

# МАГНИТНО-ИЗВЛЕКАЕМЫЙ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ Pd-КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2023 г. Н. А. Бумагин<sup>1,\*</sup>

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

Поступило в редакцию 28 октября 2022 г.

После доработки 7 декабря 2022 г.

Принято к печати 21 декабря 2022 г.

На основе модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES) магнетита получены гибридные материалы Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> и Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub>@Pd. Новые магнитные полиметаллические композиты благодаря синергическому эффекту проявляют высокую каталитическую активность в реакции Соногаширы в среде ионной жидкости, что позволяет эффективно вести катализ в присутствии 0.5 мол% палладия. Новые катализаторы легко извлекается из реакционной смеси с помощью внешнего магнита и могут быть использованы до 5–6 раз без видимой потери активности.

**Ключевые слова:** палладий, магнетит, APTES, Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> композиты, реакция Соногаширы, ионная жидкость

**DOI:** 10.31857/S0044460X23020142, **EDN:** QCMPZA

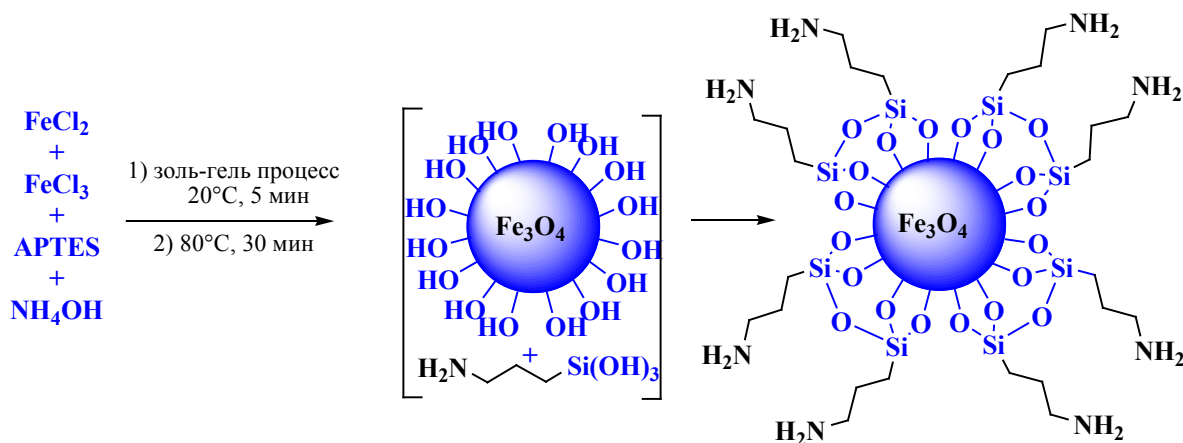
В 1975 г. Кассар, Хек и Соногашира с сотр. впервые провели конденсацию терминальных ацетиленов с арилгалогенидами при катализе комплексами палладия: реакция Кассара–Хека [1, 2] и реакция Соногаширы [3]. Следует отметить, что применяемый в реакции Соногаширы одновременный катализ комплексами палладия и иодидом меди(I) позволяет проводить конденсацию в значительно более мягких условиях. В настоящее время реакция Соногаширы представляет собой наиболее прямой и универсальный метод образования связи углерод–углерод между атомами углерода в *sp*- и *sp*<sup>2</sup>-гибридизированных состояниях. Реакция находит широкое применение в синтезе природных, биологически активных и гетероциклических соединений, материалов для электроники и нелинейной оптики, дендримеров и полимеров [4–7].

Первостепенными задачами в современных исследованиях реакции Соногаширы, как и других реакций кросс-сочетания, являются разработка

более активных катализаторов, предпочтительно многоазовых, детальное изучение механизмов каталитических превращений, модификация условий их проведения, установление строения каталитически активных частиц и расширение круга и типов субстратов [8–20]. Еще одним перспективным и практически очень 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 [21, 22].

С практической точки зрения особый интерес вызывают исследования по созданию активных многоазовых гетерогенных катализаторов, особенно магнитных, поскольку они легко извлекаются из реакционной среды с помощью внешнего магнита [23, 24]. Этот подход позволяет заметно снизить расходы на дорогостоящий палладий и, кроме того, уменьшить количество остаточного

Схема 1.



металла в целевых продуктах кросс-сочетания, что особенно важно при синтезе фармацевтических препаратов. Одно из перспективных решений этой проблемы заключается в разработке би- и полиметаллических катализаторов Pd/M, поскольку, благодаря синергическому эффекту, вызванному переносом электронной плотности с электроположительного металла (например, железо, кобальт, никель и др.) на менее электроположительный палладий, становится возможным создание эффективных катализаторов с невысоким содержанием дорогостоящего палладия [25]. Подробный анализ проблем и достижений в области гетерогенного катализа полиметаллическими наночастицами переходных металлов и магнитно-отделяемыми композитами представлен в недавних обзорах [26–28].

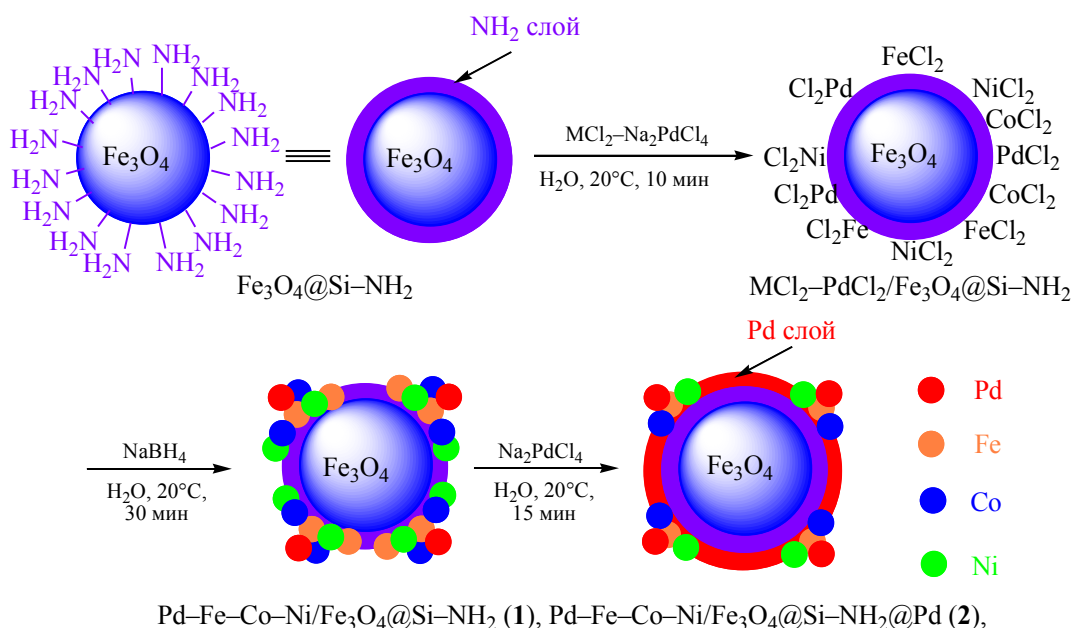
В продолжение наших исследований [29–38] по созданию эффективных каталитических систем для реакций кросс-сочетания в данной работе сообщается о разработке на основе модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES) магнетита новых магнитных полиметаллических материалов Pd–Fe–Co–Ni/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Si– $\text{NH}_2$  (1), Pd–Fe–Co–Ni/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Si– $\text{NH}_2$ @Pd (2) и их применении в качестве многоразовых катализаторов реакции Соногаширы в водном растворе ионной жидкости.

