

УДК 547.652.1

ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО СОЧЕТАНИЯ АРИЛГАЛОГЕНИДА С ДВУМЯ МОЛЕКУЛАМИ АРИЛАЦЕТИЛЕНА И АРИЛБОРНОЙ КИСЛОТОЙ В «БЕЗЛИГАНДНЫХ» КАТАЛИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2019 г. Е. В. Ярош, Е. В. Ларина, Н. А. Лагода, А. А. Курохтина, А. Ф. Шмидт*

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», химический факультет,
664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса 1
*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 13 декабря 2018 г.

После доработки 10 февраля 2019 г.

Принята к публикации 21 февраля 2019 г.

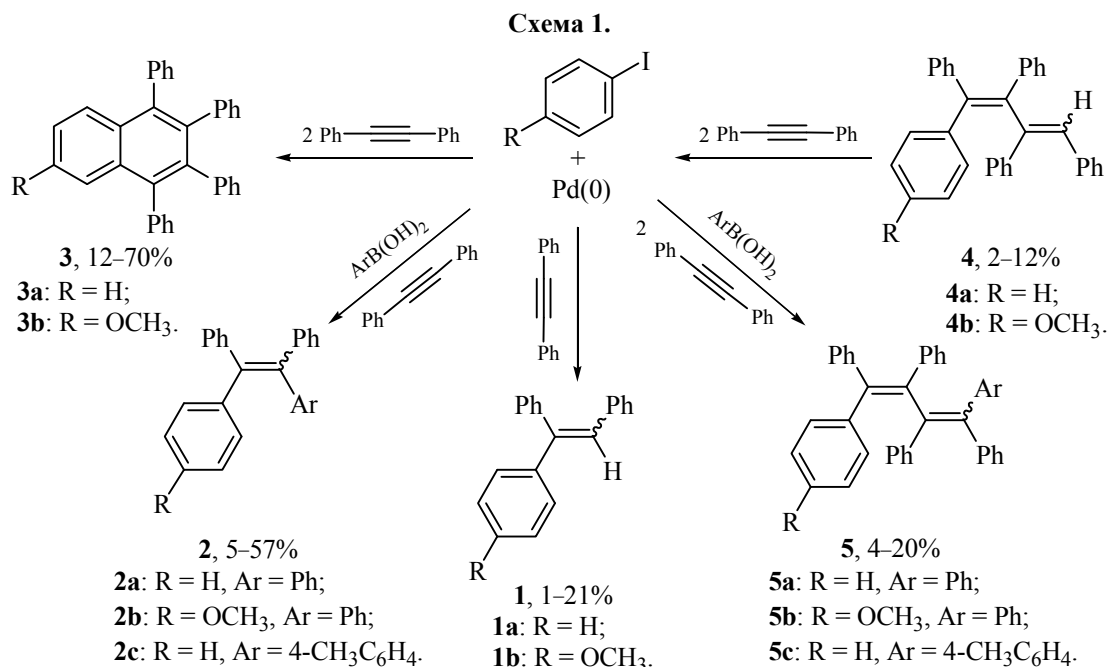
В работе описываются результаты трехкомпонентного сочетания в системе арилгалогенид–арилацетилен–арилборная кислота с использованием каталитической системы на основе палладия, не содержащей добавок органических лигандов. Показано, что в реакционной системе реализуются маршруты, включающие в том числе последовательное карбопалладирование двух молекул арилацетилена, в результате чего наблюдается образование ряда ненасыщенных полиароматических соединений. Показана принципиальная возможность управления селективностью реакции по продуктам, образующимся по различным маршрутам.

Ключевые слова: трехкомпонентное сочетание, полиароматические соединения, катализ, палладий, карбопалладирование.

