

**СӘТБАЕВ**  
**УНИВЕРСИТЕТІ**



**Қ.И.СӘТБАЕВ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ  
ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ**

**ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР  
ИНСТИТУТЫ**

**ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОХИМИЯЛЫҚ ИНЖЕНЕРИЯ  
КАФЕДРАСЫ**

**АМАНБАЕВА ГУЛЖАНАР НУРЛАНОВНА**

**«С-С КӨЛДЕНЕҢ БАЙЛАНЫСҚАН РЕАКЦИЯЛАРҒА АРНАЛҒАН  
ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ»**

**ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС**

**5В072100– «ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ  
ТЕХНОЛОГИЯСЫ» мамандығы**

**АЛМАТЫ 2020**

СӘТБАЕВ  
УНИВЕРСИТЕТІ



Қ.И.СӘТБАЕВ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ  
ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ

«ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ  
ТЕХНОЛОГИЯЛАР» ИНСТИТУТЫ

«ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОХИМИЯЛЫҚ  
ИНЖЕНЕРИЯ» КАФЕДРАСЫ

«Қорғауға жіберілді»

ХжБИ кафедра меңгерушісі

Д.х.н., проф.

\_\_\_\_\_ Елігбаева Г.Ж.

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 ж.

Дипломдық жұмыс

Тақырыбы: «С-С КӨЛДЕНЕҢ БАЙЛАНЫСҚАН РЕАКЦИЯЛАРҒА  
АРНАЛҒАН ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН  
ЗЕРТТЕУ»

5B072100 – «Органикалық заттардың химиялық инженериясы»  
мамандығы

Орындаған түлек

Ғылыми зерттеуші

Аманбаева Г.Н.

Доктор PhD, сеньор-лектор.  
Рафикова Х.С.

Алматы 2020

## **ABSTRACT**

The thesis consists of 29 pages, 10 figures, 4 tables and 1 diagram, 17 references were used.

Keywords: Suzuki-Miyaura reaction, C-C cross-combinations, palladium catalysts, dimethylformamide, p-acetobrombenzene men phenylboronic acid.

Targets: the possibility of obtaining stable, selective and active palladium catalysts for the Suzuki-Miyaura cross-combination reaction.

Tasks of the work: synthesis of an ionic liquid, synthesis of a palladium catalyst, analysis of the Suzuki reaction with the resulting catalyst, obtaining a non-residual, effective method for this reaction.

Methods and apparatus: infrared spectrometer (KBr), gas chromatographic and elemental analyses.

Results and practical use: the use of water in the form of a solution and the reaction in an atmosphere with a good reaction yield, the use of the resulting products for medical purposes.

## РЕФЕРАТ

Дипломная работа состоит из 29 страниц, 10 рисунков, 4 таблиц и 1 диаграммы, использовалось 17 литературы.

Ключевые слова: реакция Сузуки-Мияура, С-С кросс-сочетания, палладиевые катализаторы, диметилформамид, р-ацетобромбензол мен фенилбороновая кислота.

Цель работы: возможность получения стабильных, селективных и активных палладиевых катализаторов для реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры.

Задачи работы: синтез ионной жидкости, синтез палладиевого катализатора, анализ реакции Сузуки с полученным катализатором, получение без остаточного, эффективного метода данной реакции.

Методы и аппаратура: инфракрасный спектрометр (KBr), газ хроматографические и элементные анализы.

Результаты и практическое использование: использование обычной воды, в виде раствора и проведение реакции в атмосфере с хорошим выходом реакции, применение полученных продуктов в медицинских целях.

## РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыс 29 беттен, 10 суреттен, 4 кестеден және 1 диаграммадан тұрады, 17 әдебиет қолданылды.

Негізгі сөздер: Сузуки-Мияура реакциясы, с-с кросс-комбинациясы, Палладий катализаторлары, диметилформамид, р-ацетобромбензол мен фенилборон қышқылы.

Жұмыстың мақсаты: Сузуки-Мияураның кросс-үйлесімі реакциясы үшін тұрақты, селективті және белсенді Палладий катализаторларын алу мүмкіндігі.

Жұмыс міндеттері: ионды сұйықтықты синтездеу, Палладий катализаторын синтездеу, алынған катализатормен Сузуки реакциясын анализдеу, осы реакцияның қалдықсыз, тиімді әдісін алу.

Әдістер мен аппаратура: инфрақызылспектрометр (KBr), газ хроматограф және элементтік анализдер.

Нәтижелер және практикалық пайдалану: қалыпты суды ерітінді түрінде пайдаланып және ауа астында реакция жүргізіп, жоғары шығымды нәтиже алу, алынған өнімдерді медициналық мақсатта қолдану.

