

РАЗЛИЧИЕ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО МЕХАНИЗМОВ КАТАЛИЗА “БЕЗМЕДНОЙ” “БЕЗЛИГАНДНОЙ” РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ МЕТОДОМ АНАЛИЗА ФАЗОВЫХ ТРАЕКТОРИЙ

© 2023 г. Е. В. Ларина^а, А. А. Курохтина^а, Н. А. Лагода^а, Т. А. Григорьева^а, А. Ф. Шмидт^{а, *}

^аФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 09.03.2023 г.

В работе представлены результаты сравнительного исследования закономерностей дифференциальной селективности “безмедной” “безлигандной” реакции Соногаширы в условиях так называемой искусственной многомаршрутности, направленного на различение механизмов гомогенного и гетерогенного катализа. Применение различных количеств ряда растворимых и гетерогенных нерастворимых палладиевых предшественников катализатора приводило к одинаковым значениям величины дифференциальной селективности реакции по конкурирующим арилиодидам, конкурирующим арилацетиленам и продуктам их превращения. Наблюдаемые закономерности согласуются с протеканием реакции Соногаширы в растворе по механизму гомогенного катализа, в том числе в присутствии гетерогенных нерастворимых предшественников катализатора.

Ключевые слова: реакция Соногаширы, палладий, кинетика, дифференциальная селективность, механизм

DOI: 10.31857/S0453881123040068, **EDN:** RQZGXZ

ВВЕДЕНИЕ

Катализируемая соединениями палладия реакция кросс-сочетания арилгалогенидов с монозамещенными алкинами в присутствии сокатализатора на основе соединений меди, известная под названием реакции Соногаширы, представляет высокий интерес для современного тонкого органического синтеза как метод получения фармацевтических и биологически активных препаратов, а также исходных веществ для синтеза полимеров с заданными свойствами [1, 2]. Наиболее предпочтительными с экологической и экономической позиций для производства таких продуктов являются каталитические системы, не содержащие добавок соединений меди в качестве сокатализатора, и чувствительных к влаге и кислороду воздуха дорогостоящих органических лигандов, в первую очередь, фосфиновых, аминовых, карбеновых и др. [3–5] Очевидно, что направленная оптимизация экспериментальных протоколов синтеза целевых продуктов каталитического процесса невозможна без знаний о фундаментальных

закономерностях превращений катализатора в ходе протекания реакции. Для реакций кросс-сочетания арилгалогенидов, включая реакцию Соногаширы, на сегодняшний день общепринятой считается реализация модели так называемого “каталитического коктейля” (cocktail of catalysts) [6, 7], подразумевающей образование в ходе реакции вне зависимости от природы предшественника катализатора различных форм палладия, способных проявлять каталитическую активность — молекулярных комплексов в растворе, наноразмерных частиц в растворе и/или на поверхности носителя (при его наличии) и более крупных агрегатов с формированием металлической фазы (схема 1). Образование и взаимное превращение таких форм непосредственно в ходе каталитической реакции было многократно продемонстрировано различными физико-химическими методами (см., например, обзорные работы [8, 9]). Весьма вероятным в условиях реакции Соногаширы является обнаруженное в родственных реакциях кросс-сочетания изменение относительных вкладов различных форм палладия в общую конверсию субстратов при варьировании условий проведения процесса [9, 10]. С учетом

Сокращения и обозначения: ДМФА — *N,N*-диметилформамид; ДС — дифференциальная селективность.

перечисленных обстоятельств установление роли той или иной формы палладия в каталитических системах реакции Соногаширы представляет собой нетривиальную задачу и для формулировки надежных выводов требует использования методов исследования, результаты применения которых не подвержены влиянию взаимопревращений различных форм палладия в ходе катализа. В качестве такого подхода нами предлагается изучение закономерностей дифференциальной селективности (ДС) конкурентной реакции методом так называемых фазовых траекторий [10, 11]. Поскольку, в отличие от традиционно оценивае-

мой в кинетических исследованиях скорости реакции, величина ДС не зависит от концентрации каталитически активных соединений, а определяется исключительно их природой, постоянство или, напротив, изменение ДС однозначно указывает на соответственно сохранение или изменение этой природы. В настоящей работе описываются результаты изучения ДС по фазовым траекториям реакции Соногаширы, направленного на различение гомогенного и гетерогенного механизмов катализа при проведении процесса в “безмедных” “безлигандных” условиях.