DOI: 10.1134/S0514749219050161

Закономерным итогом многолетних исследований реакций традиционного двухкомпонентного кросс-сочетания арилгалогенидов с различными нуклеофилами [1] стал перенос обнаруженных при их протекании закономерностей на более сложные родственные процессы. Так, в 2003 г была впервые продемонстрирована возможность трехкомпонентного сочетания арилгалогенид–алкин–арилборная кислота, приводящего к тетразамещенным алкенам [2, 3]. Ранее нами в условиях «безлигандного» катализа двухкомпонентного сочетания арилгалогенида с арилацетиленом было показано [4], что в отсутствие добавок соединений Cu(I) («безмедный» вариант реакции Соногаширы [1]) происходит образование не традиционных продуктов реакции Соногаширы, а преимущественное карбопалладирование молекулы ацетиленового σ -арильными комплексами палладия, формирующимися из арилгалогенида и нольвалентного палладия. При этом была продемонстрирована возможность двух и даже трех последовательных

стадий карбопалладирования арилацетиленов: карбопалладирование молекулы арилацетиленового σ -арильного комплекса палладия с образованием соответствующего σ -алкенильного комплекса, способного к последующему карбопалладированию еще двух дополнительных молекул арилацетиленов. Данная последовательность стадий заканчивалась внутримолекулярной циклизацией, приводящей к образованию тетраарилбензолов и тераарилфульвенов. Полученные свидетельства карбопалладирования с участием более чем одной молекулы арилацетиленов позволяли предположить реализацию подобных маршрутов, включающих одну или несколько последовательных стадий карбопалладирования ацетиленов, и в присутствии дополнительного нуклеофила, т.е. в условиях трехкомпонентного сочетания. Дополнительный нуклеофил (органометаллический реагент [2], арилборная кислота [2, 5], алкен [6, 7], терминальный алкин [8, 9]) способен осуществлять «перехват» интермедиатов, растущих путем

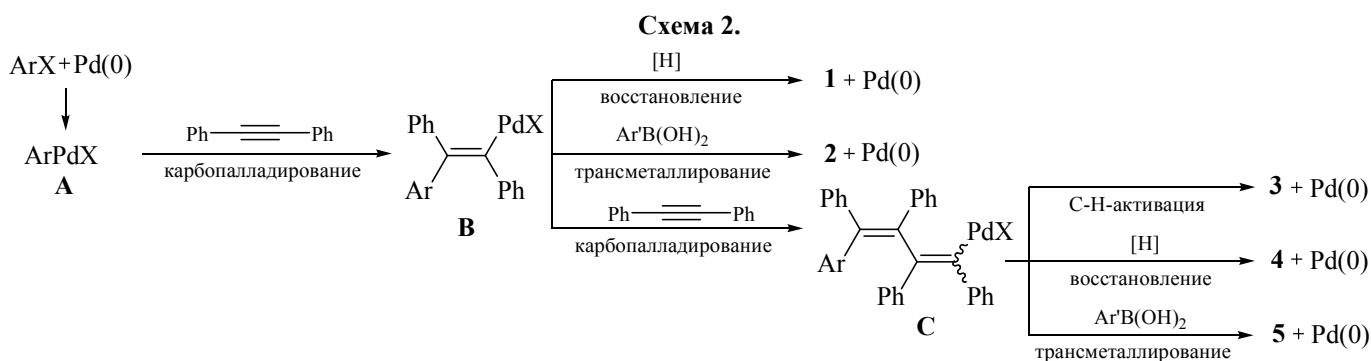


протекания последовательных стадий карбопалладирования, давая возможность получать линейные нециклические продукты, благодаря прерыванию последовательности стадий карбопалладирования с регенерацией исходной формы катализатора каталитического цикла [соединения Pd(0)].

Нами было обнаружено, что при использовании простейшей «безлигандной» каталитической системы на основе ацетата палладия и ацетата натрия в качестве основания (без использования фосфор- и азотсодержащих лигандов, схема 1) применение в качестве субстратов иодбензола, толана и фенилборной кислоты помимо продукта двухкомпонентного сочетания арилгалогенида и алкина [трифенилэтилен (**1**)] сопровождалось образованием продуктов трехмолекулярной сборки из двух компонентов [тетрафенилнафталин (**3**), пентафенилбутadiен (**4**)] и трех компонентов сочетания [тетрафенилэтилена (**2**)], а также и четырехмолекулярной сборки из всех трех компонентов [гексафенилбутadiен (**5**)].

