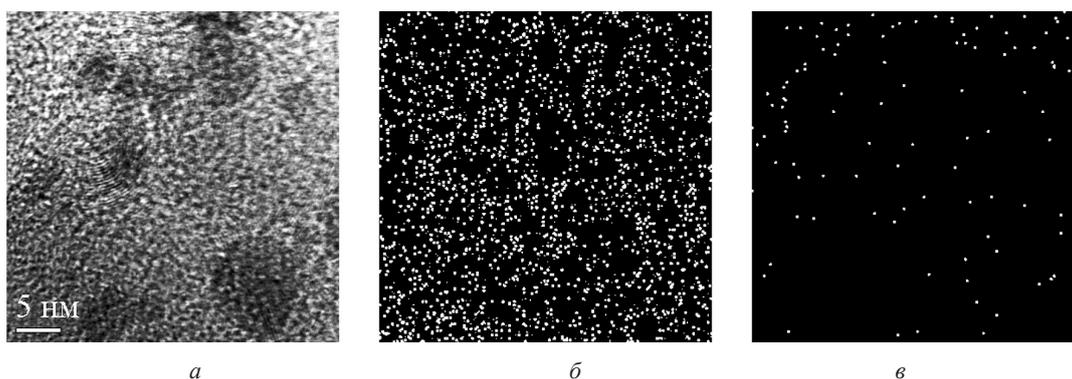


Рис. 4. ПЭМ микрофотография Pd-L<sup>1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60) (а) с картой распределения элементов: углерода (б) и палладия (в)

Недавно разработанный катализатор Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ацетат палладия, нанесенный на кристаллический мезопористый оксид алюминия) был предложен в качестве многократного катализатора реакции Сузуки в условиях микроволнового облучения в водном ДМФА (0,2 мол.% Pd, ДМФА-

H<sub>2</sub>O (3:1), MW, 150 °C, 45 мин, выходы 81–95 %, 5 рециклов) [18]. Мезопористый носитель был получен гидротермальным методом (48 ч при 180 °C, 5 ч при 550 °C), процесс нанесения палладия осуществлялся в течение 20 ч.

**Экспериментальная часть.** ИК-спектры соединений записаны на Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nicolet в таблетках с KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C сняты на спектрометре Bruker Avance-500 в CDCl<sub>3</sub> и (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO. Химические сдвиги измерены относительно остаточных сигналов соответствующих дейтерированных растворителей: CDCl<sub>3</sub> (d = 7.26 м. д. в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и d = 77.2 м. д. в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C); (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (d = 2.50 м. д. – ЯМР <sup>1</sup>H и d = 40.1 м. д. – ЯМР <sup>13</sup>C). Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Hewlett-Packard HP 5890/5972 в режиме ионизации электронным ударом с энергией электронов 70 эВ; капиллярная колонка – HP-5MS 30 м × 0,25 мм, фаза (5 % PhMe Silicone) 0,25 мкм, температура испарителя – 250 °C.

**Общая методика проведения реакции Сузуки в условиях гетерогенного катализа.** К смеси 1,20 ммоль арилборной кислоты, 1,00 ммоль арил(гетарил)бромид и 0,35 г (2,50 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 5 мл H<sub>2</sub>O (или 5 мл 50%-ного водного этанола) прибавляли 10 мг одного из каталитических композитов (1–5) (0,10 мол.% Pd). Реактор, снабженный обратным холодильником, помещали в предварительно нагретую до 150 °C силиконовую баню, реакционную смесь интенсивно перемешивали при кипении до полной конверсии (время реакции и выходы целевых соединений указаны в таблице и на рис. 3). Ход реакции контролировали методом ТСХ (элюент гексан–Et<sub>2</sub>O, 3:1). В случае активированных арилбромидов реакция протекает очень экзотермично, поэтому при масштабировании синтеза необходимо использовать эффективный обратный холодильник.

