

МАГНИТНЫЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ РЕАКЦИИ ХЕКА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. Н. А. Бумагин*

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991 Россия
*e-mail: bna51@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2021 г.

После доработки 30 ноября 2021 г.

Принято к печати 5 декабря 2021 г.

На основе природного биополимера хитозана разработан механохимический метод синтеза ферромагнитных композитов Pd–Fe–Co–Ni, которые являются высокоэффективными катализаторами реакции Хека в водных средах в присутствии ионной жидкости и легко извлекаются внешним магнитом для повторного применения в катализе.

Ключевые слова: палладий, хитозан, композиты Pd–Fe–Co–Ni–Ch, реакция Хека, водные среды, ионная жидкость

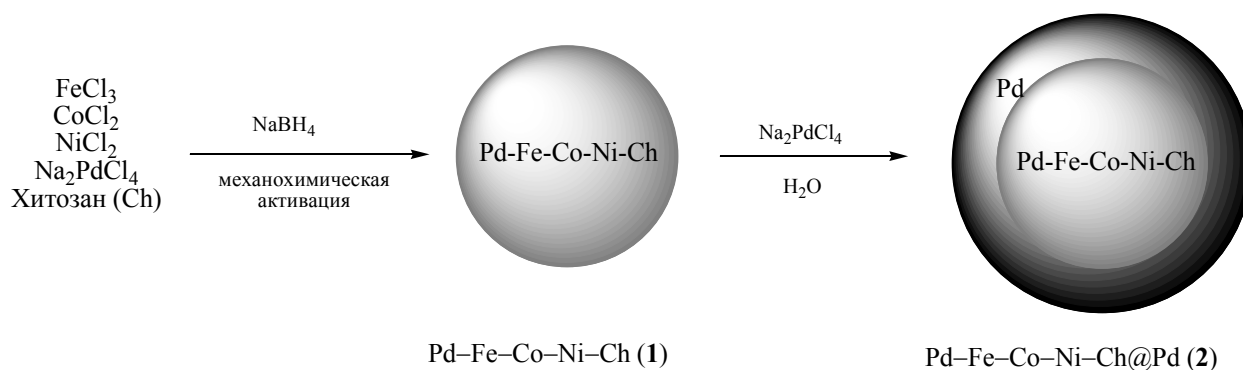
DOI: 10.31857/S0044460X22010115

Реакция Хека, представляющая собой катализируемое палладием взаимодействие олефинов с арил- и винилгалогенидами, находит широкое применение в современном органическом синтезе для получения ненасыщенных соединений, содержащих самые различные заместители [1]. Классический вариант проведения реакции заключается в продолжительном нагревании реагентов в среде органических растворителей в присутствии 1–5 мол% фосфиновых комплексов палладия и подходящего основания. Позднее вместо фосфиновых комплексов палладия были предложены катализаторы на основе P- [2], S- [3] и N-содержащих [4] палладациклов, а также карбеновых лигандов [5]. Однако даже при использовании более эффективных катализаторов реакция часто осуществляется при высокой температуре в течение длительного периода времени [6]. Важнейшими задачами в исследовании реакции Хека и других реакций кросс-сочетания являются разработка более активных палладиевых катализаторов, детальное изучение механизмов каталитических превращений, мо-

дификация условий их проведения, установление строения каталитически активных частиц и расширение круга реагентов [7–12]. Еще одним перспективным и практически важным направлением в области катализа реакций кросс-сочетания является применение воды вместо токсичных и трудно регенерируемых органических растворителей, поскольку она является самым доступным, безопасным и экологически чистым растворителем [13].

Цель этого исследования заключается в разработке подходов по замене дорогостоящего и редкого палладия (частично или полностью) в составе катализатора на другие значительно более доступные переходные металлы. Самым перспективным металлом для замены палладия считается никель, с открытия катализа которым в начале 70-х годов прошлого столетия и началась эра исследования и практического применения методологии каталитических реакций кросс-сочетания в современном органическом синтезе. Успехи и достижения в области катализа никелем реакции Хека детально проанализированы в недавних обзорах [14, 15].