## МАЗМҰНЫ

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Кіріспе                                                                                                      | 6  |
| 1 Әдеби шолу                                                                                                 | 7  |
| 1.1 Айқас байланысы бар реакциялар                                                                           | 7  |
| 1.1.1 Мизороки-Хек байланыстары                                                                              | 8  |
| 1.1.2 Сузуки-Мияура байланыстары                                                                             | 9  |
| 1.1.3 Соногашира байланыстары                                                                                | 11 |
| 1.1.4 Хияма және Негиши комплекстері                                                                         | 12 |
| 1.2 С-С кросс ілінісу реакцияларының механикалық аспектітері                                                 | 12 |
| 1.3 Синтетикалық процедуралар                                                                                | 14 |
| 1.4 Ионды сұйықтықтар                                                                                        | 19 |
| 2 Тәжірибелік бөлім                                                                                          | 21 |
| 2.1 Материалдар мен әдістер                                                                                  | 21 |
| 2.2 Фенил негізіндегі фосфинитті лигандтарды синтездеу                                                       | 21 |
| 2.3 Палладий катализаторының синтезі                                                                         | 22 |
| 2.4 Сузуки-Мияура қиылысу реакциялары үшін жалпы процедура                                                   | 22 |
| 3 Нәтижелерді өңдеу мен талдау                                                                               | 24 |
| 3.1 Лиганд және оның металлкомплексінің синтезі, анықтамасы                                                  | 24 |
| 3.2 Сузуки-Мияура байланысы реакцияларында ионды сұйықтықтар негізіндегі Палладий катализаторларының синтезі | 25 |
| Қорытынды                                                                                                    | 28 |
| Қолданылған әдебиеттер                                                                                       | 29 |

## КІРІСПЕ

Қазіргі кезде С-С кросс комбинацияны палладий арқылы катализдеу органикалық синтездің маңызды әдістері болып табылады. Бұл синтездің бір сатысында, аралық өнімнің түзілуінсіз, өнім шығымы жоғары және сұрыпталған әртүрлі арилдық туындылар алуға болады. Мысалы, Хек реакциясында әртүрлі ауысқан олефиндерді, олардың арильдік туындыларына айналдырады. Хияма, Кумада, Сузуки және Стилл әдістері симметриялы емес бифенилдердің пайда болуына әкеледі, ал Соногашира қосылыстары диарилалкин қосылыстарын туындатады. Бұл реакциялардың барлығы атмосферада жүреді. Сонымен қатар бұл реакциялар карбонильдік туындылар беретін, карбонил қосылыстары ретінде қарастырылады. С-С қосылыстарының өнімдері, яғни биарилдер, арилденген олефиндер, алкиндер және олардың карбонильді туындылары агрохимикаттарда, табиғи өнімдерде, полимерлерде және фармацевтикалық препараттарда кездесетін құрылымдық фрагменттермен сәйкес келеді. Бұл өнімдердің нарығы синтетикалық әдіснаманы жетілдіруді, яғни, неғұрлым тиімді каталитикалық жүйелерді әзірлеуді ынталандырады. С-С айқас комбинациясында кең зерттелген реакциясы: арилгалогенидтерді субстрат ретінде қолдану, нәтижесінде арильдік орынбасушыны соңғы өнім алу үшін береді. Бұл реакция кезінде пайда болған НХ сияқты қалдық материалдар проблемасына әкеледі. Сондықтан, С - Н байланыстарын белсенділігін арттыруға және арильдік қосылыстарды алу кезіндегі ароматтық көмірсутектерді субстрат ретінде пайдалануға деген қызығушылық жылдан жылға артауда.

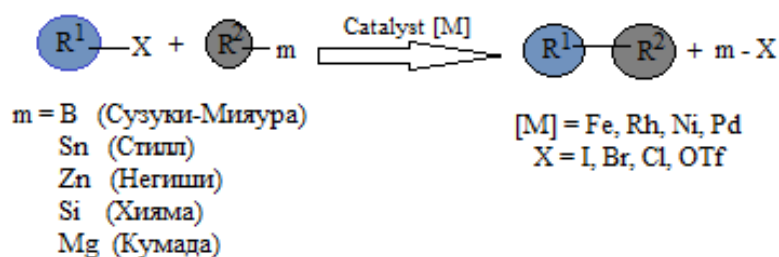
Палладий өзінің жоғары белсенділігінің арқасында, кросс байланыс реакцияларындағы пайдаланылатын металлдардың ішінде, танымал металл болып табылады. Палладий металын өте аз көлемде немесе «гомеопатиялық» көлемде, сонымен қатар, ТОН мәнінен 106 мәніне дейін жеткізуге болады. Палладий катализаторларының саны, С-С кросс байланыстарда фосфорлы лигандтарды қолдануды азайту мақсатында өте күшті тенденциямен артады. “Лигандсыз жүйе” терминің әдебиетте әдетте фосфор қосылыстары қатысынсыз өтетін жүйелерді түсіндіру үшін қолданады. Бұның негізгі себептері фосфордың экологияға тигізетін әсері, уыттылығы және ауа және ылғал бар жердегі фосфиндердің потенциалдық тұрақсыздығы (нәтижесінде зиян қоспа түзеді) болып табылады. Оған қарамастан, Pd – Р байланысы салыстырмалы түрде берік және С-С кросс реакцияларының қатаң шарттарында да өте тұрақты. Сондықтан, палладийдің каталитикалық жүйесінде фосфор лигандтары бар кезінде, Pd (0) және Pd (II) комплекстерін эффективті түрде тұрақтандырудың арқасында реакцияның гомогендік жолы қолайлы болып табылады.