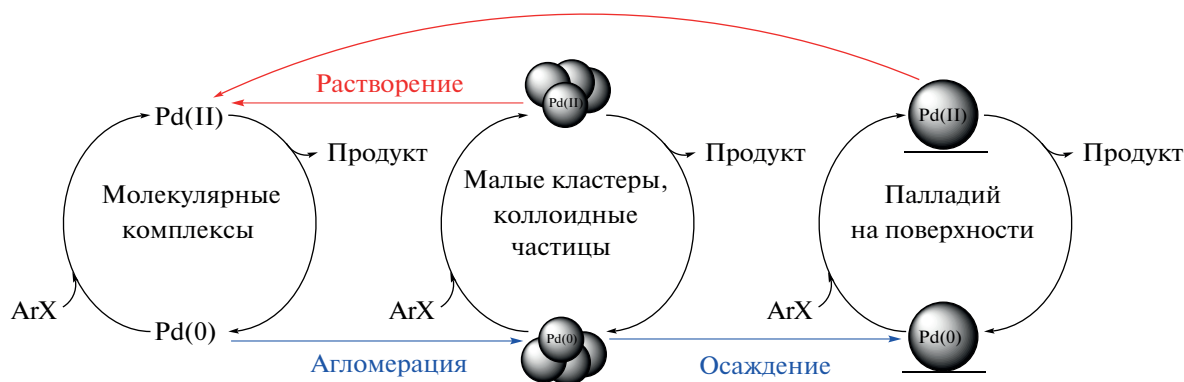


Схема 1. Превращения палладия в ходе реакций кросс-сочетания арилгалогенидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили без использования инертной атмосферы. Отбираемые пробы реакционных смесей (100 мкл) экстрагировали 100 мкл смеси толуол/вода (1/1) и анализировали на газожидкостном хроматографе Кристалл 5000.2 (“Хроматэк”, Россия, ДИП, колонка НР-5 15 м) и хромато-масс-спектрометре GC-MS QP-2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония) с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации — 70 эВ, колонка GsBP-5MS размером 0.25 мкм × 0.25 мм × 30 м, газ-носитель — гелий) с программированным нагревом от 110 до 260°C. Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05). Значения аналитических выходов продуктов вычисляли методом внутреннего стандарта (нафталин) с использованием экспериментальных и расчетных факторов отклика, определяемых по аутентичным образцам и путем решения систем уравнений материального баланса реакции, соответственно. Материальный ба-

ланс рассчитывали в каждой пробе реакционной смеси с учетом количества израсходовавшихся арилацетиленов и арилиодидов и образовавшихся в результате реакции целевых продуктов — дизамещенных арилацетиленов **1** (выходы 27–66% от теоретически возможного), а также побочных 1,3-енинов **2** (выходы 2–11%) и 1,3-диенов **3** (15–60%, высокие выходы наблюдались в условиях, когда основная реакция образования дизамещенных арилацетиленов практически не протекала) (схемы 2 и 3). Образование 1,3-диенов типа **3** в количествах, превышающих стехиометрические по палладию, требует реокисления палладия, которое в условиях реакции, наиболее вероятно, происходит путем взаимодействия с присутствующим в реакторе кислородом воздуха. Проведение реакции в атмосфере аргона приводило к резкому снижению выходов продуктов окисления до 3%, что примерно эквивалентно количеству палладия в реакции.

Использование факторов отклика, найденных экспериментально и расчетным путем, позволяло

описать материальный баланс веществ-участников реакции в каждой отобранной пробе. Отклонения от теоретического значения не превышали 5%.

Для оценки воспроизводимости каждый эксперимент выполняли 3 раза. Математическую обработку кинетических данных и построение фазовых траекторий осуществляли с помощью средств программы “Microsoft Excel 2007” [12]. Для построения фазовых траекторий применяли полиномиальную аппроксимацию экспериментальных данных, позволяющую установить совпадение/несовпадение фазовых траекторий при варьировании условий проведения реакции.

Приготовление катализаторов

Для получения 4% Pd(0)/C к 20 мл толуола добавляли 1 г углеродного материала (“Сибунит” [13], фракция 0.2–0.25 мм) и ацетат палладия в количестве, соответствующем 4 мас. % (0.09 г). Перемешивали в течение 30 мин при температуре 90–99°C. Полноту адсорбции ацетата палладия углем контролировали по интенсивности поглощения в растворе при 300 нм. Для формирования на поверхности угля наноразмерных частиц металлического палладия к раствору добавляли 0.04 мл муравьиной кислоты и перемешивали еще 20 мин. Полученный катализатор отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме.

Катализаторы Pd(0)/SiO₂ и Pd(II)/Al₂O₃ готовили аналогичным способом. При получении Pd(II)/Al₂O₃ стадия восстановления палладия муравьиной кислотой отсутствовала.

Каталитические эксперименты

Реакцию Соногаширы в условиях конкуренции пары арилиодидов проводили, смешивая в 3 мл ДМФА конкурирующие иодбензол и 4-иоданизол (по 1 ммоль каждого), фенилацетилен (1 ммоль) и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (0.6 ммоль). Приготовленный раствор вводили в стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитным мешальником, содержащий ацетат тетрабутиламмония в качестве основания (1.5 ммоль), а также палладиевый предшественник катализатора (0.005–0.03 ммоль). Далее начинали реакцию, помещая реактор в предварительно нагретую до 40°C масляную баню при перемешивании (480 об./мин). Пробы реакционной смеси для хроматографического анализа периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Продолжительность реакции составляла 1–3 ч.

Реакцию Соногаширы в условиях конкуренции пары арилацетиленов проводили, смешивая в 3 мл ДМФА конкурирующие фенилацетилен и 4-этиниланизол (по 0.495 ммоль каждого), иодбензол (1 ммоль) и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (0.6 ммоль) растворяли при комнатной температуре. Полученный раствор вводили в стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитным мешальником, содержащий ацетат тетрабутиламмония в качестве основания (1.5 ммоль), а также палладиевый предшественник катализатора (0.005–0.03 ммоль). Далее начинали реакцию, помещая реактор в предварительно нагретую до 40°C масляную баню при перемешивании (480 об./мин). Пробы реакционной смеси для хроматографического анализа периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Продолжительность реакции составляла 1–3 ч.