Схема 1.



Однако палладиевый катализ остается абсолютно вне конкуренции, поскольку обеспечивает высокие скорости реакций, селективность и выходы целевых олефиновых продуктов в сравнительно мягких условиях. Поэтому весьма актуальной представляется задача по созданию катализаторов, предпочтительно гетерогенных и, следовательно, потенциально многоразовых, проявляющих высокую активность в присутствии небольшого количества палладия. Среди множества известных к настоящему времени гетерогенных катализаторов особенно интересны би- и полиметаллические катализаторы Pd/M, поскольку благодаря синергическому эффекту, вызванному переносом электронной плотности с электроположительного металла (железо, кобальт, никель и др.) на менее электроположительный (Pd), можно получить активные катализаторы с невысоким содержанием дорогостоящего палладия [16]. Подробный анализ проблем и достижений в области гетерогенного катализа би- и полиметаллическими наночастицами переходных металлов можно найти в недавних обзорах [17, 18].

В данной работе в продолжение исследований по катализу реакций кросс-сочетания [19–22] сообщается о разработке новых активных гетерогенных катализаторов для проведения реакции Хека в воде без использования органического соразтворителя. Основная идея создания новых катализаторов состояла в формировании допированных палладием полиметаллических нанокомпозитов, которые будут состоять из моно- или полиметаллического ядра на основе активных металлов (Al, Zn, Fe, Ni, Co) и защитной оболочки из инертных

металлов (Cu, Ag, Ru, Au), а также самого палладия. Наличие инертной оболочки позволит увеличить устойчивость активирующих металлов при катализе в водно-основных средах при высокой температуре.

В качестве основы полиметаллических композитов были выбраны металлы группы железа, как обладающие достаточно высокой активирующей способностью в паре M–Pd и являющиеся ферромагнетиками. Для формирования активирующего ядра были использованы железо, кобальт и никель примерно в таком же атомном соотношении (2.38:2.24:1), как в хорошо известных сплавах серии ЮНДК (Alnico), применяемых для производства постоянных магнитов. В результате поисковых исследований по подбору состава полиметаллических композитов, стабилизаторов, растворителя и восстановителя было установлено, что при восстановлении боргидридом натрия смеси солей железа, кобальта, никеля и палладия в воде или спиртовых растворителях получают композиты Pd–Fe–Co–Ni, не обладающие магнитными свойствами. Однако, если синтез проводить механохимически в отсутствие растворителя, то образуются ферромагнитные композиты. В качестве дополнительного модификатора был использован хитозан (Ch). Выбор хитозана обусловлен его доступностью, биобезопасностью и, главное, наличием в его составе способных к комплексообразованию с солями переходных металлов амино групп, что позволяет добиться равномерного состава образцов при механохимическом синтезе. Получены следующие полиметаллические композиты: Pd–Fe–Co–Ni–Ch (1) и Pd–Fe–Co–Ni–Ch@Pd (2).

Композит **2** синтезирован путем дополнительного покрытия композита **1** палладием. По данным атомно-абсорбционного анализа, композит **1** содержит ~ 0.5 ммоль Pd/г, композит **2** – ~ 2 ммоль Pd/г. Общая методика синтеза магнитных полиметаллических композитов с защитным палладиевым покрытием представлена на схеме 1 на примере получения композита Pd–Fe–Co–Ni–Ch@Pd (**2**).