Ключевая идея создания нового каталитического материала состояла в формировании допированных палладием полиметаллических на-

нокомпозиатов на магнитном ядре, состоящем из наночастиц оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Поскольку при длительном хранении магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  может постепенно окисляться кислородом воздуха в маггнетит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , то для повышения устойчивости наночастиц магнетита к окислению и агрегации их обычно покрывают слоем функционального неорганического или органического полимера [39]. Из множества возможных модификаторов нами был выбран легко доступный 3-аминопропилтриэтоксисилан (APTES), который способен ковалентно связываться с поверхностью различных оксидных носителей (например,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и содержит способную к комплексообразованию с переходными металлами  $\text{NH}_2$ -группу. В результате металлы-активаторы и палладий равномерно распределяются по поверхности носителя, создавая оптимальные условия для формирования высокодисперсных каталитических композитов. В известных методах модификации  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  его непосредственно обрабатывают APTES [40] или вначале при действии тетраэтоксисилана (TEOS) покрывают слоем  $\text{SiO}_2$ , а затем полученный гибридный материал  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$  функционализируют APTES [41]. Эти процедуры очень продолжительны по времени, требуют большого расхода модификаторов (TEOS, APTES) и органических растворителей, в среде которых проводится процесс модификации.

Нами разработан простой, надежный и непродолжительный по времени синтез мелкодисперсных функционализированных частиц магнетита

Схема 2.



модифицированным методом со-осаждения [42], который заключается в обработке водного раствора FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> (1:2) и APTES водным аммиаком в атмосфере аргона с последующим непродолжительным нагреванием полученного геля. По сути метод представляет собой золь-гель процесс, включающий стадии образования соответствующих гидроксидов железа, их дегидратацию с образованием золя Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и далее геля [43]. Одновременно протекает процесс перекрестной дегидратации между поверхностными гидроксильными группами магнетита и гидролизованного в водной среде APTES (схема 1).

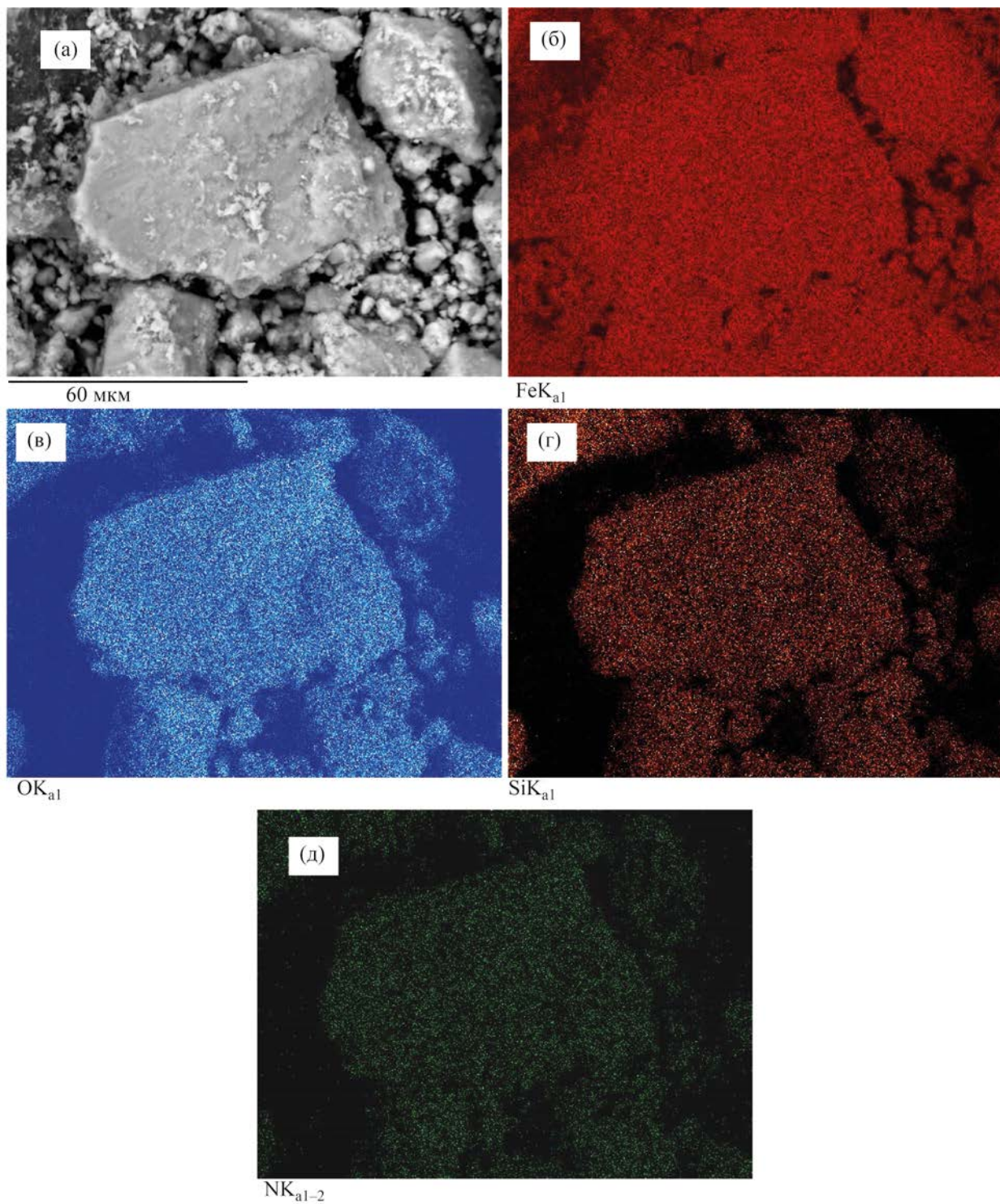
В результате был получен композит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si-NH<sub>2</sub> (атомы углерода опущены) в виде черного порошка, содержащего, по данным элементного анализа, ~2.8 мас% азота (~2.0 ммоль/г). На рис. 1 представлены микрофотография композита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si-NH<sub>2</sub> с картами распределения элементов.

Затем на модифицированный оксид железа(II, III) была нанесена смесь кристаллогидратов FeCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> из водного раствора. В результате последующего восстановления полученного гибридного материала MCl<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@