Для установления влияния природы предшественника катализатора на дифференциальную селективность реакции Соногаширы в условиях конкуренции арилиодидов и арилацетиленов были использованы следующие палладиевые предшественники катализатора: Pd(OAc)₂, PdCl₂, Pd(acac)₂, Pd(0)/C, Pd(0)/SiO₂, Pd(II)/Al₂O₃. Эксперимент с добавкой HCOONa (0.24 ммоль) проводили при применении 0.02 ммоль Pd(OAc)₂ в качестве предшественника.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерным результатом взаимопревращения различных потенциально активных форм палладия в каталитических системах реакции Соногаширы (схема 1) является нестационарность концентрации этих форм в ходе процесса. Сложный характер изменения относительных количеств растворенных и твердых форм палладия приводит к тому, что разными авторами публикуемых в соответствующей области научной литературы работ обосновываются две диаметрально противоположные точки зрения о протекании реакции Соногаширы с участием истинно растворенных молекулярных комплексов палладия по механизму гомогенного катализа [14–18] или на гетерогенных (наноразмерных и более грубодисперсных) частицах палладия по механизму гетерогенного катализа [19–24]. На наш взгляд, показателен тот факт, что сторонники обеих гипотез в качестве аргументов приводят результаты применения одних и тех же экспериментальных подходов к тестированию каталитических реакций на гомогенность-гетерогенность, включающих, например, исследование количества палла-

дия, переходящего в раствор при применении гетерогенных предшественников катализатора, анализ состояния такого катализатора до и после реакции, удаление гетерогенной фазы катализатора в ходе каталитического процесса с последующей оценкой каталитической активности (так называемое “горячее фильтрование”) и т.д. (подробный обзор методов приведен в обзорных работах [25, 26]). Очевидно, что результаты, полученные с помощью этих подходов к тестированию, однозначно указывая на взаимные превращения растворенных и нерастворенных форм палладия в ходе реакции, не позволяют сделать однозначных выводов об их вкладе в каталитическое превращение субстратов [27]. В качестве метода, результаты которого не подвержены влиянию таких взаимопревращений, нами предлагается проводить анализ ДС реакции по фазовым траекториям [11]. При этом оптимальной является оценка ДС реакции по продуктам превращения пары близких по свойствам конкурирующих субстратов, например, отличающихся природой удаленного от реакционного центра заместителя. В этом случае гипотеза об одинаковой природе каталитически активных соединений, активирующих конкурирующие субстраты, гораздо более обоснована в сравнении с ситуацией, когда для оценки ДС используются основные и побочные продукты превращения одного и того же субстрата [11]. В присутствии пары конкурирующих субстратов фазовая траектория представляет собой зависимость концентраций этих субстратов или выходов образующихся из них продуктов друг от друга. Наклон касательной к любой точке фазовой траектории в таком случае равен отношению скоростей превращения конкурирующих субстратов, которое однозначно характеризует величину ДС [11]. Таким образом, закономерности изменений фазовой траектории при направленном варьировании условий проведения реакции позволяют делать однозначные выводы о сохранении или изменении величины ДС.

Для различения случаев катализа гомогенной или гетерогенной формами палладия, сосуществующими в каталитической системе реакции Соногаширы, можно использовать сравнительное исследование ДС, выполняемое таким образом, чтобы варьирование параметров процесса приводило к изменению природы одних потенциально активных форм при сохранении других форм неизменными. Учитывая огромный массив экспериментальных данных о влиянии различных параметров катализируемых палладием реакций кросс-сочетания на превращения его растворенных и твердых форм [8, 17, 28–30], можно

обоснованно утверждать, что такому условию удовлетворяют эксперименты с варьированием природы и количества загружаемого в систему палладиевого предшественника катализатора. При проведении реакции в используемых нами “безлигандных” условиях, когда состав компонентов каталитической системы, являющихся источниками потенциальных лигандов для палладия, остается неизменным (“эндогенные” галогенид-ионы, образующиеся в результате конверсии исходного арилгалогенида, анионы основания, молекулы растворителя и ненасыщенных субстратов), состав молекулярных комплексов в растворе будет оставаться постоянным при применении в качестве предшественника катализатора набора солей Pd(II) или их замене на палладий, нанесенный на гетерогенную подложку. В то же время образование наноразмерной и более грубодисперсной фазы металлического палладия представляет собой нелинейный с точки зрения химической кинетики процесс (порядок скорости образования гетерогенных частиц по концентрации палладия больше единицы) [25, 29, 31]. Следовательно, изменение концентрации палладия в растворе с количеством загружаемого в реакционную систему прекурсора или его способности к растворению (при варьировании природы) обязательно скажется на размере и/или форме формирующихся частиц. Таким образом, при протекании катализа по истинно гомогенному механизму использование предшественника катализатора другой природы и в других количествах не приведет к изменению каталитически активных соединений и, соответственно, фазовая траектория реакции будет нечувствительной к природе и количеству предшественника. В том случае, если фазовые траектории реакции в экспериментах с варьированием природы и загрузки предшественника будут отличаться, это будет однозначным свидетельством значимого вклада гетерогенных форм палладия в общую конверсию субстратов.