Тестирование новых композитов **1** и **2** в качестве катализаторов реакции Хека проводили на примере взаимодействия акриловой кислоты и *n*-бутиллакрата с арилгалогенидами. Для оптимизации новой каталитической системы и расширения ее синтетического потенциала было изучено влияние добавок ионных жидкостей на эффективность катализа в водных средах. Следует отметить, что в последние десятилетия ионные жидкости благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам, таким как нелетучесть, негорючесть, термическая стабильность и контролируемая смешиваемость, привлекают все возрастающее внимание исследователей в качестве экологически чистых сред для проведения органических реакций и каталитических процессов [23]. Однако в отличие от традиционных органических растворителей доступность ионных жидкостей из-за их высокой стоимости довольно ограничена. Другой, как упоминалось выше, более доступной альтернативой является природный «зеленый» растворитель – вода. Однако большинство органических субстратов, используемых в реакциях кросс-сочетания, нерастворимы в воде. Для решения этой проблемы мы испытали комбинацию ионной жидкости с водой. В качестве ионной жидкости использован тетрабутиламмонийацетат, получаемый в виде водного раствора с количественным выходом из доступного 20% раствора Bu_4NOH при действии уксусной кислоты. Реакции проводили в присутствии полиметаллических магнитных композитов **1** и **2** (0.5 мол% Pd) в среде 20%-ного водного раствора ионной жидкости Bu_4NOAc при температуре кипения воды в присутствии в качестве основания K_2CO_3 на воздухе.

Активность новых катализаторов оказалась достаточно высокой, чтобы за 20 мин (параметр не оптимизировался по арилгалогенидам) при 100°C проводить реакции с участием арилиодидов и арилбромидов. Следует отметить, что, если взаи-

модействие 4-иодбензойной кислоты с акриловой кислотой в присутствии Bu_4NOAc завершается за 20 мин (выход 95%), то в отсутствие ионной жидкости для окончания реакции требуется 1 ч 40 мин (выход 96%). Примеры синтезированных коричневых кислот и бутилциннаматов представлены на схеме 2.

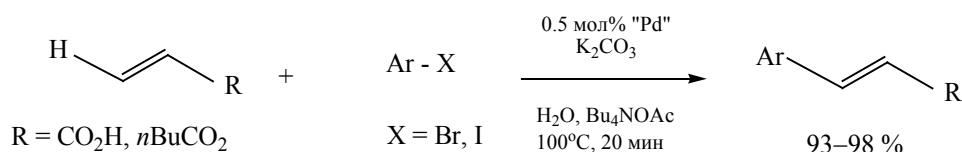
С использованием одной порции композита Pd–Fe–Co–Ni–Ch (**1**) или Pd–Fe–Co–Ni–Ch@Pd (**2**), каждый из которых быстро и количественно выделяется из реакционной среды декантацией с помощью внешнего магнита, были выполнены по 3–4 реакции, представленные на схеме 2 (указаны препаративные выходы, выходы по данным спектроскопии ЯМР ^1H количественные). На новых катализаторах в реакцию легко вступают разнообразные арилгалогениды, что позволило синтезировать замещенные коричневые кислоты и бутилциннаматы, в том числе имеющие практическое значение. Например, полученные с количественным выходом 4-гидроксикоричные кислоты проявляют противораковые, противодиабетические и противовоспалительные свойства, а также могут предотвращать тромбозы и нейродегенеративные заболевания [24].

Поскольку все изученные реакции протекают с высокими препаративными выходами, то для выделения и очистки продуктов реакций нет необходимости использовать дорогостоящие, трудоемкие и пожароопасные (из-за применения большого количества органических растворителей) хроматографические методы. Следует отметить, что ионная жидкость легко регенерируется по разработанной нами методике и может быть использована повторно.

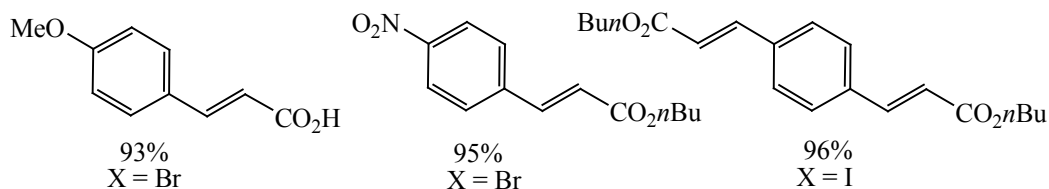
Высокая активность композитов **1** и **2** может быть обусловлена очень малым размером нанесенных частиц Pd, что делает значительную часть палладия, входящего в состав композита, доступным для катализа.