При образовании в качестве продуктов реакции гетарилбензойных кислот для получения аналитически чистого образца реакционную смесь разбавляли водой, нагревали, отфильтровывали для освобождения от незначительного количества (~0,1 мол.%) палладиевой черни, добавляли 10–15 об.% спирта, нагревали до ~50 °C и медленно подкисляли 5% HCl до pH 2–3 при перемешивании. В итоге формировались хорошо фильтрующиеся осадки, и без применения хроматографических методов получались аналитически чистые образцы. В случае водонерастворимых гетеробиариллов реакционную смесь разбавляли насыщенным раствором NaCl, экстрагировали Et<sub>2</sub>O или EtOAc, экстракт сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали через небольшой слой силикагеля. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток, как правило, имеет чистоту не менее 99%. Аналитически чистые образцы получали перекристаллизацией гетеробиариллов из минимального количества водного спирта (10–20% H<sub>2</sub>O) или путем перевода аминов в гидрохлориды.

Ниже представлены характеристики некоторых из синтезированных соединений (рис. 3).

**4-(2-Фурил)бензойная кислота.** Белый кристаллический порошок, т. пл. 231–232 °C (лит. т. пл. 230–232 °C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>-CDCl<sub>3</sub>), d, м. д. (J, Гц): 6.65 (1H, д. д., J = 3.4, 1.8, H-3 Fur), 7.15 (1H, д, J = 3.4, H-4 Fur), 7.78–7.83 (3H, м, H-3 fur и H-3,6), 7.98 (2H, д, J = 8.5, H-2,6), 12.9 (1H, уш. с., COOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>-CDCl<sub>3</sub>), d, м. д.: 104.8 (C-3 Fur), 108.9 (C-4 Fur), 125.3 (C-1), 128.4 (2C-3,5), 130.2 (2C-2,6), 133.3 (C-4), 141.8 (C-5 Fur), 154.6 (C-2 Fur), 171.1 (COOH). Найдено, %: C 70.12, H 4.35, S<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 70.21, H 4.29, O 25.51.

**2-(2-Тиенил)бензойная кислота.** Кристаллический порошок телесного цвета, т. пл. 97–98 °C (лит. т. пл. 95–97 °C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>-CDCl<sub>3</sub>), d, м. д. (J, Гц): 7.04–7.12 (2H, м, H-3,4 Th), 7.36 (1H, д. д., J = 4.9, 1.3, H-5 Th), 7.60–7.80 (3H, м, H-4,5,6), 7.89 (1H, д, J = 7.6, H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>-CDCl<sub>3</sub>), d, м. д.: 126.1. (C-5 Th), 126.9 (C-3 Th), 127.3 (C-4, Th), 127.9 (C-4), 130.2 (C-2), 130.6 (C-3), 131.8 (C-6), 132.0 (C-5), 135.3 (C-1), 141.7 (C-2 Th), 171.1 (COOH). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 204 [M]<sup>+</sup> (100), 187 (23), 171 (35), 115 (27). Найдено, %: C 64.60, H 4.02, S 15.61. C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 64.69, H 3.95, O 15.67, S 15.70.

**2-(2-Тиенил)анилин.** Светло-коричневый порошок, т. пл. 36–37 °C (лит. т. пл. 35–37 °C). ИК-спектр (пленка), см<sup>-1</sup>: 3451, 3373, 3069, 2992, 2924, 1615, 1488, 1452, 1304, 1204, 1158, 955, 848, 751, 703. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), d, м. д. (J, Гц): 3.96 (2H, уш. с., NH<sub>2</sub>), 6.76–6.82 (2H, м, H-3,5), 7.10–7.17 (2H, м, H-4, H-4 Th), 7.19 (1H, д, J = 3.1, H-3 Th), 7.28 (1H, д, J = 7.6, H-6), 7.32 (1H, J = 5.3, H-5 Th). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), d, м. д.: 115.9 (C-3), 118.5 (C-5), 120.0 (C-1), 125.2 (C-5 Th), 125.8 (C-3 Th), 127.5 (C-4 Th), 129.1 (C-4), 131.0 (C-6), 141.5 (C-2 Th), 144.0 (C-2). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 175

[M]<sup>+</sup> (91), 147 (10), 130 (100), 115 (22), 103 (25). Найдено, %: С 68.48, Н 5.26, N 7.90, S 18.36. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NS. Вычислено, %: С 68.53, Н 5.18, N 7.99, S 18.30.