Лигандсыз каталитикалық жүйелер, құрамында фосфин бар жүйелерден қарағанда тұрақтылығы төмен болып келеді, Pd (II) до Pd (0) тотықсызданып, каталитикалық жүйенің аяқталуын күту кезінде NP Pd немесе қара түсті Pd түзілуіне әкелуі мүмкін.

## 1 Әдеби шолу

### 1.1 Айқас байланысы бар реакциялар

Айқас іліну реакциялары каталитикалық реакциялардың азаюының, яғни көміртек-көміртек байланысын түзуде маңызды рөл атқарады [1]. Бұл процесстер, N органикалық электрофил,  $R^1 - X$  және металлоорганикалық нуклеофил,  $R^2-m$  (катализатор қатысында) арасында с-с байланыстарынан түзілуден тұрады (Сурет 1.1).



Сурет 1.1 - С-С айқас байланысы бар реакцияларының жалпы сызба-нұсқасы

Бұл процесттерде ең жиі қолданылатын катализаторлар болып 8-10 тобының өтпелі металдары болып табылады., әсіресе палладий комплекстері жиі қолданылады. Сонымен қатар, кене комплексі негізінде жасалған катализаторлар кең қолданысқа ие. Бұл процессті жүзеге асыратын реакциялар, бұл Мизороки-Хек, Сузуки-Мияура, Соногашира, Стилл және Хияма. Осыладың ішінде ең бірінші дүниеге шыққан Мизороки-Хек реакциясы болып табылады., палладий-пинцет комплексті катализаторын қолданып Мильштейн әріптестерімен бірге айқас байланыстыру реакциясын жүзеге асырып, әлемге жариялаған. Осыдан бастап бұл реакциялар өзінің бастауын алады. Хек типті реакциялар және Соногашира қосылыстарына басылымдардың ең көп саны арналды [2]. Соногашира, Негиши, Стилл және Хияма қосылстары жайлы жарияланған бірнеше басылымдар жақында шығарылды. Айқас байланыстыру реакциялары каталитикалық циклмен өтеді, яғни 3 негізгі сатыдан тұрады: тотығу арқылы қосылу, трансметаллизация және тотықсызданып жойылу. Бүгінгі күнде зерттеу барысында, кене комплексі қатаң жағдайларда ыдырайтыны, ал каталитикалық активтілік  $\text{Pd}(0)$  өнімдерінің ыдырауынан туындайды деген шешімге келді. Дегенмен, өте көп зерттеулердің нәтижесінде палладий кене комплекстері ілінісу реакцияларына тура катализатор бола алатынына көз жеткізерлік дәлелдер келтірілген [3]. Бұл зерттеулерден механизмдегі атомның  $\text{Pd}(0)$  дейінгі тотығу-тотықсыздану процесі ең жиі сұрақ туындататын мәселелердің бірі болып табылады, бұның нәтижесінде палладий-көміртек байланысының үзілуіне әкеледі, яғни комплекстің ыдырауын туындатады. Басқа жағынан ұарайтын болсақ,  $\text{Pd}(\text{IV})$  дейін тотығу – комплекстің ыдырауына әкелетін, термодинамикалық қолайсыз процесс болып табылады. Айқас байланысу реакциялары кең қолданысқа ие болғанымен,



олардың қолданылуы тек сынау және қателердің әдісіне сүйенеді. Себебі, тек қана тәжірибебелік әдістер арқылы механистикалық мәндерді алу ыңғайсыз болып келеді.