Для реализации предлагаемого подхода нами была проведена серия экспериментов в условиях применения в реакции Соногаширы пары конкурирующих арилгалогенидов — иодбензола и 4-иоданизола (схема 2). В этих условиях помимо продуктов реакции сочетания арилгалогенидов с фенилацетиленом — дизамещенных ацетиленов **1a**, **1b** — наблюдалось образование 1,3-енинов **2a**, **2b**, ранее обнаруженное при использовании “безмедных” условий реакции Соногаширы [5], а также продукта окислительной димеризации фенилацетилена **3a** [32].

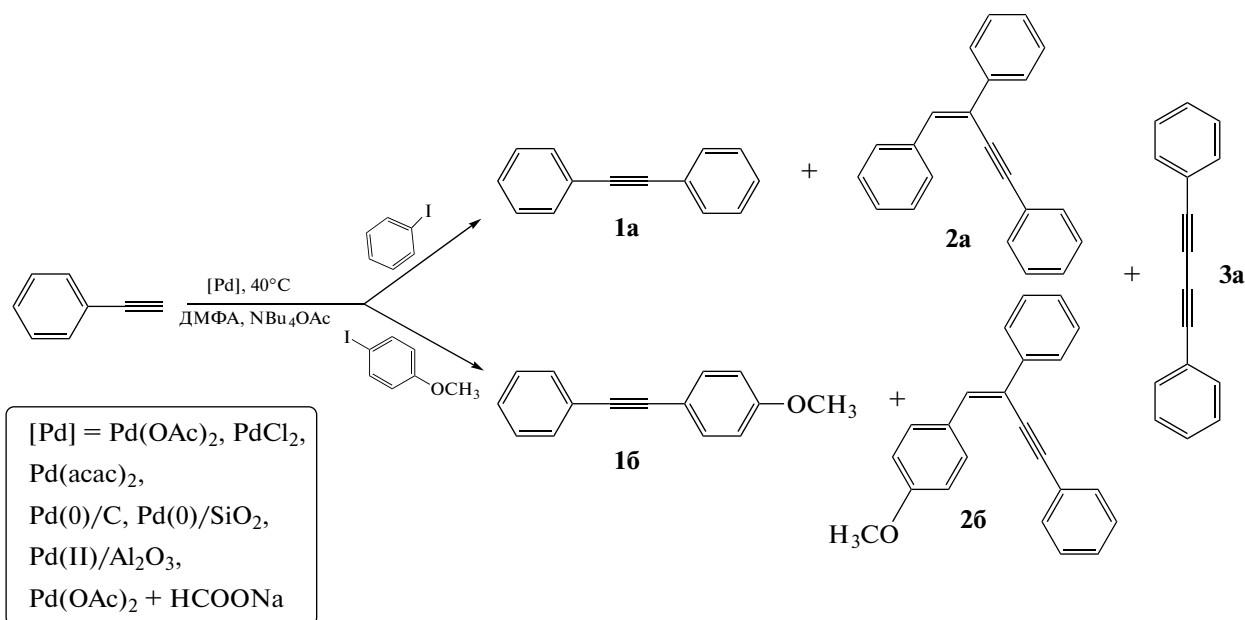


Схема 2. “Безмедная” “безлигандная” реакция Соногаширы в условиях конкуренции пары арилгалогенидов.

Еще одним дополнительным преимуществом исследований ДС по сравнению с каталитической активностью, значение которой в той или иной степени определяется большим набором стадий как внутри каталитического цикла образования целевого продукта, так и за его пределами, включая процессы формирования и дезактивации катализатора, является то, что величина ДС зависит от гораздо более ограниченного набора элементарных стадий, входящих в так называемый узел сопряжения конкурирующих реакций [33]. В предельном случае практически полной необратимости стадий каталитических циклов, в которых осуществляется конкуренция субстратов, ДС такого узла сопряжения определяется только необратимыми стадиями активации субстратов [11]. Выбор координат для построения фазовых траекторий позволяет исследовать различные узлы сопряжения реакции. Так, для оценки ДС по конкурирующим арилгалогенидам построение фазовых траекторий возможно в координатах их концентраций либо с использованием суммарных концентраций образующихся из каждого из конкурирующих арилиодидов толанов **1** и 1,3-енинов **2** ($[\mathbf{1a}] + [\mathbf{2a}] - ([\mathbf{16}] + [\mathbf{26}])$), схема 2). При этом расходование фенилацетилена в побочном образовании продукта **3** (схема 2) никак не скажется на значении ДС по конкурирующим арилгалогенидам, поскольку они не принимают участия в этом процессе.