**4-(2-Фурил)бензальдегид.** Светло-желтый порошок, т. пл. 43–44 °С (лит. т. пл. 42–44 °С). ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 3018, 2917, 2849, 1696, 1608, 1565, 1476, 1215, 1169, 1012. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), d, м. д. (*J*, Гц): 6.52 (1H, д. д., *J* = 3.3, 2.0, H-4 Fur), 6.83 (1H, д, *J* = 3.3, H-3 Fur), 7.54 (1H, д, *J* = 2.0, H-5 Fur), 7.79 (2H, д. д., *J* = 8.0, 2.5, H-3,5), 7.88 (2H, д. д., *J* = 8.0, 2.0, H-2,6), 9.99 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), d, м. д.: 108.1 (C-3 Fur), 112.2 (C-4 Fur), 123.8 (2C-3,5), 130.3 (2C-2,6), 134.8 (C-4), 136.0 (C-1), 143.6 (C-5 Fur), 152.5 (C-2 Fur), 191.5 (CHO). Найдено, %: С 76.66, Н 4.77. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 76.73, Н 4.68, О 18.58.

**2-(2-Фурил)пиридин-3-амин.** Светло-желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), d, м. д. (*J*, Гц): 4.52 (2H, уш. с., NH<sub>2</sub>), 6.56 (1H, д. д., *J* = 3.4, 1.8, H-4 Fur), 6.97 (1H, д, *J* = 3.3, H-3 Fur), 7.02 (1H, д. д., *J* = 9.4, 1.9, H-4), 7.17 (1H, д. д., *J* = 9.4, 4.2, H-5), 7.40 (1H, д, *J* = 1.8, H-5 Fur), 7.91 (1H, д. д., *J* = 4.2, 1.9, H-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), d, м. д.: 107.8 (C-3 Fur), 110.5 (C-4 Fur), 122.3 (C-4), 123.6 (C-5), 138.5 (C-2), 139.7 (C-3), 141.9 (C-5 Fur), 142.7 (C-6), 151.2 (C-2 Fur). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 160 [M]<sup>+</sup> (100), 131 (62), 104 (17). Найдено, %: С 67.41, Н 5.10, N 17.43. C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 67.49, Н 5.03, N 17.49, О 9.99.

**5-(2-Фурил)тиофен-2-карбальдегид.** Светло-оранжевый порошок, т. пл. 39–40 °С (лит. т. пл. 38 °С). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), d, м. д. (*J*, Гц): 6.49 (1H, д. д., *J* = 3.4, 1.9, H-4 Fur), 6.77 (1H, д, *J* = 3.4, H-3 Fur), 7.32 (1H, д, *J* = 4.0, H-4 Th), 7.50 (1H, д, *J* = 1.9, H-5 Fur), 7.70 (1H, д, д, *J* = 4.0, H-3 Th), 9.91 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), d, м. д.: 108.8 (C-3 Fur), 112.4 (C-4 Fur), 123.0 (C-3 Th), 137.3 (C-4 Th), 141.6 (C-2 Th), 142.4 (C-5 Th), 143.6 (C-5 Fur), 148.3 (C-2 Fur), 182.7 (CHO). Найдено, %: С 60.59, Н 3.46, S 17.92. C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 60.66, Н 3.39, О 17.96, S 17.99.