### 1.1.1 Мизороки-Хек байланыстары

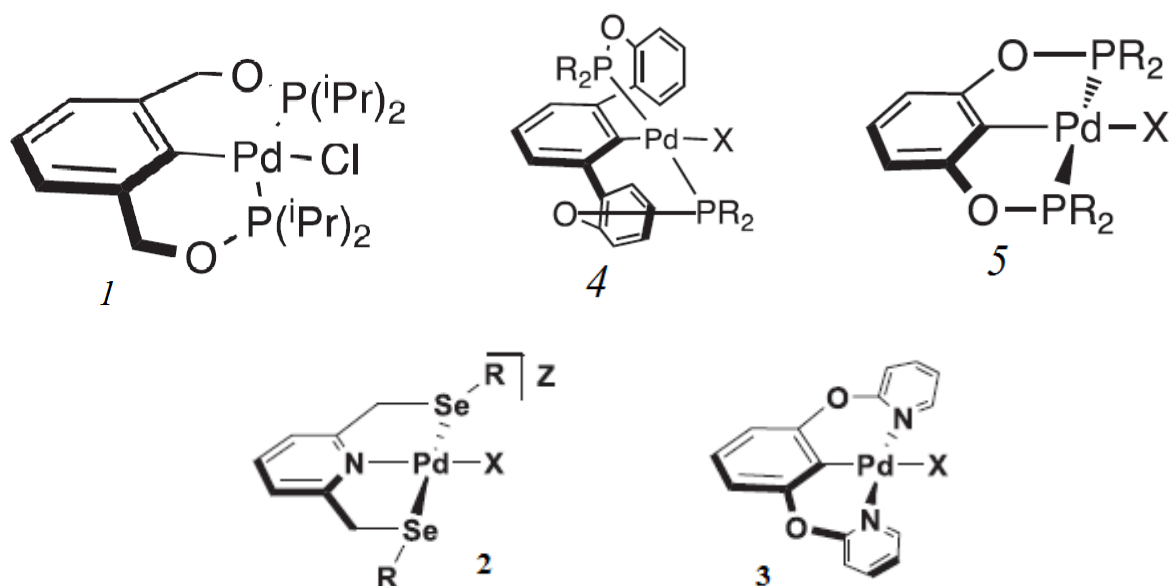
Хек қосып алу реакциялары, палладий катализаторларына негізделген, маңызды трансформация болып табылады. Бірнеше каталитикалық жүйелердің арқасында, с-с байланысының түзілуінің қолданысын кеңейтуге көп көңіл бөлінді. Хек қарапайым қосылысы йодид, бромид немесе хлорид R-X туындылары және α-олефинге негізделген. C-C байланысының ең тиімді түзілуі – олефин электр өткізгіш қасиетке ие болған кезі болып есептеледі [4]. Хек реакциясы артық мөлшерде қосалқы лигандтың қатысында Pd(II) немесе Pd(O) туындыларымен өте жиі катализденеді. Өкінішке орай, реакцияның аралық өнімдері, каталитикалық реакция барысында оттегіге сезімтал және термиялық тұрақсыз болып келеді. Осылайша, тұрақты, сенімді және тиімді катализаторлар табу мақсатымен, Мильштейн және басқа ғалымдар Хек реакциялары үшін палладий кене комплекстерін (Pd-PCP) тәжірибебеден өткізді. Себебі, ол қосылыстар тозбайтын йодобензол мен метилакрилат катализаторларында 500000 айналымға ие активті катализатор болып табылды. Кене комплекстерімен катализделетін реакциялар, кене комплексінің жоғары тонға жеткізудің және қатаң жағдайларға жоғары тұрақтылығының арқасында, жақсы ынталандырылды.

Кесте 1.1 - Хек-Мизороки байланыстары 1 комплексімен катализденеді

| Кіріс | [Pd] (% моль) | Арил-галогенид | Олефин R <sup>2</sup> | Реакция жағдайлары                           | Шығым (%) | ӨМШ   |
|-------|---------------|----------------|-----------------------|----------------------------------------------|-----------|-------|
| 1     | 5 (0.01)      |                | Ph                    | N <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NMP, 180 °C | 94        | 9400  |
| 2     | 5 (0.006)     |                | n - бутилметакрилат   | N <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NMP, 180 °C | 100       | 16667 |
| 3     | 5 (0.01)      |                | n - бутилметакрилат   | N <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NMP, 180 °C | 99        | 16667 |

2007 жылы Моралес-Моралес, Дженсен және олардың әріптестері алты бірдей ПХФ-пинцет бис (фосфинит) алғашқы үлгісін синтездеді, ол бұрын Мильштейн мен Моралес-Моралес хабарлаған, тіпті дезактивирленген және стерильді қиын арилхлоридтерді айналымның жоғары сандарымен қосу үшін дезактивирленген және қиын жолмен стерильденген арилхлоридтерді біріктіру үшін де тиімді болды (кесте 1.1). 1-кешенде пайда болатын жоғары белсенділік кенелік иінтіректер ұзындығы мен палладациклдің өлшемі тұрғысынан рационалды болды, бұл Р-М-Р шағу бұрышының ұлғаюын тудыруы мүмкін