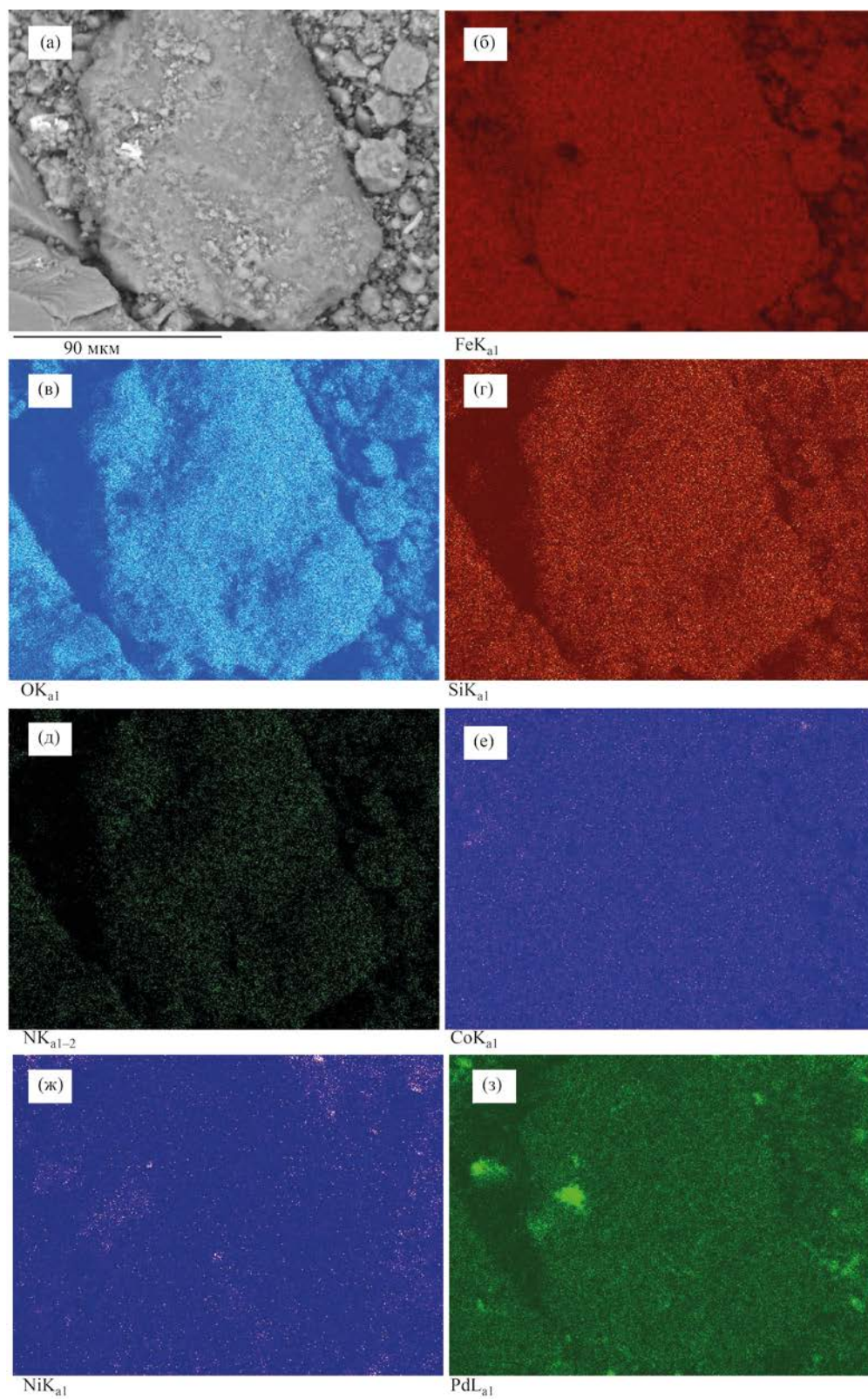
Si-NH<sub>2</sub> избытком боргидрида натрия синтезирован полиметаллический композит Pd-Fe-Co-Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si-NH<sub>2</sub> **1**. Так как этот материал содержит коррозионно неустойчивое железо, он был обработан тетрахлорпалладатом натрия. В итоге был получен композит Pd-Fe-Co-Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si-NH<sub>2</sub>@Pd **2** с защитным палладиевым покрытием.

Общая методика синтеза композита Pd-Fe-Co-Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si-NH<sub>2</sub> **1** и композита Pd-Fe-Co-Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si-NH<sub>2</sub>@Pd **2** с защитным палладиевым покрытием представлена на схеме 2.

По данным атомно-абсорбционного анализа, композит **1** содержит ~0.1 ммоль Pd/г и по ~0.3 ммоль металлов активаторов/г, композит **2** содержит ~0.3 ммоль Pd/г и суммарно ~0.7 ммоль металлов активаторов/г. Для сравнения активности в катализе по аналогичной схеме из Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si-NH<sub>2</sub> был получен композит Pd-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si-NH<sub>2</sub> **3**, содержащий такое же количество палладия (~0.3 ммоль/г), как и полиметаллический композит **2**. По данным СЭМ-микроскопии и ЭДС-анализа, все три композита **1–3** характеризуются равномерным распределением по поверхности модификатора, железа, кобальта, никеля и палладия, которые находятся в

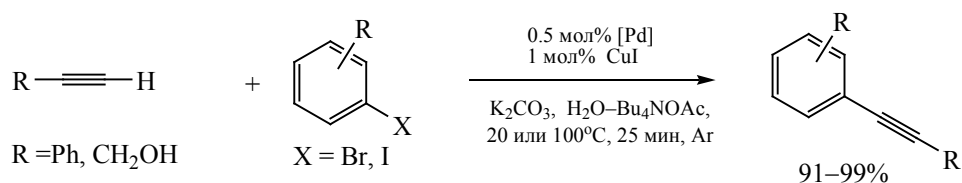


**Рис. 1.** СЭМ-Микрофотография (масштаб 60 мкм)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$  (а) с картами распределения элементов: железа (б), кислорода (в), кремния (г) и азота (д).

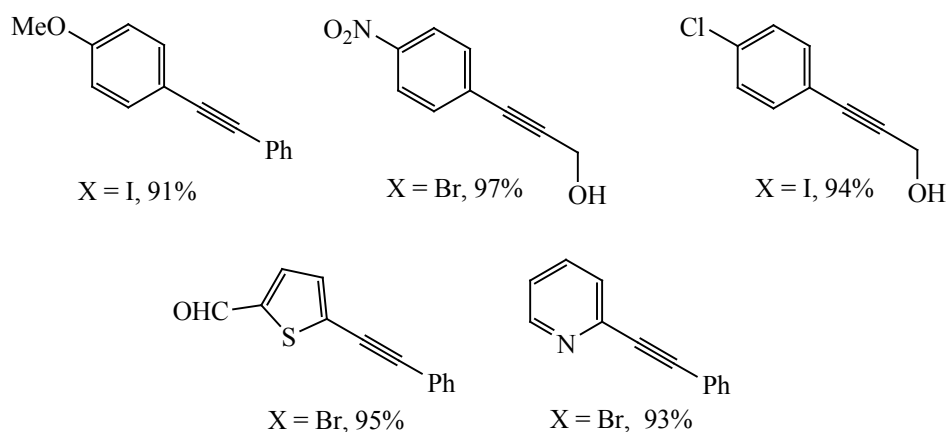


**Рис. 2.** СЭМ-Микрофотография (масштаб 90 мкм) композита Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub>@Pd **2** (а) с картами распределения элементов: железа (б), кислорода (в), кремния (г), азота (д), кобальта (е), никеля (ж) и палладия (з).

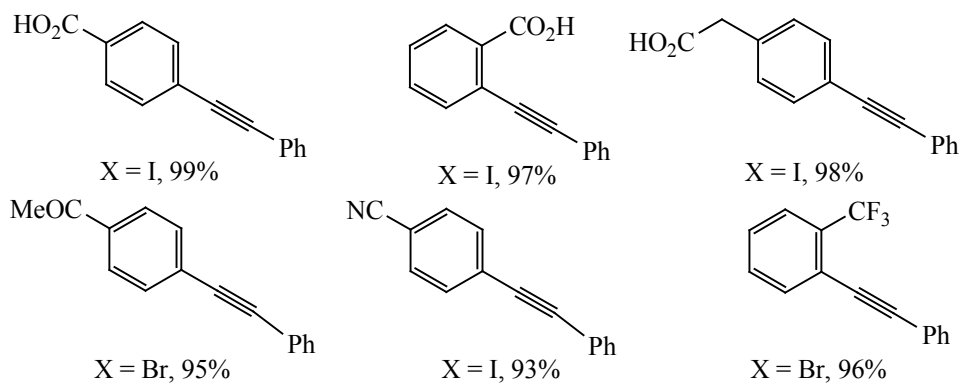
Схема 3.



[Pd] = Pd-Fe-Co-Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si-NH<sub>2</sub> (1):



[Pd] = Pd-Fe-Co-Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si-NH<sub>2</sub>@Pd (2):



металлическом состоянии, т.к. ЭДС анализ не выявил в составе композитов хлора. На рис. 2 представлена микрофотография композита Pd-Fe-Co-Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si-NH<sub>2</sub>@Pd **2** с картами распределения элементов.