Как следует из представленных на рис. 1а данных, в присутствии широкого набора растворимых (соли Pd(II)) и нанесенных на различные

подложки нерастворимых предшественников катализатора фазовые траектории в координатах концентраций конкурирующих арилгалогенидов совпадали, указывая на неизменность величины ДС. Аналогичные закономерности при варьировании указанных параметров наблюдались при построении фазовых траекторий с использованием суммарных концентраций образующихся из конкурирующих арилиодидов продуктов типа **1** и **2** (рис. 1б). При этом постоянство фазовых траекторий, построенных в различных координатах (рис. 1а, б), подтверждало адекватность гипотезы об отсутствии влияния побочных превращений фенилацетилена на ДС по конкурирующим арилгалогенидам. Необходимо отдельно отметить, что независимость величины ДС от природы применяемого предшественника отмечалась на фоне значительных колебаний каталитической активности и стабильности работы катализатора. Такой результат наглядно демонстрирует преимущество использования величины ДС в качестве надежного параметра, зависящего исключительно от природы каталитически активных соединений и не подверженного воздействию процессов превращения катализатора за пределами основного каталитического цикла, на которые, очевидно, способна влиять природа предшественника катализатора. Изменения в процессах формирования–дезактивации активного катализатора, определяющих его количество, естественно, приводят к колебаниям каталитической активности, но сохранению ДС в случае одинаковой природы активного катализатора (рис. 1а, б).

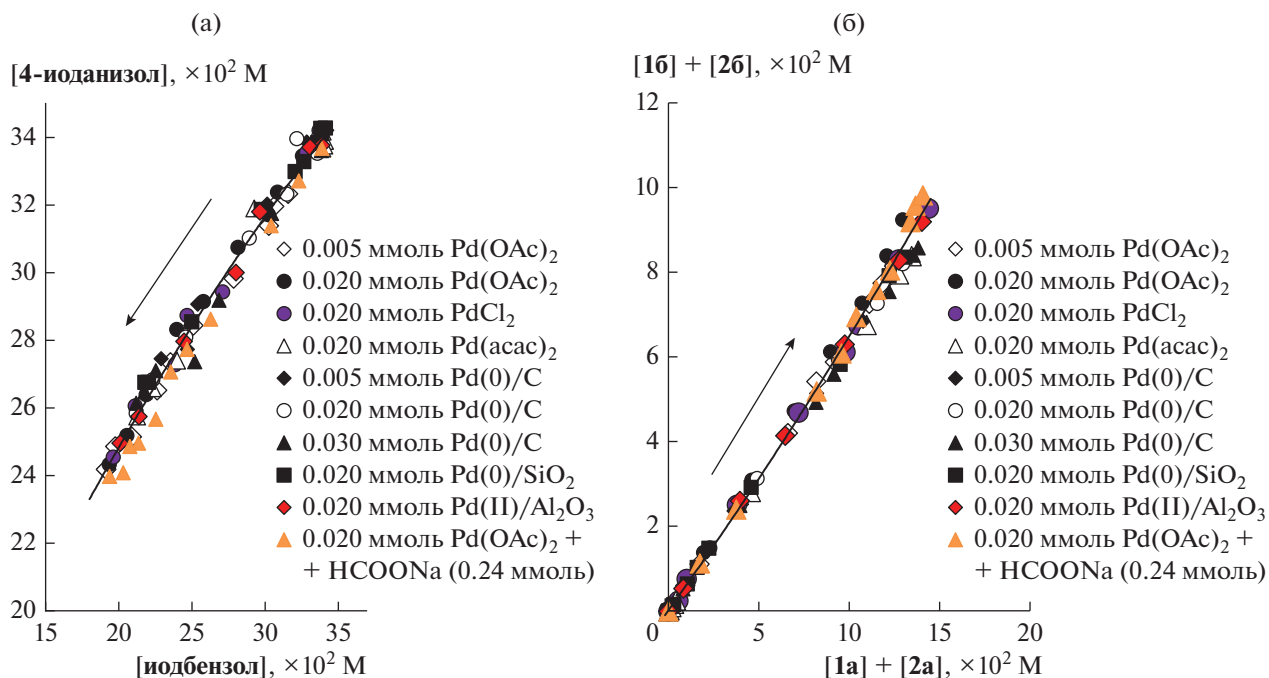


Рис. 1. Фазовые траектории реакции Соногаширы с фенилацетиленом (схема 2), построенные в координатах концентраций конкурирующих арилиодидов (а) и суммарных концентраций продуктов типа **1** и **2**, образующихся из каждого арилиодида (б), при варьировании природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора (стрелкой показано направление реакции).

Независимость ДС по конкурирующим арилгалогенидам от природы используемого предшественника катализатора (рис. 1) указывает на сохранение неизменной природы частиц, активирующих арилгалогениды, которыми, в соответствии с приведенными выше рассуждениями, в таком случае должны являться истинно растворенные молекулярные комплексы палладия. Необходимо отметить, что в ситуации совпадения фазовых траекторий в различных условиях проведения процесса необходимо исключить вероятность их “кажущегося” совпадения, способного проявляться вследствие низкой чувствительности величины ДС к изменению варьируемых параметров в совокупности с недостаточной точностью экспериментальных измерений [11, 34]. В этом случае крайне желательна оценка закономерностей ДС при расширении набора варьируемых параметров. Для решения такой задачи нами, кроме изменения природы предшественника катализатора, были проведены эксперименты при различных загрузках предшественников катализатора — растворимого $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и нанесенного нерастворимого $\text{Pd}(0)/\text{C}$. Построенные по концентрациям конкурирующих арилиодидов (рис. 1а) или образующихся из них продуктов (рис. 1б) фазовые траектории совпадали как между собой, так и с траекториями экспериментов с различными

палладиевыми прекурсорами, указывая на отсутствие чувствительности величины ДС не только к природе, но и количеству палладиевого предшественника катализатора.