және, демек, неғұрлым икемді жүйені қамтамасыз етуі мүмкін. 2009 жылы Sing және қалған авторлар PD-SeNSe кешенінің синтезі мен каталитикалық белсенділігі туралы бромбензол мен йодобензол туындысын стиролмен/N-бутилакрилатпен байланыстыру реакцияларында, тиісінше 6500 және 95000 айналым сандарында хабарланады [4]. Тағы бір тамаша мысал Анем және т.б. ұсынылған, ол алты балқытылған металлоцикл-PD-NCN типті комплексті синтездеді. 5-кешен (сурет 1.2) йодобензол мен бромбензол метилакрилаты бар 8,4 108-ге дейінгі айналым сандарымен қосылыс реакцияларындағы өте жоғары айналым санын көрсетті. Ақырында, PD-NCP комплексі екі жағдайда да жоғары белсенділік танытатын және катализатордың өнімділігінің еріткіштен жоғары тәуелділігін көрсететін еріткіш ретінде ДМФ және суды пайдалана отырып Хек реакцияларында зерттелді

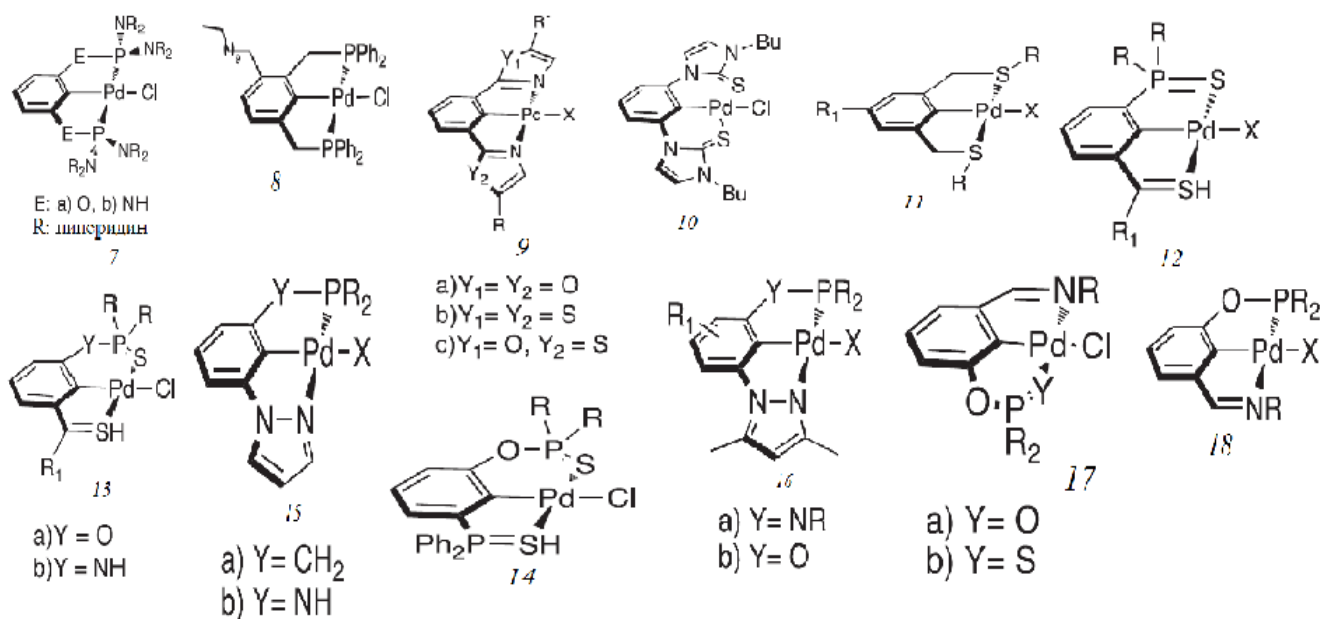


Сурет 1.2 - Мизороки-Хек қосылысының реакцияларында сыналған Палладий кене комплексінің жақсы мысалдары