Испытание полиметаллических композитов **1** и **2** в качестве катализаторов реакции Соногаширы проводили на примере взаимодействия фенилацетилена и пропаргилового спирта с широким кругом арил(гетероарил)галогенидов (схема 3).

Для оптимизации новых катализаторов и расширения их 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 физико-химическим 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 [44]. Результаты исследований катализируемых палладием реакций кросс-сочетания, включая реакцию Соногаширы, в среде ионных жидкостей детально проанализированы в обзоре [45]. К сожалению, в отличие от традиционных органических растворителей доступность ионных жидкостей из-за их высокой стоимости довольно ограничена. Кроме того, для достижения высоких выходов арилацетиленов в ионных жидкостях часто требуется использовать большое количество палладиевого катализатора (2–5 мол% Pd) [45]. 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 использовали тетрабутиламоний ацетат,  $\text{Bu}_4\text{NOAc}$ , получаемый в виде водного раствора с количественным выходом из доступного 20%-ного раствора  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  при действии уксусной кислоты. Выбор  $\text{Bu}_4\text{NOAc}$  в качестве ионной жидкости обусловлен имеющимися в литературе данными по его эффективному применению в качестве основания в реакции Соногаширы в органических растворителях [46, 47].

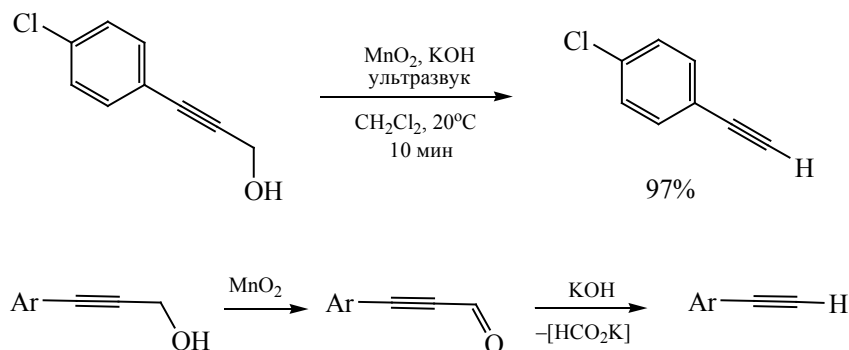
Реакции проводили в атмосфере аргона в присутствии предварительно диспергированных с помощью ультразвука полиметаллических магнитных композитов **1** или **2** (0.5 мол% Pd) и 1 мол%  $\text{CuI}$  в среде 20%-ного водного раствора ионной жидкости  $\text{Bu}_4\text{NOAc}$  при использовании в качестве основания  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3 моль на 1 моль  $\text{ArX}$ ). Активность новых катализаторов оказалась достаточно высокой, чтобы за 25 мин (параметр не оптимизировался) при комнатной температуре проводить реакции с участием арилиодидов, а при 100°C – реакции арилбромидов. Примеры синтезированных арил- и гетероарилацетиленов представлены на схеме 3.

Следует отметить, что, если взаимодействие 4-иодбензойной кислоты с фенилацетиленом в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NOAc}$  завершалось за 15 мин (выход 99%), то в отсутствие ионной жидкости для окончания реакции требовалось 1 ч 10 мин (выход 96%).

На одной порции катализатора **1** или **2**, каждый из которых быстро и количественно выделяется из реакционной среды с помощью внешнего магнита, были выполнены, соответственно, по 5 и 6 реакций, представленные на схеме 3 (приведены препаративные выходы, конверсия арилгалогенидов в каждом эксперименте, по данным ТСХ и ЯМР  $^1\text{H}$ , количественная). Следует отметить, что при использовании композита **1** без дополнительного палладиевого покрытия реакционные смеси после отделения катализатора имели слабо-оранжевую окраску, обусловленную коррозионной неустойчивостью железа в водно-основной среде с образованием гидроксида железа(III). Однако на эффективности катализа и чистоте выделяемых соединений это не сказывалось. На новых катализаторах в реакцию легко вступают разнообразные арил(гетарил)галогениды, что позволило синтезировать арилированные ацетиленовые соединения. Поскольку все изученные реакции протекают с высокими выходами, то для выделения и очистки продуктов реакций не требуется использовать дорогостоящие, трудоемкие и пожароопасные (из-за применения большого количества органических растворителей) хроматографические методы. После завершения реакции реакционную смесь разбавляли водой (водорастворимые продукты) или диэтиловым эфиром (нерастворимые в воде продукты), катализатор отделяли с помощью внешнего магнита, промывали водой, спиртом и далее использовали в следующей реакции. Выделение целевых продуктов реакций проводили путем подкисления разбавленной  $\text{HCl}$  или экстракцией диэтиловым эфиром, который затем практически полностью регенерируется. Важно отметить, что ионная жидкость также легко регенерируется по разработанной нами методике и может быть использована повторно. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии, выделенные соединения характеризуются низким содержанием остаточного палладия (<1 м. д.).

Достаточно высокая активность композитов **1** и **2** [TON (число оборотов катализатора) до 200, TOF (частота оборотов катализатора) до 800  $\text{ч}^{-1}$ ], возможно, обусловлена очень малым размером нанесенных полиметаллических частиц, что делает значительную часть палладия, входящего в состав композита, доступным для катализа. Кроме того,

Схема 4.



очевидно, что увеличение электронной плотности на палладию, вызванное переносом электронной плотности с электроположительных металлов (железо, кобальт, никель) на менее электроположительный палладий [25, 48], должно приводить к возрастанию его реакционной способности в реакции окислительного присоединения к арилгалогениду с образованием арильных комплексов палладия  $\text{ArPdX}$  (лиганды опущены), которые далее переходят в раствор и принимают участие в каталитическом цикле. В отсутствие металлов активаторов эффективность катализа в этих условиях заметно снижается: в присутствии композита  $\text{Pd-Fe}_3\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$  **3** в среде ионной жидкости при  $20^\circ\text{C}$  за 15 мин выход целевого продукта в реакции фенилацетилена с 4-иодбензойной кислотой составил 43% [при катализе полиметаллическим композитом **2** выход был количественным (схема 3)].

Анализ реакционных смесей методом атомно-абсорбционной спектроскопии после завершения реакций не выявил наличия в растворе палладия на уровне чувствительности метода ( $\sim 1$  м. д.). Возможно, что только незначительная часть нанесенного палладия, обладающего высокой, благодаря синергическому эффекту, реакционной способностью в реакции окислительного присоединения, принимает участие в катализе за счет обратимого перехода в раствор. В итоге катализатор сохраняет свой состав и активность при последующих рециклах. На рис. 3 приведены СЭМ микрофотографии с данными ЭДС анализа композита  $\text{Pd-Fe-Co-Ni/Fe}_3\text{O}_4@\text{Si-NH}_2@\text{Pd}$  **2** после 6 рециклов. Из сравнения данных, представленных на рис. 2 и 3,