**Выводы.** Таким образом, выполненное исследование позволило разработать несколько типов новых многоразовых гетерогенных катализаторов, которые показали высокую эффективность в реакциях кросс-сочетания с привлечением широкого круга арилгалогенидов и арилборных кислот, включая гетероциклические аналоги. Полученные данные могут быть использованы в экономичных и экологически безопасных технологиях тонкого органического синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского (гранты 14–08–00620а и 14–08–90012-Бел\_а) и Белорусского республиканского (грант Х14Р-003) фондов фундаментальных исследований.

### Список использованной литературы

1. Transition Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: monograph. Ed. F. Diederich, P. J. Stang. – New York: Wiley-VCH, 1998. – P. 1–229.
2. Topics in Current Chemistry – Cross-Coupling Reactions: monograph. Ed N. Miyaura. – Heidelberg: Springer, 2002. – Vol. 219. – P. 1–241.
3. Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis: monograph. Ed E.-i. Negishi. – New York: John Wiley and Sons, 2002. – Vol. 1. – P. 213–589.
4. *Beletskaya, I. P.* The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis / I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100, № 8. – P. 3009–3066.
5. Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis / H.-U. Blaser [et al.] // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2001. – Vol. 173, № 1. – P. 3–18.
6. Organometallics in Process Chemistry: monograph. Ed. R. D. Larsen. – Berlin: Springer, 2004. – P. 205–245.
7. *Chinchilla, R.* The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry / R. Chinchilla, C. Najera // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107, № 3. – P. 874–922.
8. *De Vries, J. G.* The Heck reaction in the production of fine chemicals / J. G. de Vries // Can. J. Chem. – 2001. – Vol. 79, № 5–6. – P. 1086–1092.
9. *Barnard, C.* Challenges in Catalysis for Pharmaceuticals and Fine Chemicals / C. Barnard // Platinum Metals Rev. – 2008. – Vol. 52, № 2. – P. 110–113.
10. *Chinchilla, R.* Metalated heterocycles in organic synthesis: Recent applications / R. Chinchilla, C. Najera, M. Yus // Arkivoc. – 2007. – Vol. 2007, № 1. – P. 152–231.
11. *Sasaki, M.* Total Synthesis of Polycyclic Ether Natural Products Based on Suzuki-Miyaura Cross-Coupling / M. Sasaki, H. Fuwa // Synlett. – 2004. – № 11. – P. 1851–1874.
12. *Nicolaou, K. C.* Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis / K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – Vol. 44, № 29. – P. 4442–4489.

13. *Roglans, A.* Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions / A. Roglans, A. Plaquintana, M. Moreno-Manas // *Chem. Rev.* – 2006. – Vol. 106, № 11. – P. 4622–4643.
14. *Yin, L.* Carbon-Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts / L. Yin, J. Liebscher // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107, № 1. – P. 133–173.
15. Замещенные *n*-[изоксазол(изотиазол)-3-ил(метилен)метил] ариламины: синтез, комплексы с палладием и их каталитическая активность в водных средах / А. В. Клецков [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2015. – № 2. – С. 54–62.
16. Синтез и каталитическая активность новых комплексов палладия(II) с замещенными изоксазольными и изотиазольными лигандами / Н. А. Бумагин [и др.] // *Докл. Нац. акад. наук Беларусі.* 2015. – Т. 59, № 2. – С. 72–78.
17. *Bumagin, N. A.* Ligandless palladium catalyzed reactions of arylboronic acids and sodium tetraphenylborate with aryl halides in aqueous media / N. A. Bumagin, V. V. Bykov // *Tetrahedron.* – 1997. – Vol. 53, № 42. – P. 14437–14450.
18. Crystalline mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported palladium: Novel and efficient catalyst for Suzuki–Miyaura reaction under controlled microwave heating / G. Feng [et al.] // *Catal. Commun.* – 2013. – Vol. 37, № 1. – P. 27–31.

*Поступила в редакцию 22.09.2015*