### 1.1.2 Сузуки-Мияура байланыстары

Сузуки-Мияура реакциясы биарилдер мен ауыстырылған хош иісті фрагменттерді құрудың ең әмбебап синтетикалық және табысты әдістерінің бірі болып табылады. Бұл реакция негіздің қатысуымен органикалық галогенид (немесе трифлат)  $R^1-X$  және бор қышқылы  $R^2-B(OH)_2$  арасында өтеді. Осы реакцияның катализаторлары ретінде органопалладий қосылыстары да сәтті қолданылды, демек, Pd(II) кешендері-пинцет. Кейбір репрезентативті мысалдар Арил негізіндегі PSP қамтиды(4, 5, 7, 8), NCN (9), SCS (10, 11, 12, 13, 14), гибриді DCD' (15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22), сондай-ақ Сузуки-Мияура байланысы реакцияларында табысты пайдаланылған пиридин негізіндегі DND'(23, 24) типті кенелердің кешендері [3]. Кейбір каталитикалық нәтижелер

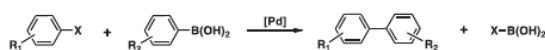
осы Pd кене комплекстері көмегімен алынған (1.2-кестеде және 1.3-суреттерде келтірілген).



Сурет 1.3 - Кейбір комплекстер

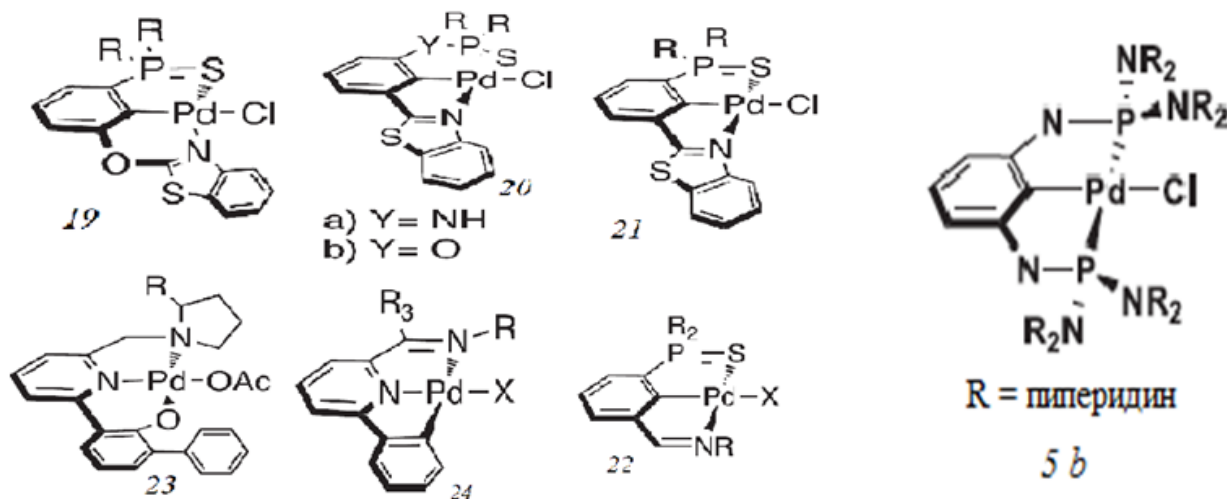
Олардың ішінде ПХФ (5b) кешенінің белсенділігі осы реакция үшін ұсынылған ең үздік кене кешендеріне жатқыза отырып, өте әсерлі болды. Арилбромидтер сияқты, сондай-ақ неғұрлым күрделі хлоридтер катализатордың төмен жүктемесі кезінде қысқа мерзімде байланысты өнімдерге түрлендірілуі мүмкін (1.2-кесте, 2 және 3-позициялар). Бұл реакция сынаптың құлауына теріс тестпен сипатталды және 5b кешені реакция өткен соң толығымен қалпына келтірілуі мүмкін, бұл кенелердің қосылысы шынайы катализатор болып табылатынын дәлелдеген. Авторлардың пікірінше, бұл нәтижелер Pd(0)/нанобөлшектің түрлері Белсенді катализатор бола алмайтынын көрсетеді, бұл айқаспалы ілініс реакциясы Pd(II)/Pd(IV) каталитикалық циклы арқылы жүреді деген қорытындыға әкелді.

Кесте 1.2 - 5b комплексімен катализацияланған, Сузуки-Мияура қосылысы



| Кіріс | [Pd] (моль%) | Арил-галогенид | Арилбор қышқылы | Реакция жағдайлары                                                       | ШЫҒЫМ (%) |
|-------|--------------|----------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1     | 6 (0.01)     |                |                 | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , толуол, 130 °C, 24 сағ                  | 58        |
| 2     | 11b (0.001)  |                |                 | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , толуол, 100 °C, 5 мин                   | 95        |
| 3     | 11b (0.1)    |                |                 | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , толуол, 100 °C, 1.5 сағ                 | 99        |
| 4     | 27a (0.0001) |                |                 | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , диоксан, 100 °C, 16 сағ                 | 79        |
| 5     | 34a (0.01)   |                |                 | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Bu <sub>4</sub> NBr, DMF, 120 °C, 5 сағ | 100       |
| 6     | 48b (0.1)    |                |                 | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, 50 °C, 2 сағ          | 80        |
| 7     | 52b (0.01)   |                |                 | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Bu <sub>4</sub> NBr, DMF, 120 °C, 5 сағ | 100       |
| 8     | 57 (0.01)    |                |                 | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , DMF, 120 °C, 5 сағ                      | 100       |
| 9     | 69 (0.01)    |                |                 | CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , диоксан, 100 °C, 4 сағ                 | 100       |