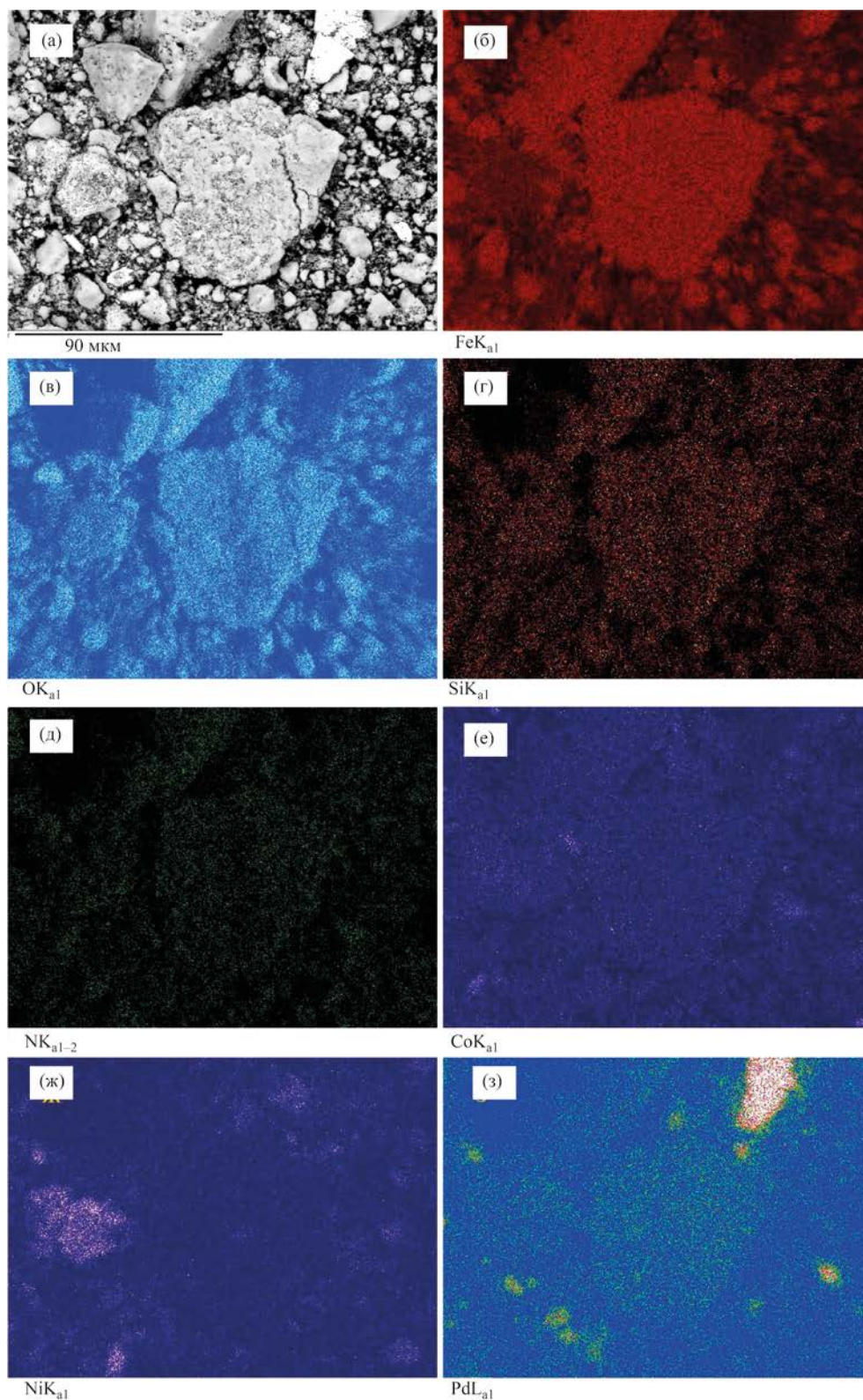
можно сделать вывод о сохранении морфологии катализатора и дисперсности нанесенного палладия.

С сопоставимой эффективностью реакция Соногаширы протекала в водном растворе ионной жидкости, гидроксида холина ( $\text{ChOH}$ ), при катализе фосфиновыми комплексами палладия [49], однако выходы арилацетиленов сильно зависели от природы исходных реагентов [50%  $\text{ChOH}$  в воде, 2 мол%  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $40^\circ\text{C}$ , 2–24 ч, выход 0–98%].

Особенно перспективны с синтетической точки зрения реакции арилгалогенидов с пропаргиловым спиртом, поскольку образующиеся при этом 3-арилпропаргиловые спирты количественно превращаются в соответствующие арилацетилены в результате последовательных процессов окисления и декарбонилирования при действии технической  $\text{MnO}_2$  и  $\text{KOH}$  в среде хлористого метилена при облучении ультразвуком (схема 4).

Таким образом, на основе модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES) магнетита получены полиметаллические гибридные материалы  $\text{Pd-Fe-Co-Ni/Fe}_3\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$  и  $\text{Pd-Fe-Co-Ni/Fe}_3\text{O}_4@\text{Si-NH}_2@\text{Pd}$ , которые проявляют высокую каталитическую активность в реакции Соногаширы в водном растворе ионной жидкости, легко отделяются от реакционной среды магнитной декантацией и могут быть использованы многократно с сохранением эффективности. Полученные фундаментальные данные по катализу в водных средах могут быть полезны при проектировании «зеленых» технологий тонкого органического синтеза.





**Рис. 3.** СЭМ-Микрофотография (масштаб 90 мкм) регенерированного после 6 рециклов композита Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub>@Pd 2 (а) с картами распределения элементов: железа (б), кислорода (в), кремния (г), азота (д), кобальта (е), никеля (ж) и палладия (з).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  (400 и 100 МГц соответственно) зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance II 400 в  $\text{DMSO}-d_6$ , или  $\text{CDCl}_3$ . Масс-спектры записаны на приборе Agilent 6890N, оборудованном капиллярной колонкой Agilent HP-5ms (30 м  $\times$  0.25 мм  $\times$  0.25 мкм) и детектором Agilent 5975C inert MSD, ионизация ЭУ с энергией электронов 70 эВ (температура испарителя – 250°C). Элементный анализ проводили на элементном CHNS-анализаторе vario Micro cube. Содержание палладия в полиметаллических композитах, реакционных смесях и продуктах кросс-сочетания определяли методом ААС на спектрометре АО Аквилон МГА-915. Микрофотографии СЭМ получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss LEO EVO 50 XVP, оборудованном анализатором Oxford Instruments EDX INCA Energy 350. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F<sub>254</sub>. Температуры плавления определяли на приборе Кюфлера. Реагенты и растворители фирм «Aldrich», «Acros Organics» и «Merck» использовали без дополнительной очистки.

**Методика синтеза композитов Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> (1) и Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub>@Pd (2).** 20 ммоль FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 10 ммоль FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 6 ммоль APTES и 0.1 мл конц. HCl (~1 ммоль) растворяли в 50 мл воды, предварительно насыщенной аргоном. Через 30 мин к полученному раствору при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона прибавляли 20 мл 25%-ного раствора аммиака. Образовавшийся черный гель нагревали при 80°C в атмосфере аргона 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры маточный раствор декантировали с помощью внешнего магнита, черный осадок промыли водой, спиртом, эфиром (3 $\times$ 20 мл) и сушили при комнатной температуре в вакууме масляного насоса в течение 3 ч. Выход модифицированного APTES магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> составил 2.83 г. По данным элементного анализа, образец содержал 2.81% азота (~2 ммоль/г) и 8.52% углерода, т. е. соотношение N:C = 1:3.03 практически равно теоретическому. Далее к 1 г Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> прибавляли раствор, содержащий по 0.3 ммоль кристаллогидратов FeCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> и 0.1 ммоль Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> в

5 мл воды. Полученную суспензию перемешивали при 20°C до полного обесцвечивания раствора (~15 мин) и затем в атмосфере аргона по каплям прибавляли раствор 6 ммоль NaBH<sub>4</sub> в 6 мл воды. После завершения выделения водорода (~30 мин) полученный гибридный материал Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> **1** с помощью магнитной декантации отделяли от маточного раствора, последовательно промывали водой, спиртом, диэтиловым эфиром (3 $\times$ 10 мл) и сушили при 80°C в течение 1 ч. Выход Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> **1** составил 1.06 г.