Анализ масс-спектров продуктов, получаемых при варьировании природы заместителей в пара-положении бензольного кольца арилгалогенида и арилборной кислоты, однозначно указывал на вхождение одного арильного фрагмента молекулы арилгалогенида в состав всех продуктов **1–5**, а также вхождение одного арильного фрагмента арилборной кислоты в состав соединений **2** и **5**. Данные факты исключали протекание окисли-

тельного варианта реакции с участием только арилборной кислоты и ацетилена и однозначно указывали на протекание трехкомпонентного сочетания при образовании соединений **2** и **5**. Состав продуктов позволяет предположить маршруты их образования в условиях исследуемого трехкомпонентного сочетания (схема 2). Триарилэтилен (**1**) является продуктом восстановления σ -алкенильного комплекса палладия **B**, образующегося в результате карбопалладирования молекулы толана продуктом окислительного присоединения арилгалогенида к палладию типа ArPdX **A**. Тетраарилэтилен (**2**) образуется в результате реакции этого же σ -алкенильного комплекса **B** с молекулой арилборной кислоты (трансметаллирование аналогично маршруту реакции Сузуки-Мияуры). Образование же продуктов **3–5** обусловлено превращениями σ -алкенильного комплекса палладия **C**, образующегося путем последовательного карбопалладирования двух молекул толана. Формирование тетрафенилнафталина (**3**) происходит вследствие завершения каталитического цикла в результате внутримолекулярной C–H-активации в **C** с замыканием нового шестичленного кольца (аналогично реакциям так называемого прямого арилирования ароматических соединений [10]). Пентаарилбутadiен (**4**) является продуктом альтернативного завершения каталитического цикла путем восстановления σ -алкенильного комплекса палладия **C**, также сопровождающемся регенера-



цией исходного Pd(0), в то время как гексаарил-бутadiен (**5**) образуется в результате восстановления комплекса **C** третьим компонентом – арилборной кислотой – по маршруту реакции Сузуки-Мияуры.

Несмотря на то, что получаемые полиароматические ненасыщенные продукты сочетания с двумя молекулами алкина типа **3–5** представляют большой интерес в производстве современных оптоэлектронных и эмиссионных материалов [11], к настоящему моменту опубликовано ограниченное количество работ, в которых зафиксировано их образование в условиях реакций двух- и трехкомпонентного сочетания. Продукт **3** впервые был зафиксирован в каталитических по палладию условиях уже более 20 лет назад, однако, при использовании фосфинсодержащей каталитической системы [12]. В условиях наиболее привлекательного с практической точки зрения «безлигандного» катализа тетрафенилнафтанин (**3**) был получен лишь в качестве побочного продукта в трехкомпонентной системе арилгалогенид – алкин – алкен в присутствии ацетата серебра в качестве основания [13]. Образование тетраарилнафталинов в результате последовательного карбопалладирования двух молекул арилацетиленов в безлигандных условиях наблюдалось и для двухкомпонентного окислительного сочетания алкина с аренами, требующего добавок стехиометрических количеств окислителя и значительных времен реакции (до 36 часов) [14]. Единственным известным нам примером целенаправленного получения тетраарилнафталинов типа **3** по аналогичному описываемому в данной работе маршруту в «безлигандных» условиях является [15], при этом реакция проводилась в условиях применения специфического растворителя – полиэтиленгликоля. Образование продуктов типа **5** в «безлигандных»

условиях путем карбопалладирования двух молекул арилацетиленов наблюдалось в двухкомпонентном окислительном сочетании арил-ацетилен – арилборная кислота [16], и соответственно требовало присутствия эквимольных количеств окислителя (применяли соли серебра) вследствие необходимости регенерации комплексов Pd(II), взаимодействующих с арилборной кислотой в стадии образования σ -арильного комплекса палладия. Образование продуктов типа **4**, насколько нам известно, в каталитических условиях на сегодняшний день вообще не описано.