PCN гибриді кешені жоғары белсенділік танытатын өте тиімді катализатор болды, бұл өте маңызды, реакция жағдайлары мен суды еріткіш ретінде пайдаланатын (2-кесте, 6-жазба). SCN (21) гибриді кешені арилбромидтермен (2-кесте, 8-жазба) және арилхлоридтермен (49%) жақсы каталитикалық белсенділікті көрсетті. Ең әмбебап кенелік катализаторлар PD-PCN (15) және Pd-ONN (23) гибриді кешендер болып табылады. Pd-PCN



Сурет 1.4 – Комплекстер

(15) кешені сондай-ақ Sonogashira және Hiyama қосылыстарын катализациялайды, ал Pd-ONN (23) кешені гидрирлеу және гидросилирлеу процестерінде белсендірілген.

### 1.1.3 Соногашира байланыстары

Соногашир қосылысы арилалкиндер мен конъюгирленген эниндерді алудың кеңінен қолданылатын әдісі болып табылады. Арильді немесе алкенилгалогенидтермен терминалдық Алкиндер реакциясының жалпы мағынасы әдетте  $Pd(0)/Cu(I)$  каталитикалық жүйесін және кем дегенде негіздің стехиометриялық санын қамтиды. Әдетте,  $Cu(I)$  тұзының болуы Мыстың реакциядағы ацетилидті формаларын құру және кейіннен Pd-да осы топтың трансметалдануы арқылы алкинильді топтың Pd катализаторларына тасымалдануына ықпал етеді деп есептеледі. Оның синтетикалық маңыздылығына байланысты палладий кенелік комплекстерді пайдалана отырып, осы процесті жақсарту бойынша бірнеше зерттеулер туралы хабарланды; репрезентативтік мысалдарға PCP (7), SCS (10), NCN (25) және NCP (26) кіреді. Мысалы, француздар мен олардың әріптестері 5b сияқты аминофосфин негізіндегі кешендерді Соногашира қосылыстарындағы өте тиімді катализаторлар ретінде пайдаланған. Реакция  $2 \times 10^6$  TON бар мыс со-катализаторы болмаған кезде сандық шығуларда өтеді. Жақында Ван және т. б. хабарланғандай, кене катализатор 18 имин негізінде жарамды орындау үшін Соногашира байланыстары қолданылады. Мұнда каталитикалық белсенділік

кенелердегі орынбасардың донорлық сипатына байланысты, бұл ретте ең үлкен белсенділік  $Z = \text{NO}_2$  кезінде байқалады. 10 және 26 комплекстер Соногашир реакцияларында, сондай-ақ Сузуки - Мияура және Мизороки-Хек қосылыстарында өздерін белсенді катализаторлармен көрсетті. 26-комплекс йодобензолды фенилацетиленмен қосқан кезде, мыс болмаған кезде, жұмсақ жағдайларда ( $50^\circ \text{C}$ , 24 сағат) еріткіш ретінде суды пайдалана отырып, тиісті өнімнің 97% шығуын қамтамасыз ете отырып, активтенгені анықталды. Сонымен қатар, 26 кешені Хияма реакцияларындағы жақсы катализатор болып табылатыны дәлелденді[4].

#### **1.1.4 Хияма және Негиши комплекстері**

Сузуки-Мияура, Мизороки-Хек және Соногашира қосындыларына қосымша Pd кене кешендері, сондай-ақ, Хияма және Негиши реакциялары сияқты органикалық химияның айқаспалы байланысуының басқа да тиісті реакцияларында тиімді катализаторлар ретінде табысты пайдаланылады. Мәселен, 2008 жылы Арриортуажәне басқаларының ішінен бірінші Хияма баяндады.

Асимметриялық PD-NCP (26) кене комплексін катализатор ретінде пайдаланумен байланыстыру реакциясы болып табылады. Тиісті силан мен бромбензолды қосу реакциясын NaOH қатысуымен активатор ретінде суда өткізді, бұл тиісті қосылыс өнімінің жақсы шығуын қамтамасыз етті.