Анализ реакционных смесей методом атомно-абсорбционной спектроскопии после завершения реакций не выявил наличия в растворе палладия на уровне чувствительности метода (~ 1 м. д.). Возможно, что только незначительная часть нанесенного палладия принимает участие в катализе за счет обратимого перехода в раствор, и благодаря

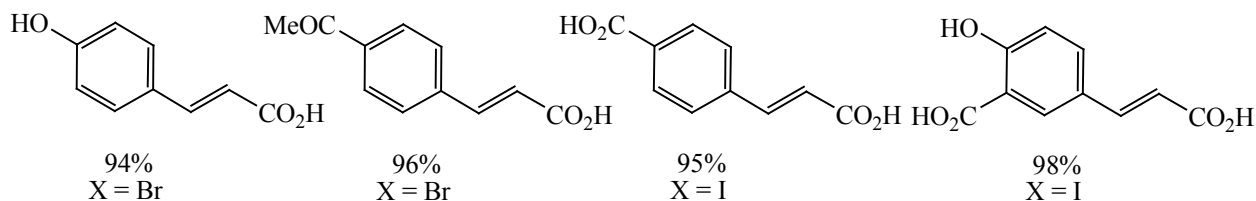
Схема 2.



"Pd" = Pd–Fe–Co–Ni–Ch (1), 3 повторных цикла катализатора



"Pd" = Pd–Fe–Co–Ni–Ch@Pd (2), 4 повторных цикла катализатора



этому, катализатор сохраняет свою устойчивость и активность при последующих повторных циклах.

Сопоставимую активность в реакции Хека с участием арилиодидов по сравнению с предложенными нами магнитными полиметаллическими катализаторами на основе хитозана проявляют гомогенные катализаторы на основе комплексов Pd(0) со стерически затрудненными тиомочевинами [25], например, с 1,3-димезитилимидазолидин-2-тионом (ДМФА, 0.1–0.01 мол% Pd, 100°C, 1–4 ч, выход 91–99%), а в реакции с арилбромидами – комплекс Pd(OAc)₂ с N-фенилмочевинной [26] (ДМФА, 0.1 мол% Pd, 130°C, 2–6 ч, выход 81–99%).

Таким образом, в присутствии ионной жидкости магнитные полиметаллические композиты на основе хитозана Pd–Fe–Co–Ni–Ch проявляют высокую каталитическую активность в реакции Хека. Полученные данные по катализу в водных растворах ионных жидкостей могут быть полезны

при проектировании «зеленых» технологий тонкого органического синтеза и разработке новых каталитических систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-II NMR 400 (400 и 100 МГц соответственно). Элементный анализ проведен на элементном анализаторе vario Micro cube. Температуры плавления определены на приборе Кофлера. Реагенты и растворители фирм Aldrich, Acros Organics и Merck использованы без дополнительной очистки.

Методика синтеза композитов Pd–Fe–Co–Ni–Ch.

Смесь кристаллогидратов FeCl₂ (2 ммоль), CoCl₂ (1.84 ммоль), NiCl₂ (0.82 ммоль), Na₂PdCl₄ (0.126 ммоль) и хитозана (4 ммоль) тщательно растирали в агатовой ступке в течение 5 мин. Затем к полученной смеси прибавляли 15 ммоль

NaBH₄ и продолжали растирание еще 5 мин до образования однородного порошка черного цвета. Порошок переносили в заполненную аргоном колбу, избыток NaBH₄ разлагали водой (5 мл), промывали насыщенными аргоном водой (5×3 мл), ацетоном (3×5 мл), диэтиловым эфиром (3×3 мл), используя декантацию с помощью внешнего магнита, и сушили при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 10 ч. Выход полиметаллического композита Pd–Fe–Co–Ni–Ch (**1**) 0.919 г (~99%). К 0.1 г композита **1** добавляли 5 мл воды и 0.2 ммоль водного раствора Na₂PdCl₄ (0.1 М.). Полученную смесь помещали в ультразвуковую баню и через 1 мин красно-коричневая окраска Na₂PdCl₄ полностью исчезала. Обработанный палладием образец с помощью декантации внешним магнитом отделяли от маточного раствора, последовательно промывали водой, ацетоном, диэтиловым эфиром и сушили. Выход покрытого палладием композита Pd–Fe–Co–Ni–Ch@Pd (**2**) 0.097 г (~88%). По данным атомно-абсорбционного анализа, композит **1** содержит ~0.5 ммоль Pd/г, композит (**2**) – ~2 ммоль Pd/г. Важно отметить, что разработанный подход может быть также использован для синтеза палладированных магнитных композитов на основе индивидуальных железа, кобальта и никеля.