Учитывая нелинейный характер процесса формирования наноразмерных и более крупных агрегатов палладия [29, 31], в качестве дополнительного параметра, оказывающего воздействие на строение таких гетерогенных форм при отсутствии влияния на состав молекулярных комплексов палладия в растворе, можно рассматривать введение в реакцию систему добавок соединений-восстановителей. Использование восстановителя приводит к увеличению количества комплексов нольвалентного палладия в растворе, что неизбежно скажется на размере и/или форме образующихся при агломерации таких комплексов гетерогенных частиц палладия. Обнаруженное нами совпадение величины ДС по конкурирующим арилгалогенидам в экспериментах с применением формиата натрия, проявляющего восстановительные свойства, и без него (рис. 1) вновь указывало на протекание реакции в растворе с участием истинно растворенных молекулярных комплексов палладия. Таким образом, совокупность экспериментальных данных о закономерностях ДС, полученных для “безмедной” “безлигандной” реакции Соногаширы в условиях

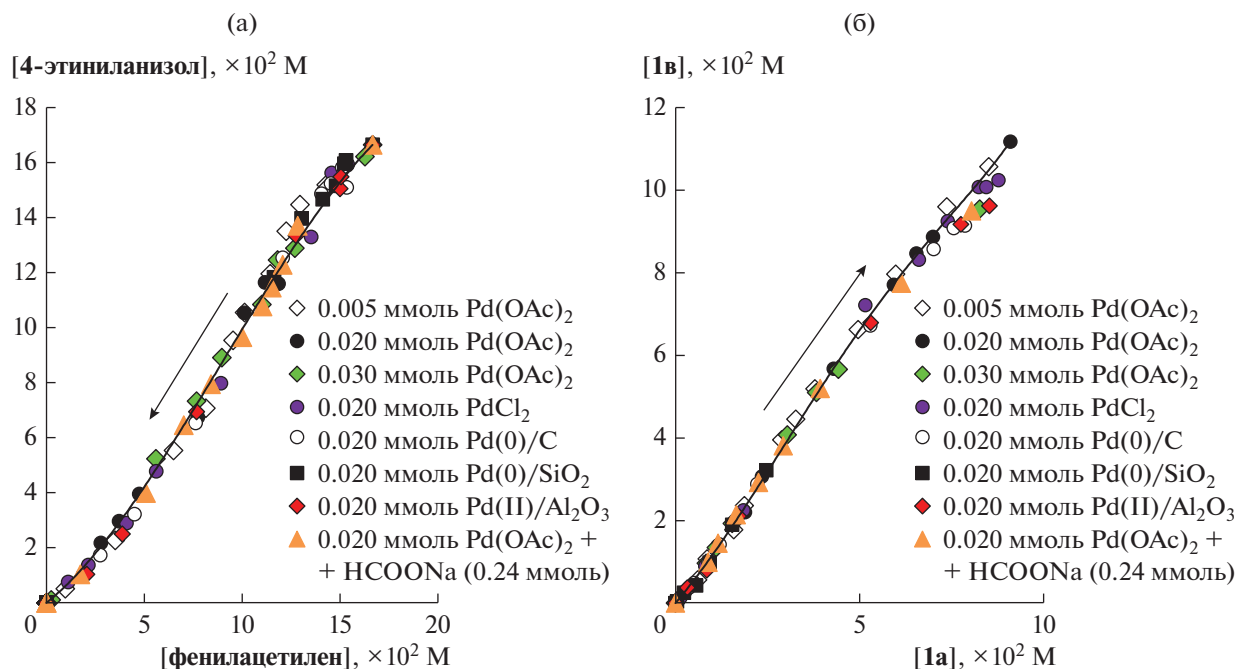


Рис. 2. Фазовые траектории реакции Соногаширы с иодбензолом (схема 3), построенные в координатах концентраций конкурирующих арилацетиленов (а) и концентраций образующихся из них дизамещенных ацетиленов типа **1** (б) при варьировании природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора (стрелкой показано направление реакции).

конкуренции пары арилиодидов, позволяет сделать заключение о реализации истинно гомогенного характера катализа, в том числе в присутствии гетерогенных предшественников катализатора.

Реакция Соногаширы позволяет осуществить конкурентные эксперименты иного типа, когда конкурирующими субстратами является пара арилацетиленов в реакции с общим для них арил-

галогенидом. При проведении реакции в таких условиях (схема 3) помимо целевых продуктов — дизамещенных ацетиленов **1a** и **1v** — образовывались продукты окислительной димеризации каждого из конкурирующих арилацетиленов, а также смешанного продукта окислительного сочетания двух арилацетиленов **3a–3v**, при этом появления значимых количеств 1,3-енинов не наблюдалось.