Проведение серии предварительных экспериментов показало, что величинами выходов продуктов превращения двух молекул ацетиленов **3–5** в реакции трехкомпонентного сочетания можно управлять в широких пределах (схема 1). Например, повышение температуры от 80 до 140°C, позволяло достаточно селективно получать продукт **3** с выходом до 70%. Использование добавок восстановителя (формиата натрия) ожидало приводило к существенному увеличению выхода продукта восстановления **4**, в то время как применение смеси ДМФА–вода в качестве растворителя способствовало увеличению селективности по продукту **5** (до 20%). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования трехкомпонентного сочетания, катализируемого простыми «безлигандными» каталитическими системами, в доступном органическом растворителе для получения продуктов последовательного карбопалладирования двух молекул арилацетиленов с получением различных типов ненасыщенных полиароматических продуктов. Предварительные результаты свидетельствуют о возможности управления селективностью процесса с целью оптимизации выходов тех или иных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГХ-МС анализ проводили на приборе Shimadzu QP 2010 Ultra (колонка GsBP-5MS (0.25 мкм×0.25 мм×30 м), газ-носитель гелий, методика программируемого нагрева от 100 до 250°C, режим сканирования всех целочисленных значений m/z в диапазоне от 15 до 900 со скоростью 5000 а.е.м/сек). Полученные масс-спектры сравнивались с библиотечными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05) и аутентичными образцами (Aldrich).

Реакция трехкомпонентного сочетания в системе арилгалогенид–толан–арилборная кислота. Реакцию проводили в термостатируемом при 80–140°C реакторе, снабженном резиновой мембраной и магнитной мешалкой (скорость перемешивания 477.5 об/мин), смешивая в 5 мл ДМФА или смеси ДМФА–вода (4:1) арилиодид, толан и арилборную кислоту (5 ммоль каждого), PdCl₂ (0.0016–0.08 ммоль), NaOAc (6.5 ммоль) в качестве основания и нафталин (1 ммоль) в качестве внутреннего стандарта. В случае использования добавки формиата натрия его количество составляло 0.975 ммоль; в случае использования добавки кислорода его количество составляло 0.8 ммоль. Периодически отбираемые из реактора пробы анализировали на хромато-масс-спектрометре; значения выходов продуктов определяли с использованием метода внутреннего стандарта с использованием калибровки по аутентичным образцам.

1,1,2-Трифенилэтен (1a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 256 (100.0) [M]⁺, 255 (24.2), 179 (30.4), 178 (38.4), 77 (7.8).

1-(4-Метоксифенил)-1,2-дифенилэтен (1b). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 286 (100.0) [M]⁺, 285 (10.2), 255 (10.3), 178 (10.88), 165 (16.8), 77 (4.1).

1,1,2,2-Тетрафенилэтен (2a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 332 (100.0) [M]⁺, 255 (15.4), 254 (14.5), 253 (23.9), 252 (14.5).

2-(4-Метоксифенил)-1,1,2-трифенилэтен (2b). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 362 (100.0) [M]⁺, 253 (12.9), 241 (10.4), 239 (8.9).

2-(*n*-Толил)-1,1,2-трифенилэтен (2c). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 346 (100.0) [M]⁺, 269 (8.8), 255 (11.1), 254 (16.1), 253 (29.6), 252 (20.0).

1,2,3,4-Тетрафенилнафталин (3a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 432 (100.0) [M]⁺, 355 (14.6), 354 (8.7), 339 (10.4), 177 (10.0).

6-Метокси-1,2,3,4-тетрафенилнафталин (3b). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 462 (100.0) [M]⁺, 352 (5.4), 339 (7.3), 194 (7.4), 352 (8.5), 168 (5.8).

1,1,2,3,4-Пентафенилбутadiен-1,3 (4a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 434 (45.2) [M]⁺, 279 (16.0), 267 (54.3), 265 (17.8), 167 (100.0), 77 (5.8).

1-(4-Метоксифенил)-1,2,3,4-тетрафенилбутadiен-1,3 (4b). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 464 (3.5) [M]⁺, 462 (33.0), 375 (17.6), 197 (20.7), 105 (100.0), 77 (26.7).