Реакция Хека при катализе магнитными полиметаллическими композитами Pd–Fe–Co–Ni–Ch (общая методика). Смесь 1.30 ммоль акриловой кислоты, 1.00 ммоль арилгалогенида, 2 ммоль K₂CO₃, 10 мг композита **1** или 2.5 мг композита **2** (0.5 мол% Pd) в 5 мл 20%-ного водного раствора В₄NOAc интенсивно перемешивали при кипении 20 мин (параметр не оптимизировали). Ход реакций контролировали методом ТСХ (элюент – гексан–Et₂O, 3:1). После завершения реакции реакционную смесь разбавляли водой, катализатор отделяли с помощью внешнего магнита декантацией (затем использовали повторно), нагревали до ~60°C, фильтровали, добавляли 10–15 об%-ного этилового спирта, нагревали до ~50°C и медленно подкисляли уксусной кислотой при перемешивании. В итоге формируются хорошо фильтрующиеся осадки и без применения хроматографических методов получают аналитически чистые образцы замещенных коричневых

кислот. В случае водонерастворимых бутилциннамов в реакционную смесь добавляли хлористый метилен, катализатор отделяли с помощью внешнего магнита декантацией. Водную и органическую фракции разделяли, водную фракцию экстрагировали хлористым метиленом (3×5 мл), растворитель и избыток бутилакрилата удаляли в вакууме. Остаток растворяли в хлористом метиле, фильтровали через небольшой слой силикагеля и после удаления растворителя получали ожидаемые бутилциннаматы.

Для регенерации ионной жидкости водный маточный раствор после отделения катализатора и выделения продукта реакции упаривали досуха. Твердый остаток экстрагировали метанолом (3×5 мл), метанол упаривали и получали 0.93–0.96 г (93–96%) тетрабутиламмонийацетата, который может быть использован повторно.

Ниже представлены физико-химические характеристики и данные элементного анализа синтезированных соединений.

(E)-3-(4-Гидроксифенил)акриловая кислота. Выход 0.154 г (94%), белый порошок, т. пл. 219–221°C (т. пл. 217–219°C [27]). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 6.28 д (1H, H⁸, *J* 16.0), 6.76 д (2H, H^{3,5}, *J* 8.4), 7.39 д (1H, H⁷, *J* 16.0), 7.45 д (2H, H^{2,6}, *J* 8.4), 11.09 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 116.47 (C^{3,5}), 117.36 (C⁸), 126.25 (C¹), 130.58 (C^{2,6}), 144.09 (C⁷), 159.64 (C⁴), 169.92 (CO₂H). Найдено, %: C 65.82; H 4.89. C₉H₈O₃. Вычислено, %: C 65.93; H 4.96.

(E)-3-(4-Ацетилфенил)акриловая кислота. Выход 0.182 г (96%), белый кристаллический порошок, т. пл. 224–226°C (т. пл. 223–225°C [28]). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.53 с (3H, CH₃), 6.59 д (1H, CHAr, *J* 16.0), 7.59 д (1H, CHCO₂, *J* 16.0), 7.73 д (2H, H^{2,6}, *J* 8.1), 7.90 д (2H, H^{3,5}, *J* 8.1), 12.55 уш. с (1H, CO₂H). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 26.8 (CH₃), 121.8 (C⁸), 128.4 (C^{2,6}), 128.7 (C^{3,5}), 137.6 (C⁴), 138.6 (C¹), 142.6 (C⁷), 167.3 (CO₂H), 197.4 (CO). Найдено, %: C 69.34; H 5.41. C₁₁H₁₀O₃. Вычислено, %: C 69.46; H 5.30.