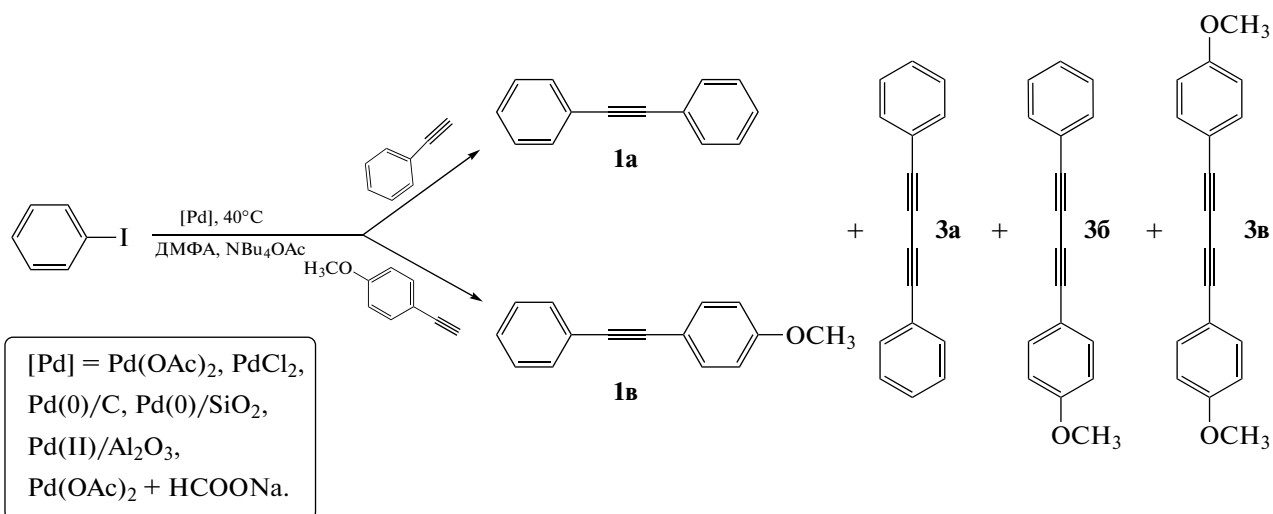


Схема 3. "Безмедная" "безлигандная" реакция Соногаширы в условиях конкуренции пары арилацетиленов.

Исследование закономерностей ДС в условиях конкуренции арилацетиленов можно рассматривать как возможность дополнительной экспериментальной проверки установленной в условиях конкуренции арилиодидов независимости величины ДС от природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора, поскольку в случае протекания реакции в растворе для комплексов палладия, участвующих в превращении конкурирующих арилацетиленов, все приведенные выше рассуждения остаются справедливыми. Нами была выполнена серия выборочных экспериментов, которая, тем не менее, включала в себя весь набор параметров, варьирование которых проводилось в условиях конкуренции пары аригалогиенидов — использование ряда растворимых и нанесенных нерастворимых палладиевых предшественников катализатора, варьирование загрузки одного и того же предшественника, а также введение добавки соединения-восстановителя (формиата натрия). Фазовые траектории в координатах конкурирующих арилацетиленов (рис. 2а), а также образующихся из них дизамещенных ацетиленов (рис. 2б) совпадали для всех экспериментов такой серии, указывая на согласованность данных о закономерностях ДС в условиях конкуренции пары арилацетиленов с результатами, полученными в условиях конкуренции пары арилиодидов. Отсутствие влияния параметров, приводящих к изменению строения гетерогенных форм палладия, на ДС по конкурирующим арилацетиленам (рис. 2) говорит о протекании реакции с участием иной активной формы палладия, а именно истинно растворенных молекулярных комплексов.

Отметим, что использование фазовых траекторий по концентрациям не только конкурирующих арилацетиленов (рис. 2а), но и образующихся из них дизамещенных арилацетиленов без учета концентраций продуктов окислительной димеризации (рис. 2б), на наш взгляд, является справедливым для оценки величины ДС по конкурирующим арилацетиленам. Это следует из обусловленности величины ДС только свойствами элементарных стадий, входящих в соответствующий узел сопряжения. Несмотря на то, что различные каталитические циклы образования продуктов реакции Соногаширы — дизамещенных ацетиленов типа **1** — и продуктов окислительной димеризации типа **3** (схемы 2 и 3) формально имеют общие интермедиаты, а именно соединения Pd(0) [32, 35], такие интермедиаты не участвуют в стадии каталитического цикла реакции Соногаширы, в которой осуществляется конкуренция арилацетиленов. Следовательно, протекание побочной окислительной димеризации не

оказывает влияния на селективность—определяющие стадии образования дизамещенных ацетиленов по реакции Соногаширы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дискриминация гипотез о гомогенном или гетерогенном характере катализа “безмедной” “безлигандной” реакции Соногаширы проведена путем исследования закономерностей дифференциальной селективности в условиях, способных значительно повлиять на процессы взаимопревращения растворенных и твердых форм палладия, а именно при варьировании природы и количества палладиевого предшественника катализатора, а также введения добавок восстановителя в реакционную систему. Независимость величин ДС, оцениваемых по конкурирующим арилиодидам или конкурирующим арилацетиленам, при изменении указанных параметров, оказывающих влияние на строение гетерогенных (наноразмерных и более грубодисперсных) форм палладия, указывает на отсутствие значимого вклада таких форм в образование продуктов реакции Соногаширы. Полученные результаты согласуются с гипотезой протекания реакции в растворе по механизму гомогенного катализа с участием молекулярных комплексов палладия, состав которых при варьировании перечисленных параметров остается неизменным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-00137) с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rf.ru/ckp/3264/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rayadurgam J., Sana S., Sasikumar M., Gu Q. // *Org. Chem. Front.* 2021. V. 8. № 2. P. 384.
2. Heravi M.M., Ghanbarian M., Ghalavand N., Nazari N. // *Curr. Org. Chem.* 2018. V. 22. № 14. P. 1420.
3. Martek B.A., Gazvoda M., Urankar D., Košmrlj J. // *Org. Lett.* 2020. V. 22. № 13. P. 4938.
4. Leyva-Pérez A., Oliver-Meseguer J., Rubio-Marqués P., Corma A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. № 44. P. 11554.
5. Djakovitch L., Rollet P. // *Adv. Synth. Catal.* 2004. V. 346. № 13–15. P. 1782.

6. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. // *Organometallics*. 2012. V. 31. P. 1595.
7. Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P. // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2021. V. 31. P. 100502.
8. Eremin D.B., Ananikov V.P. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 2.
9. Biffis A., Centomo P., del Zotto A., Zecca M. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 2249.
10. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 1. С. 86. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V.* // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. P. 84.)
11. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 5. С. 555. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V.* // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. P. 551.)
12. Excel for Scientists and Engineers: Numerical Methods. E.J. Billo. John Wiley & Sons, 2007. 480 p.
13. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. // *Российский химический журнал*. Т. 62. № 1–2. С. 141. (*Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likholobov V.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. P. 532.)
14. Mikhaylov V.N., Sorokoumov V.N., Liakhov D.M., Tskhovrebov A.G., Balova I.A. // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 4. P. 141.
15. Zhao X., Liu X., Zhu Y., Lu M. // *Appl. Organomet. Chem.* 2015. V. 29. № 10. P. 674.
16. Genelot M., Dufaud V., Djakovitch L. // *Adv. Synth. Catal.* 2013. V. 355. P. 2604.
17. Thathagar M.B., Kooyman P.J., Boerleider R., Jansen E., Elsevier C.J., Rothenberg G. // *Adv. Synth. Catal.* 2005. V. 347. № 15. P. 1965.
18. Dubey P., Singh A.K. // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. № 10. P. 2925.
19. Goncalves R.S.B., de Oliveira A.B.V., Sindra H.C., Arch-anjo B.S., Mendoza M.E., Carneiro L.S.A., Buarque C.D., Esteves P.M. // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. № 4. P. 743.
20. Ezugwu C.I., Mousavi B., Asrafa A., Mehta A., Vardhan H., Verpoort F. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 7. P. 2050.
21. Kuchkina N.V., Sorokina S.A., Bykov A.V., Sulman M.G., Bronstein L.M., Shifrina Z.B. // *Nanomater.* 2021. V. 11. № 12. P. 3345.
22. Alapour S., Farahani M.D., Ramjugernath D., Koorbannally N.A., Friedrich H.B. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 15. P. 12697.
23. Gholinejad M., Esmailoghli H., Khosravi F., Sansano J.M. // *J. Organomet. Chem.* 2022. V. 963. P. 122295.
24. Karami K., Abedanzadeh S., Afroomand M., Hervés P., Bayat P. // *Catal. Lett.* in press.
25. Widegren J.A., Finke R.G. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V. 198. P. 317.
26. Crabtree R.H. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 3. P. 1536.
27. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 6. С. 760. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A.* // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. P. 714.)
28. Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S. // *Inorg. Chem.* V. 46. P. 1876.
29. Schmidt A.F., al Halaiqa A., Smirnov V.V. // *Synlett*. 2006. V. 18. P. 2861.
30. Wussow K., Abram A., Köhler K. // *Catal. Commun.* 2022. V. 165. P. 106441.
31. Finke R.G., Ozkar S. // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. P. 54.
32. Siemen P., Livingston R.C., Diederich F. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000. V. 39. № 15. P. 2632.
33. Темкин О.Н. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. С. 326. (*Temkin O.N.* // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. № 3. P. 313.)
34. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 3439.
35. Bandini M., Luque R., Budarin V., Macquarrie D.J. // *Tetrahedron*. 2005. V. 61. № 41. P. 9860.

The Study of Catalysis Mechanism in “Copper- and Ligand-Free” Sonogashira Reaction Using the Analysis of Phase Trajectories

E. V. Larina¹, A. A. Kurokhtina¹, N. A. Lagoda¹, T. A. Grigoryeva¹, and A. F. Schmidt^{1,*}

¹Irkutsk State University, Chemical Department, K. Marx str., 1, Irkutsk, 664003 Russia

*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

The results are presented on the comparative studies of the differential selectivity patterns in “copper- and ligand-free” Sonogashira reaction under so-called artificial multiroutness aimed at the distinguishing between homogeneous and heterogeneous catalysis mechanisms. Using various amounts of soluble and insoluble heterogeneous catalyst precursors resulted in the same values of the differential selectivity of competing aryl iodides, of arylacetylenes, or of the reaction products. The observed patterns conform to the hypothesis about Sonogashira reaction proceeding through homogeneous catalysis mechanism even when heterogeneous insoluble catalyst precursors are used.

Keywords: Sonogashira reaction, palladium, kinetics, differential selectivity, mechanism