

АРИЛИРОВАНИЕ ФЕНИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ZN-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

К.В. Орлова

Научный руководитель: доцент, д.х.н. М.Е. Трусова
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
 Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
 E-mail: orlova.ksenia.val@gmail.com

Углерод-углеродная связь (C-C)-основа большинства органических молекул. Реакции, результатом которых является формирование новых связей углерод-углерод или углерод-гетероатом на протяжении многих лет представляют огромный интерес для органической химии.

Большинство реакций кросс сочетания реализуются посредством катализа палладием [1-3], часто это довольно сложные комплексы данного переходного металла. Палладий довольно редкий и, следовательно, дорогостоящий металл. Его использование приводит к увеличению затрат на очистку, а, следовательно, к снижению ценности реакции. Одной из альтернатив Pd является Zn. Преимущества Zn перед Pd заключаются в том, что его стоимость гораздо ниже, он мало токсичен и легко отделяется от целевых продуктов реакции.

В нашем исследовании мы подробно остановились на изучении активности соединений цинка в реакции арилирования фенилбороновой кислоты арендиазоний тозилатами.

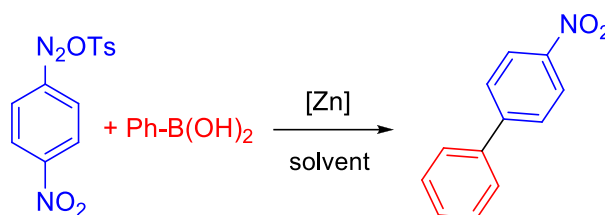


Схема 1-Общая схема арилирования фенилбороновой кислоты 4-нитрофенилдиазоний тозилатом

При изучении реакции в присутствии цинксодержащих солей в различных растворителях, нами было выяснено, что только $Zn(OAc)_2$ в воде способен направлять реакцию в сторону образования целевого бифенила (Схема 1).

Так же нами было установлено, что как при эквимольном соотношении АДТ и $PhB(OH)_2$ так и при избытке соли диазония целевой 4-нитробифенил образуется с низким выходом (5-7%). В свою очередь реакция, проводимая с избыток фенилборной кислоты, приводила к образованию 4-нитробифенила с выходом 21 % (Схема 2.2)

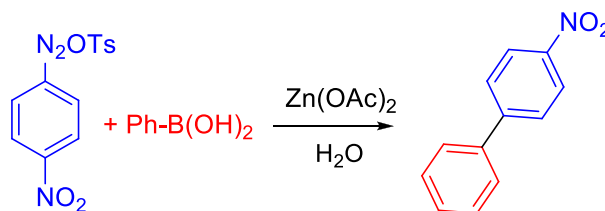


Схема 2.2- Арилирования фенилбороновой кислоты 4-нитрофенилдиазоний тозилатом в присутствии $Zn(OAc)_2$ в воде

Мы предположили, что данная реакция протекает не по классическому механизму реакции Сузуки-Мияуры. С целью проверить данное предположение, было решено провести реакцию не *one pot*, а разделить стадии. Для этого было проведено два контрольных эксперимента. В первом случае к нагретому до 70 °С раствору АДТ и $PhB(OH)_2$ был добавлен раствор $Zn(OAc)_2$ в воде, 4-нитробифенил был выделен с выходом 13 %. В случае, когда смесь $PhB(OH)_2$ и $Zn(OAc)_2$ выдерживали при 70 °С в микроволновом реакторе, после чего добавляли раствор АДТ в воде, 4-нитробифенил был выделен с выходом 26 %.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что наше предположение оказалось верным. Поэтому дальнейшие исследования проводились при разделении реакции на две стадии.

Следующим этапом мы оценивали влияние температуры, микроволнового излучения и времени на ход реакции и выход целевого 4-нитробифенила (Таблица 1).

Таблица 1- Влияние температуры и микроволнового излучения на реакцию арилирования фенилбороновой кислоты 4-нитрофенилдиазоний тозилатом

	Температура °С	Время, мин.	Выход %
Стадия 1	r.t	60	24
Стадия 2	70	18ч.	
Стадия 1	r.t	10	43
Стадия 2	70(mw)	20	
Стадия 1	r.t	30	39
Стадия 2	70(mw)	20	
Стадия 1	70	60	25
Стадия 2	70	24ч.	
Стадия 1	70	60	34
Стадия 2	70(mw)	20	
Стадия 1	100	60	61
Стадия 2	100	8ч	

Примечание: Стадия 1: Ph-B(OH)₂ + Zn(OAc)₂
Стадия 2: Добавление раствора АДТ в воде

В результате, наиболее оптимальными на данный момент являются условия, когда первую стадию проводят при комнатной температуре в течение 10 минут, а вторую при нагревании до 70°C в условиях микроволнового излучения в течение 20 минут.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corbet J. P., Mignani G. Selected patented cross-coupling reaction technologies // *Chemical reviews*. – 2006. – Т. 106. – №. 7. – С. 2651-2710.
2. Suzuki A. Carbon-carbon bonding made easy // *Chemical communications*. – 2005. – №. 38. – С. 4759-4763.
3. Tu T. et al. A Lutidine-Bridged Bis-Perimidinium Salt: Synthesis and Application as a Precursor in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2009. – Т. 351. – №. 7-8. – С. 1029-1034.