Для повышения устойчивости композит **1** был обработан палладием. К 0.5 г композита **1** при перемешивании прибавляли 2 мл воды и 1 мл 0.1 М водного раствора Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (0.1 ммоль), перемешивание продолжали до полного обесцвечивания раствора Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>. Маточный раствор декантировали с помощью магнита, остаток промывали последовательно водой, спиртом, диэтиловым эфиром (3 $\times$ 5 мл) и сушили при 80°C в течение 1 ч. Выход композита Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub>@Pd **2** с защитным Pd покрытием составил 0.51 г. По данным атомно-абсорбционного анализа, композит **1** содержал ~0.1 ммоль Pd/г и по ~0.3 ммоль металлов активаторов/г, композит **2** содержал ~0.3 ммоль Pd/г и суммарно ~0.7 ммоль металлов активаторов/г. Для сопоставления активности по аналогичной схеме из Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> был синтезирован композит Pd–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> **3** с таким же содержанием палладия (~0.3 ммоль/г), как и в полиметаллическом композите **2**.

**Реакция Соногаширы при катализе магнитными полиметаллическими композитами Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> **1** и Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub>@Pd **2** (общая методика).** Предварительно 50 мг композита **1** или 17 мг композита **2** (0.5 мол% Pd) и 0.01 ммоль CuI в 5 мл 20%-ного водного раствора В<sub>4</sub>NOAc диспергировали на ультразвуковой бане в течение 10 мин в атмосфере аргона. К полученному коллоидному раствору прибавляли 1.2 ммоль фенилацетилена или пропаргилового спирта, 1.0 ммоль арилгалогенида и 2.0 ммоль K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и интенсивно перемешивали в атмосфере аргона 25 мин (параметр не оптимизировался) при комнатной температуре (для арилиодидов) или при кипении (для арилбромидов). Ход

реакций контролировали методом ТСХ [элюент гексан–Et<sub>2</sub>O, (3–5):1]. После завершения реакции реакцию смесь разбавляли водой (водорастворимые продукты) или диэтиловым эфиром (нерастворимые в воде продукты), катализатор отделяли декантацией с помощью внешнего магнита, промывали водой, спиртом и далее использовали повторно. В случае водорастворимых продуктов разбавленную реакцию смесь фильтровали через несколько слоев фильтровальной бумаги (шприцевой фильтр), к фильтрату добавляли 10–15 об% спирта, нагревали до ~50°C и медленно подкисляли уксусной кислотой при перемешивании. В итоге формировались хорошо фильтрующиеся осадки, и без применения хроматографических методов получались аналитически чистые образцы ацетиленовых карбоновых кислот. В случае водонерастворимых соединений эфирный экстракт упаривали на роторном испарителе для удаления растворителя и избытка исходного ацетилена. Остаток растворяли в 5 мл диэтилового эфира, полученный раствор фильтровали через небольшой слой силикагеля и после удаления растворителя на роторном испарителе получали ожидаемые арилированные ацетилены.

Для регенерации ионной жидкости водный маточный раствор после отделения катализатора и выделения продукта реакции упаривали на роторном испарителе досуха. Твердый остаток экстрагировали хлористым метиленом (3×10 мл), растворитель удаляли и получали 0.92–0.95 г (92–95%) тетрабутиламмонийацетата, который может быть использован повторно.

Характеристики синтезированных соединений представлены ниже.

**4-(Фенилэтинил)бензойная кислота.** Выход 0.220 г (99%), белый мелкокристаллический порошок, т. пл. 223–224°C (т. пл. 223°C [50]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 13.57 уш. с (1H, COOH), 7.98 д (2H, *J* 8.0), 7.65 д (2H, *J* 8.0), 7.58 м (2H), 7.44 м (3H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 167.1, 131.97, 131.96, 131.0, 130.00, 129.7, 129.3, 127.0, 122.2, 92.4, 89.0.

**2-(Фенилэтинил)бензойная кислота.** Выход 0.215 г (97%), желтоватый кристаллический порошок, т. пл. 122–123°C (т. пл. 121–122°C [51]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 13.21

уш. с (1H, COOH), 7.93 д. д (1H, *J* 7.8, 1.0), 7.72–7.66 м (1H), 7.64–7.57 м (1H), 7.55–7.49 м (3H), 7.47–7.39 м (3H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 167.2, 133.6, 133.2, 131.8, 131.3, 130.1, 128.9, 128.8, 128.6, 122.7, 122.2, 93.6, 88.6.

**2-[4-(Фенилэтинил)фенил]уксусная кислота.** Выход 0.231 г (98%), белый порошок, т. пл. 151–152°C (т. пл. 150–151°C [50]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 12.47 уш. с (1H), 7.57–7.55 м (2H), 7.50 д (2H, *J* 8.1), 7.44–7.39 м (3H), 7.34 д (2H, *J* 8.0), 3.63 с (2H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 172.4, 135.9, 131.4, 131.3, 129.9, 128.8, 128.7, 122.4, 120.6, 89.3, 89.2, 40.5. Найдено, %: С 81.26; Н 5.21. С<sub>16</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 81.34; Н 5.12.

**(4-Метоксифенил)фенилацетилен.** Выход 0.189 г (91%), белый кристаллический порошок, т. пл. 59–60°C (т. пл. 57–61°C [52]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): δ 7.53–7.46 м (4H), 7.37–7.30 м (3H), 6.87 д. д (2H, *J* 8.7, 2.1), 3.82 с (3H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 159.5, 133.0, 131.4, 128.3, 127.9, 123.5, 115.3, 113.9, 89.3, 88.0, 55.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 208 (100) [M]<sup>+</sup>, 193(47), 165 (38), 139 (9).

**(4-Ацетилфенил)фенилацетилен.** Выход 0.209 г (95%), желтоватый кристаллический порошок, т. пл. 97–98°C (т. пл. 96–97°C [53]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.92 д (2H, *J* 8.4), 7.59 д (2H, *J* 8.4), 7.55–7.53 м (2H), 7.35–7.32 м (3H), 2.58 с (3H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 197.2, 136.0, 131.7, 131.6, 128.8, 128.4, 128.2, 128.1, 122.5, 92.6, 88.7, 26.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 220 (62) [M]<sup>+</sup>, 205 (100), 176 (48), 151 (18), 102 (11), 88 (18).

**(4-Цианофенил)фенилацетилен.** Выход 0.189 г (93%), светло-желтый порошок, т. пл. 109–110°C (т. пл. 108.5–109.5°C [54]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 7.65–7.59 м (4H), 7.57–7.54 м (2H), 7.40–7.35 м (3H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 132.0, 131.8, 129.1, 128.5, 128.2, 122.2, 118.5, 111.4, 93.7, 87.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 203 (100) [M]<sup>+</sup>, 176 (9), 151 (6), 75 (7).

**2-(Фенилэтинил)пиридин.** Выход 0.166 г (93%), светло-желтый порошок, т. пл. 31–32°C (т. пл. 32°C [55]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.60 д. д (1H, *J* 5.1, 0.9), 7.68–7.59 м (3H), 7.51 д. д (1H, *J* 8.1, 0.9), 7.38–7.34 м (3H), 7.24–7.19 м (1H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 149.9,

143.2, 136.0, 131.9, 128.8, 128.2, 127.0, 122.6, 122.0, 89.1, 88.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 179 (100)  $[M]^+$ , 180 (19), 178 (37), 151 (16), 126 (8), 76 (10).