4-[(E)-2-Карбоксивинил]бензойная кислота. Выход 0.183 г (95%), белый кристаллический порошок, т. пл. 359–361°C (т. пл. 363°C [29]). Спектр

ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 6.63 д (1H, H^8 , J 16.2), 7.61 д (1H, H^7 , J 16.2), 7.75 д (2H, $\text{H}^{2,6}$, J 8.3), 7.96 д (2H, $\text{H}^{3,5}$, J 8.3), 12.84 уш. с (2H, $2\text{CO}_2\text{H}$). ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMCO-}d_6$), δ_{C} , м. д.: 121.7 (C^8), 128.2 ($\text{C}^{2,6}$), 129.9 ($\text{C}^{3,5}$), 131.7 (C^4), 138.5 (C^1), 142.6 (C^7), 166.6 (4- CO_2H), 167.4 (=CHCO $_2\text{H}$). Найдено, %: С 62.42; Н 4.31%. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 62.50; Н 4.20.

(E)-3-(4-Метоксифенил)акриловая кислота.

Выход 0.166 г (93%), белый кристаллический порошок, т. пл. 174–176°C (т. пл. 174°C [30]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 3.78 с (3H, CH_3), 6.37 д (1H, H^8 , J 15.9), 6.96 д (2H, $\text{H}^{3,5}$, J 8.6), 7.57 д (1H, H^7 , J 16.2), 7.63 д (2H, $\text{H}^{2,6}$, J 8.8), 12.25 уш. с (1H, CO_2H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMCO-}d_6$), δ_{C} , м. д.: 55.3 (CH_3), 114.4 ($\text{C}^{2,6}$), 116.5 (C^8), 126.9 (C^1), 130.0 ($\text{C}^{3,5}$), 143.8 (C^7), 161.0 (C^4), 167.9 (CO_2H). Найдено, %: С 67.29; Н 5.79. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 67.41; Н 5.66.

2-Гидрокси-5-[(E)-2-карбоксивинил]бензойная кислота. Выход 0.204 г (98%), белый порошок, т. пл. 278–279°C (т. пл. 279°C [31]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 6.38 д (1H, H^8 , J 15.9), 6.95 д (1H, H^5 , J 8.6), 7.53 д (1H, H^7 , J 15.9), 7.82 д. д (1H, H^6 , J 8.8, 2.3), 7.97 д (1H, H^2 , J 2.0), 12.15 уш. с (3H, $2\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMCO-}d_6$), δ_{C} , м. д.: 113.7 (C^1), 117.6 (C^8), 118.3 (C^3), 125.9 (C^5), 131.6 (C^6), 134.7 (C^4), 143.4 (C^7), 162.9 (C^2), 167.5 (Ar- CO_2H), 171.9 (=CH- CO_2H). Найдено, %: С 57.59; Н 3.99%. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 57.70; Н 3.87.

n-Бутиловый эфир (E)-3-(4-нитрофенил)акриловой кислоты. Выход 0.237 г (95%), желтоватый порошок, т. пл. 67–68°C (т. пл. 63–65°C [32]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J Гц): 0.96 т (3H, CH_3 , J 7.4), 1.39–1.52 м (2H, MeCH_2), 1.67–1.76 м (2H, EtCH_2), 4.26 т (2H, OCH_2 , J 6.7), 6.55 д (1H, H^8 , J 16.0), 7.68 д (2H, $\text{H}^{2,6}$, J 8.7), 7.72 д (1H, H^7 , J 15.8), 8.24 д (2H, $\text{H}^{3,5}$, J 8.7). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.9 (CH_3), 19.2 (MeCH_2), 30.7 (EtCH_2), 65.3 (OCH_2), 122.6 (C^8), 124.5 ($\text{C}^{3,5}$), 128.7 ($\text{C}^{2,6}$), 140.9 (C^1), 141.8 (C^7), 148.9 (C^4), 166.5 (CO_2Bu). Найдено, %: С 62.56; Н 6.19; N 5.58. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 62.64; Н 6.07; N, 5.62.