1,1,2,3,4,4-Гексафенилбутadiен-1,3 (5a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 510 (100.0) [M]⁺, 433 (11.5), 355 (22.4), 343 (54.3), 265 (29.6), 177 (32.4), 167 (56.4), 165 (30.1), 77 (3.4).

4-(4-Метоксифенил)-1,1,2,3,4-пентафенилбутadiен-1,3 (5b). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 540 (100.0) [M]⁺, 463 (22.2), 373 (22.7), 231 (18.2), 197 (58.1), 165 (19.4).

4-(*n*-Толил)-1,1,2,3,4-пентафенилбутadiен-1,3 (5c). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 524 (100.0) [M]⁺, 357 (27.8), 355(20.0), 265 (16.3), 181 (48.6), 167 (15.2), 165 (20.3).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (№ 4.9489.2017/8.9) и гранта РФФИ № 18-33-00362 мол_а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gildner P.G., Colacot T.J. *Organometallics*. **2015**, *34*, 5497. doi 10.1021/acs.organomet.5b00567
2. Zhou C., Emrich D.E., Larock R.C. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1579. doi 10.1021/ol034435d
3. Zhou C., Larock R.C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3765. doi 10.1021/jo048265+
4. Ларина Е.В., Курохтина А.А., Ярош Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф. *ЖорХ*. **2016**, *52*, 1367. [Larina E.V., Kurokhtina A.A., Yarosh E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1356.] doi 10.1134/S1070428016090190
5. Horiguchi H., Tsurugi H., Satoh T., Miura M. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 509. doi 10.1002/adsc.200700533

6. Wen Y., Huang L., Jiang H. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5418. doi 10.1021/jo300662x
7. Shibata K., Satoh T., Miura M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1781. doi 10.1021/ol0503743
8. Pal M., Parasuraman K., Subramanian V., Dakarapu R., Yeleswarapu K.R. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2305. doi 10.1016/j.tetlet.2004.01.113
9. Shi M., Liu L.-P., Tang J. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3085. doi 10.1021/ol051101a
10. Campeau L.-C., Parisien M., Jean A., Fagnou K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 581. doi 10.1021/ja055819x
11. Turker L., Tapan A., Gumus S. *Polycycl. Aromat. Compd.* **2009**, *29*, 123. doi 10.1080/10406630902956260
12. Wu G., Rheingold A.L., Geib S.J., Heck R.F. *Organometallics.* **1987**, *6*, 1941. doi 10.1021/om00152a019
13. Horiguchi H., Hirano K., Satoh T., Miura M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1431. doi 10.1002/adsc.200900096
14. Wu Y.-T., Huang K.-H., Shin C.-C., Wu T.-C. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6697. doi 10.1002/chem.200800538
15. Bej A., Chakraborty A., Sarkar A. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15812. doi 10.1039/C3RA41924J
16. Satoh T., Ogino S., Miura M., Nomura M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5063. doi 10.1002/anie.200460409

Polyaromatic Products of Three-component Coupling of Aryl Halide with Two Molecules of Aryl Acetylene and Arylboronic Acid under ‘Ligandless’ Catalytic Conditions

E. V. Yarosh, E. V. Larina, N. A. Lagoda, A. A. Kurokhtina, and A. F. Schmidt*

Irkutsk State University, Chemical Department, 664003, Russia, Irkutsk, ul. K. Marksa 1
*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Received December 13, 2018; revised February 10, 2019; accepted February 21, 2019

The results of three-component coupling of aryl halide–aryl acetylene–arylboronic acid using Pd catalytic system that does not contain additives of organic ligand have been presented. It has been demonstrated that the pathways realize in the system including consecutive carbopalladations of two aryl acetylene molecules resulting in the formation of the set of unsaturated polyaromatic compounds. The possibility to control the selectivity on the products formed by different pathways has been demonstrated.

Keywords: three-component coupling, polyaromatic compounds, catalysis, palladium, carbopalladation