**(2-Трифторметилфенил)фенилацетилен.** Выход 0.236 г (96%), белый легкоплавкий порошок, т. пл. 27–29°C (т. пл. 26–28°C [56]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.72 д (1H,  $J$  8.4), 7.67 д (1H,  $J$  8.4), 7.57 м (2H), 7.52 т (1H,  $J$  7.7), 7.43 т (1H,  $J$  7.7), 7.38–7.35 м (3H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 133.8, 132.6, 131.8 (2C), 131.3, 128.9, 128.3 (2C), 127.8, 125.9 к ( $^3J_{\text{CF}}$  5.5), 123.4 к ( $^1J_{\text{CF}}$  272.9), 122.8, 121.5, 94.8, 85.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 246 (100)  $[M]^+$ , 225 (15), 196 (6), 169 (5), 151 (4), 98 (6), 75 (5), 51 (5), 39 (6).

**2-Формил-5-(фенилэтинил)тиофен.** Выход 0.201 г (95%), желтый порошок, т. пл. 91–92°C (т. пл. 89°C [57]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 9.88 с (1H), 7.67 д (1H,  $J$  3.9), 7.56–7.53 м (2H), 7.39–7.38 м (3H), 7.32 д (1H,  $J$  3.9). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 182.4, 143.9, 136.1, 132.9, 132.3, 131.8, 129.4, 128.5, 121.9, 97.9, 81.9. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 212 (100)  $[M]^+$ , 211 (52), 139 (32). Найдено, %: С 73.49; Н 3.88; S 15.04.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 73.56; Н 3.80; S 15.10.

**3-(4-Нитрофенил)проп-2-ин-1-ол.** Выход 0.172 г (97%), светло-желтый порошок, т. пл. 97–98°C (т. пл. 96–97°C [58]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.16 д (2H,  $J$  10.5), 7.56 д (2H,  $J$  10.5), 4.49 д (2H,  $J$  6.2), 1.68 т (1H,  $J$  6.2). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 147.6, 132.7, 129.5, 123.9, 92.5, 84.1, 51.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 177 (100)  $[M]^+$ , 160 (30).

**3-(4-Хлорфенил)проп-2-ин-1-ол.** Выход 0.157 г (94%), желтоватый порошок, т. пл. 79°C (т. пл. 78.5–79°C [59]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.36 д (2H,  $J$  8.5), 7.28 д (2H,  $J$  8.5), 4.50 д (2H,  $J$  5.5), 2.51 т (1H,  $J$  5.5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 134.6, 132.9, 128.7, 121.0, 88.2, 84.6, 51.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 168 (30)  $[M(^{37}\text{Cl})]^+$ , 166 (100)  $[M(^{35}\text{Cl})]^+$ .

**4-Хлорфенилацетилен** получали из 1 ммоль 3-(4-хлорфенил)проп-2-ин-1-ола при действии технического  $\text{MnO}_2$  (10 ммоль) и  $\text{KOH}$  (2 ммоль) в среде хлористого метилена при облучении ультразвуком в течение 10 мин. Выход 0.131 г (96%), белый кристаллический порошок, т. пл. 46–47°C (т. пл. 47–48°C [59]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ ,

м. д. ( $J$ , Гц):  $\delta$  7.30 д (2H,  $J$  8.6), 7.18 д (2H,  $J$  8.6), 2.96 с (1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 134.90, 133.3, 128.7, 120.5, 82.5, 78.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 138 (38)  $[M(^{37}\text{Cl})]^+$ , 136 (100)  $[M(^{35}\text{Cl})]^+$ , 101 (41), 75 (38).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

#### ФИНАНСОВАЯ 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. Cassar L. // J. Organomet. Chem. 1975, 93, 253. doi 10.1016/S0022-328X(00)94048-8
2. Dieck H., Heck F. // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 93. P. 259. doi 10.1016/S0022-328X(00)94048-8
3. Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. // Tetrahedron Lett. 1975. Vol. 16. P. 4467. doi 10.1016/S0040-4039(00)91094-3
4. Wang D., Gao S. // Org. Chem. Front. 2014. Vol. 1. P. 556. doi 10.1039/c3qo00086a
5. Heravi M.M., Ghanbarian M., Ghalavand N., Nazari N. // Curr. Org. Chem. 2018. Vol. 22. P. 1420. doi 10.2174/1385272822666180322122232
6. Kanwal I., Mujahid A., Rasool N., Rizwan K., Malik A., Ahmad G., Shah S.A.A., Rashid U., Nasir N.M. // Catalysts. 2020. Vol. 10. P. 443. doi 10.3390/catal10040443
7. Isoppo V.G., Rodrigues M.O., Rodembusch F.S., Moro A.V. // J. Photochem. Photobiol. (A). 2023. Vol. 435. Article 114277. doi 10.1016/j.jphotochem.2022.114277
8. Hamasaka G., Roy D., Tazawa A., Uozumi Y. // ACS Catal. 2019. Vol. 9. P. 11640. doi 10.1021/acscatal.9b04593
9. 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