1,4-Ди[(E)-2-(n-бутоксикарбонил)винил]бензол. Выход 0.317 г (96%), белый порошок, т. пл. 74–75°C (т. пл. 73°C [33]). Спектр ЯМР ^1H

(400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.97 т (6H, 2CH_3 , J 7.3), 1.40–1.48 м (4H, MeCH_2), 1.61–1.72 м (4H, EtCH_2), 4.22 т (4H, OCH_2 , J 6.6), 6.47 д (2H, 2H^8 , J 16.0), 7.54 с (4H, 4H-Ar), 7.66 д (2H, 2H^7 , J 16.0). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.6 (CH_3), 19.2 (2MeCH_2), 30.9 (2EtCH_2), 64.5 (2OCH_2), 119.4 (2C^8), 128.5 ($\text{C}^{2,3,5,6}$), 136.4 ($\text{C}^{1,4}$), 143.5 (2C^7), 166.6 ($2\text{CO}_2\text{Bu}$). Найдено, %: С 72.53; Н 8.09. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 72.70; Н 7.93.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бумагин Николай Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8371-900X>.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-08-00413).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beletskaya I.P., Cheprakov A.V.* // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. P. 3009. doi 10.1021/cr9903048
2. *Bedford R.B., Welch S. L.* // Chem. Commun. 2001. P. 129. doi 10.1039/B008470K
3. *Gruber A.S., Zim D.Z., Ebeling G., Monteriro A. L., Dupont J.* // Org. Lett. 2000. Vol. 2. P. 1287. doi 10.1021/ol0057277
4. *Consorti C.S., Zanini M.L., Leal S., Ebeling G., Dupont J.* // Org. Lett. 2003. Vol. 5. P. 983. doi 10.1021/ol0273371
5. *Herrmann W.A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41. P. 1290. doi 10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y
6. *Yao Q., Kinney E.P., Yang Z.* // J. Org. Chem. 2003. Vol. 68. P. 7528. doi 10.1021/jo034646w
7. *Christoffel F., Ward T. R.* // Catal. Lett. 2018. Vol. 148. P. 489. doi 10.1007/s10562-017-2285-0
8. *Асаченко А.Ф., Топчий М.А., Зелинский Г.Е., Лимарёв И.П., Дороватовский П.В., Вологжанина А.В., Волошин Я.З.* // ЖНХ. 2020. Т. 65. С. 1308; *Asachenko, A.F., Topchiy M.A., Zelinskii G.E., Limarev I.P., Dorovatovskii P.V., Vologzhanina A.V., Voloshin Ya.Z.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. P. 1494. doi 10.1134/S0036023620100022

9. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижаев А.М. // ЖНХ. 2020. Т. 65. С. 1426; Borisov, R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. P. 1623. doi 10.1134/S0036023620100034
10. Soltani S., Montazeri N., Heravi M.M., Zeydi M.M. // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. P. 884. doi 10.1134/S1070428020050231
11. Боярская Д.В., Чулкова Т.Г. // ЖОрХ. 2020. Т. 56. С. 1731; Boyarskaya D.V., Chulkova T.G. // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. P. 1937. doi 10.1134/S107042802011007X
12. Лагода Н.А., Видяева Е.В., Ларина Е.В., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф. // ЖОрХ. 2021. Т. 57. С. 92; Lagoda N.A., Vidyayeva E.V., Larina E.V., Kurokhtina A.A., Schmidt A.F. // Russ. J. Org. Chem. 2021. Vol. 57. P. 71. doi 10.1134/S1070428021010103
13. Yousaf M., Zahoor A. F., Akhtar R., Ahmad M., Naheed S. // Mol. Divers. 2020. Vol. 24. P. 821. doi 10.1007/s11030-019-09988-7
14. Bhakta S., Ghosh T. // ChemCatChem. 2020. Vol. 12. P. 828. doi 10.1002/cctc.202001425
15. Bhakta S., Ghosh T. // Adv. Synth. Catal. 2020. Vol. 362. P. 5257. doi 10.1002/adsc.202000820
16. Бумагин Н.А., Петкевич С.К., Клецков А.В., Алексеев Р.С., Поткин В.И. // ХГС. 2019. Т. 55. С. 508; Bumagin N.A., Petkevich S.K., Kletskov A.V., Alekseyev R.S., Potkin V.I. // Chem. Heterocycl. Compd. 2019. Vol. 55. P. 508. doi 10.1007/s10593-019-02492-8
17. Rai R.K., Tyagi D., Gupta K., Singh S.K. // Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6. P. 3341. doi 10.1039/C5CY02225H
18. Chopani S.M.H., Asadi S., Heravi M.M. // Curr. Org. Chem. 2020. Vol. 24. P. 2216. doi 10.2174/1385272824999200914111559
19. Акишина Е.А., Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Алексеев Р.С., Бумагин Н.А., Поткин В.И. // ЖОХ. 2021. Т. 91. С. 1245; Akishina E.A., Dikusar E.A., Petkevich S.K., Alekseyev R.S., Bumagin N.A., Potkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. P. 1245. doi 10.31857/S0044460X21080126
20. Акишина Е.А., Казак Д.В., Дикусар Е.А., Алексеев Р.С., Бумагин Н.А., Поткин В.И. // ЖОХ. 2020. Т. 90. С. 1819; Akishina E.A., Kazak D.V., Dikusar E.A., Alekseyev R.S., Bumagin N.A., Potkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. P. 1819. doi 10.31857/S0044460X20120033
21. Kletskov A.V., Bumagin N.A., Petkevich S.K., Dikusar E.A., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Kolesnik I.A., Potkin V.I. // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. P. 10384. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c01035
22. Kletskov A.V., Bumagin N.A., Zubkov F.I., Grudin D.G., Potkin V.I. // Synthesis. 2020. Vol. 52. P. 159. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c01035
23. Singh S.K., Savoy A.W. // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 297. Art. 112038. doi 10.1016/j.molliq.2019.112038
24. Flourat L., Combes J., Bailly-Maitre-Grand C., Magnien K., Haudrechy A., Renault J.-H., Allais F. // ChemSusChem. 2021. Vol. 14. P. 118. doi 10.1002/cssc.202002141
25. Yang D., Chen Y.-C., Zhu N.-Y. // Org. Lett. 2004. Vol. 6. P. 1577. doi 10.1021/ol049697+
26. Cui X., Zhou Y., Wang N., Liu L., Guo Q.-X. // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. P. 163. doi 10.1016/j.tetlet.2006.10.124
27. Nikaido T., Ohmoto T., Sankawa U. // Chem. Pharm. Bull. 1987. Vol. 35. P. 675. doi 10.1248/cpb.35.675
28. Бумагин Н.А., Быков В.В., Белецкая И.П. // ЖОрХ. 1995. Т. 31. С. 481; Bumagin N.A., Bykov V.V., Beletsaya I.P. // Russ. J. Org. Chem. 1995. Vol. 31. P. 439.
29. Kluger R., Shen L., Xiao H., Jones R.T. // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 8782. doi 10.1021/ja961443z
30. Cleland G.H. // J. Org. Chem. 1969. Vol. 34. P. 744. doi 10.1021/jo01255a061
31. Orzalesi G., Sella R., Caldini O., Mura E. // Farmaco Ed. Sci. 1967. Vol. 22. P. 450.
32. Liu J., Liu H., Wang L. // Appl. Organomet. Chem. 2010. Vol. 24. P. 386. doi 10.1002/aoc.1624
33. Berthiol F., Kondolff I., Doucet H., Santelli M. // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689. P. 2786. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.06.007

Chitosan-Based Magnetic Polymetallic Pd-Catalysts for Heck Reaction in Aqueous Media

N. A. Bumagin*

Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: bna51@mail.ru*

Received November 7, 2021; revised November 30, 2021; accepted December 5, 2021

Based on the natural biopolymer of chitosan, a mechanochemical method for the synthesis of Pd–Fe–Co–Ni ferromagnetic composites was developed. The obtained composites are highly efficient catalysts for the Heck reaction in aqueous media and are easily removed with an external magnet for reuse in catalysis.

Keywords: palladium, chitosan, Pd–Fe–Co–Ni–Ch composites, Heck reaction, aqueous media, ionic liquids