10. *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
11. *Soltani S., Montazeri N., Heravi M.M., Zeydi M.M.* // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. P. 884. doi 10.1134/S1070428020050231
12. *Боярская Д.В., Чулкова Т.Г.* // ЖНХ. 2020. Т. 56. С. 1731; *Boyarская D.V., Chulkova T.G.* // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. P. 1937. doi 10.1134/S107042802011007X
13. *Бумагин Н.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. С. 1483; *Bumagin N.A.* // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70. P. 1483. doi 10.1007/s11172-021-3243-y
14. *Лагода Н.А., Видяева Е.В., Ларина Е.В., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф.* // ЖОрХ. 2021. Т. 57. С. 92; *Lagoda N.A., Vidyaeva E.V., Larina E.V., Kurokhtina A.A., Schmidt A.F.* // Russ. J. Org. Chem. 2021. Vol. 57. P. 71. doi 10.1134/S1070428021010103
15. *Бумагин Н.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. С. 2034; *Bumagin N.A.* // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70. P. 2034. doi 10.1007/s11172-021-3314-0
16. *Сосновских В.Я.* // Усп. хим. 2021. 90. С. 511; *Sosnovskikh V.Y.* // Russ. Chem. Rev. 2021. Vol. 90. P. 511. doi 10.1070/RCR5008
17. *Mohajer F., Heravi M.M., Zadsirjan V., Poormohammad N.* // RSC Adv. 2021. Vol. 11. P. 6885. doi 10.1039/D0RA10575A
18. *Василевский С.Ф., Степанов А.А.* // Усп. хим. 2022. Т. 91. Article RCR5020; *Vasilevsky S.F., Stepanov A.A.* // Russ. Chem. Rev. 2022. Vol. 91. Article RCR5020. doi 10.1070/RCR5020
19. *Бумагин Н.А.* // ЖОХ. 2022. Т. 92. С. 102; *Bumagin N.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. P. 63. doi 10.1134/S1070363222010091
20. *Бумагин Н.А.* // ЖОХ. 2022. Т. 92. С. 769; *Bumagin N.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. P. 832. doi 10.1134/S1070363222050127
21. *Polshettiwar V., Decottignies A., Len C., Fihri A.* // ChemSusChem. 2010. Vol. 3. P. 502. doi 10.1002/cssc.200900221
22. *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
23. *Vasquez-Cespedes S., Betori R.C., Cismesia M.A., Kirsch J.K., Yang Q.* // Org. Proc. Res. Dev. 2021. Vol. 25. P. 740. doi 10.1021/acs.oprd.1c00041
24. *Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu M., Bouhrara M., Basset J.M.* // Chem. Rev. 2011, Vol. 111. P. 3036. doi 10.1021/cr100230z
25. *Бумагин Н.А., Петкевич С.К., Клецов А.В., Алексеев Р.С., Поткин В.И.* // ХГС. 2019. Т. 55. С. 508.; *Bumagin N.A., Petkevich S.K., Kletskov A.V., Alexeyev R.S., Potkin V.I.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2019. Vol. 55. P. 508. doi 10.1007/s10593-019-02492-8
26. *Rai R.K., Tyagi D., Gupta K., Singh S.K.* // Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6. P. 3341. doi 10.1039/C5CY02225H
27. *Kalantari F., Ramazani A., Heravi M.R.P.* // Curr. Org. Chem. 2019. Vol. 23. P. 136. doi 10.2174/1385272823666190206142328
28. *Chopani S. M. H., Asadi S., Herav M. M.* // Curr. Org. Chem. 2020. Vol. 24. P. 2216. doi 10.2174/1385272824999200914111559
29. *Бумагин Н.А.* // Вестн. Московск. Унив. Сер. 2. Химия. 2022. С. 213; *Bumagin N.A.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2022. Vol. 77. P. 156. doi 10.3103/S002713142203004X
30. *Kletskov A.V., Bumagin N.A., Petkevich S.K., Dikumar 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
31. *Kletskov A.V., Bumagin N.A., Zubkov F.I., Grudin D.G., Potkin V.I.* // Synthesis. 2020. Vol. 52. P. 159. Doi 10.1055/s-0039-1690688
32. *Бумагин Н.А., Поткин В.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. С. 321; *Bumagin N.A., Potkin V.I.* // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. P. 321. doi 10.1007/s11172-016-1306-2
33. *Bumagin N.A.* // Catal. Commun. 2016. Vol. 79. P. 17. doi 10.1016/j.catcom.2016.02.016
34. *Бумагин Н.А., Петкевич С.К., Клецов А.В., Ливанцов М.В., Голанцов Н.Е., Поткин В.И.* // ХГС. 2013. Т. 49. С. 1633; *Bumagin N.A., Petkevich S.K., Kletskov A.V., Livantsov M.V., Golantsov N.E., Potkin V.I.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2014. Vol. 49. P. 1515. doi 10.1007/s10593-014-1403-9
35. *Бумагин Н.А., Бумагина И.Г., Белецкая И.П.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. С. 818; *Bumagin N.A., Bumagina I.G., Beletskaya I.P.* // Doklady Akad. Nauk SSSR (Dokl. Chem.). 1984. Vol. 274. P. 39.
36. *Бумагин Н.А., Калиновский И.О., Пономарев А.Б., Белецкая И.П.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. С. 1138; *Bumagin N.A., Kalinovskiy I.O., Ponomarev A.B., Beletskaya I.P.* // Doklady Akad. Nauk SSSR (Dokl. Chem.). 1982. Vol. 265. P. 262.
37. *Кашин А.Н., Бумагина И.Г., Бумагин Н.А., Бакунин В.Н., Белецкая И.П.* // ЖОрХ. 1981. Т. 17. С. 905; *Kashin A.N., Bumagina I.G., Bumagin N.A., Bakunin V.N., Beletskaya I.P.* // Russ. J. Org. Chem. (Zh. Org. Khim). 1981. Vol. 17. P. 789.
38. *Кашин А.Н., Бумагина И.Г., Бумагин Н.А., Белецкая И.П.* // ЖОрХ. 1981. Т. 17. С. 21; *Kashin A.N., Bumagina I.G., Bumagin N.A.,*

- Beletskaya I.P.* // Russ. J. Org. Chem. (Zhurn. Org. Khim.). 1981. Vol. 17. P. 18.
39. *Kalantari F., Ramazani A., Poor Heravi M.R.* // Curr. Org. Chem. 2019. Vol. 23. P. 136. doi 10.2174/1385272823666190206142328
40. *Saif B., Wang C., Chuan D., Shuang S.* // J. Biomater. Nanobiotechnol. 2015. Vol. 6. P. 267. doi 10.4236/jbnb.2015.64025
41. *Liu F., Niu F., Peng N., Su Y., Yang Y.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 18128. doi 10.1039/c4ra15968c
42. *Massart R.* // IEEE Trans. Magn. 1981. Vol. 17. P. 1247. doi 10.1109/TMAG.1981.1061188
43. *Hasany S.F., Abdurahman N.H., Sunarti A.R., Jose R.* // Curr. Nanoscience. 2013. Vol. 9. P. 561. doi 10.2174/15734137113099990085
44. *Singh S.K., Savoy A.W.* // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 297. Article 112038. doi 10.1016/j.molliq.2019.11203843
45. *Li J., Yang S., Wu W., Jiang H.* // Eur. J. Org. Chem. 2018, P. 1284. doi 10.1002/ejoc.201701509
46. *Alonso D.A., Najera C., Pacheco M.C.* // Tetrahedron Lett. 2002. Vol. 43. P. 9365. doi 10.1016/S0040-4039(02)02335-3
47. *Urgaonkar S., Verkade J.G.* // J. Org. Chem. 2004. Vol. 69, P. 5752. doi 10.1021/jo049325e
48. *Rai R.K., Gupta K., Tyagi D., Mahata A., Behrens S., Yang X., Xu Q., Pathak B., Singh S.K.* // Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6. P. 5567. doi 10.1039/C6CY00037A
49. *Jung D.-Y., Park S.Y., Kim S.-H.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2022. Vol. 43. P. 110. doi 10.1002/bkcs.12432
50. *Zhu Y., Shen Z.* // Adv. Synth. Catal. 2017. Vol. 359. P. 3515. doi 10.1002/adsc.201700577
51. *Drefahl G., Ploetner G.* // Chem. Ber. 1960. Vol. 93. P. 990. doi 10.1002/cber.19600930435
52. *Lee G.M.; Lee S.W.* // Polyhedron. 2021. Vol. 202. Article no. 115229. doi 10.1016/j.poly.2021.115229
53. *Srinivas R., Laali K. K.* // Tetrahedron Lett. 2015. Vol. 56. P. 4807. doi 10.1016/j.tetlet.2015.06.067
54. *Yoshida F.* // J. Org. Chem. 1973. Vol. 38. P. 1045. doi 10.1021/jo00945a038
55. *Prokhorov A.M., Makosza M., Chupakhin O.N.* // Tetrahedron Lett. 2009. Vol. 50. P. 1444. doi 10.1016/j.tetlet.2009.01.070
56. *Chang S., Liu Y., Yin S.Z., Dong L.L., Wang J.F.* // New J. Chem. 2019. Vol. 43. P. 5357. doi 10.1039/C8NJ02964D
57. *Bohlmann F., Herbst P.* // Chem. Ber. 1962. Vol. 95. P. 2945. doi 10.1002/cber.19620951217
58. *Elhampour A., Nemati F.* // Org. Prep. Proc. Int. 2017. Vol. 49. P. 443. doi 10.1080/00304948.2017.1374101
59. *Bumagin N.A., Ponomaryov A.B., Beletskaya I.P.* // Synthesis. 1984. P. 728. doi 10.1055/s-1984-30947

## Magnetically Reusable Polymetallic Pd-Catalyst for Sonogashira Reaction in Ionic Liquid

N. A. Bumagin<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

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

Received October 28, 2022; revised December 7, 2022; accepted December 21, 2022

Based on magnetite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) hybrid materials Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> and Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub>@Pd were synthesized. Due to the synergistic effect, new magnetic polymetallic composites exhibit high catalytic activity in the Sonogashira reaction in an ionic liquid medium, which makes it possible to perform catalysis efficiently in the presence of 0.5 mol% of palladium. The new catalysts are easily removed from the reaction mixture using an external magnet and can be used up to 5–6 times without any visible loss of activity.

**Keywords:** palladium, magnetite, APTES, Pd–Fe–Co–Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Si–NH<sub>2</sub> composites, Sonogashira reaction, ionic liquid