Екінші жағынан, Лей мен оның әріптестері Негиши Арил-йодидтерді Pd-SNS (3) катализацияланған кенелік кешенімен алкил-мырыш туындыларымен байланыстыру туралы хабарлады. Бұл реакция тиісті галогенденген өніммен қатар жоғары селективтілігі бар байланыс өнімін алуды қамтамасыз ететін жұмсақ жағдайларда жүргізілді. Реакция катализатордың өте төмен жүктелуін талап етті ( $0,00001$  моль%) және шығымның елеулі төмендеуінсіз оңай масштабталатын болды, бұл оның әлеуетті өнеркәсіптік қолданылуын көрсетеді. Сондай-ақ, Негиши реакциясының механикалық зерттеулері ұсынылды және осы нәтижелер бойынша PD-SNS (3) кенелік комплексі қандай да бір көрінетін ыдыраусыз реакция шарттарына шыдайтын шынайы катализатор болып табылатыны анықталды.

#### **1.2 C-C кросс ілінісу реакцияларының механикалық аспектітері**

Каталитикалық жағдайдағы, реакция барысында тузилетін НЧ палладий термодинамикалық тұрақсыздыққа негізделген нәтижелерге қарағанда жиі агломерацияланбайды. Палладийдың ізашарының ыдырауы кезінде босайтын лигандтар НЧ Pd беткі қабатында болады және оның агломерациясын болдырмауға тырысады. Сонымен қатар, лигандтар каталитикалық процеске және өнім шығымы мен реакцияның сұрыптылығын модульдеуге мүмкіндік береді. Палладийдің әртүрлі формаларының қоспасы NP Pd еритін бөлшектерін

сүлтілеу арқылы да алуға болады екен [5]. Бұл кезде тұрақтылыққа әкелетін Pd (II) комплекстері лиганд ретінде маңызды рөл атқарады.

Сузуки-Мияура реакциясында, реакция қабілеттілігі төмен арилгалогенидтің реакция қабілеттілігі, реакция қабілеттілігі жоғарырақ арилгалогенидтің арқасында жоғарылайтыны байқалды [6]. Бұл НЧ Pd сілтіленіп алынған катализ еріткіштерінде еритін палладий формаларының арқасында деп есептеледі. Бұны арнайы дайындалған нанобөлшектердің көмегімен, оны көпвалентті көміртек нанотрубкаларына орнату арқылы тексерілді. Реакция қабілеттілігі төменірек п-йодотолуолдықұрамында п-йодоанизол бар реакциялық қоспаға қосып, екі йодидтен де айқас өнімдер алынды. Керісінше, п-йоданизол қосылмаған кезде, п-йодотолуол реакцияда мүлдем байқалмады. Бұл зерттеулерге негізделіп, реакцияның механизмі ұсынылды. Активті центрлердің қол жетімділігінің төмендігінен, үлкен нанобөлшектер тек активтілігі жоғары арилиодидтермен ғана реакцияға түсе алатыны қарастырылды. Әйтсе де, п-йоданизолмен өтетін реакциялар өте кіші және реакция қабілеттілігі жоғары нанобөлшектер және молекулалық бөлшектердің түзілуіне әкелді, олар НЧ Pd –дан сілтіленіп шығатын п-йодотолуолмен реакцияға түсе алады [5].

Соңғы әзірлемелер арилхлоридтерді белсендіруге және бөлме температурасында катализге әкелді. Жаңа фосфин жүйелерін ашуда және дәстүрлі фосфин жүйелерін түрлендіруде айтарлықтай инновациялар жасалды. Ауыстыру кеңінен пайдаланылатын стериялық қиындатылған триарилфосфин лигандтары және электронға бай триалкилфосфинами фосфитами және фосфапалладациклами палладий катализацияланатын байланыс реакцияларында жоғары белсенді жүйелердің пайда болуына әкелді.

Сузуки реакциясы үшін еріткіштер ретінде ионды сұйықтықтарды қолдану біздің қызығушылығымыз болды. Ионды сұйықтықтарды өтпелі металдардың катализіне арналған еріткіштер ретінде қолдану үлкен қызығушылық тудырады, қазіргі уақытта процестердің кең спектрі зерттеледі. Ионды сұйықтықтағы байланыс реакциясының катализацияланған палладийінің бірінші сипатталған мысалы фосфоний мен аммоний негізіндегі ионды сұйықтықтардағы Хек реакциясы болды.

Содан бері катализданатын палладий байланысы реакциялары ионды сұйықтықтардағы катализаторларды зерттеудің ең белсенді бағыттарының бірі болды. Қазіргі уақытқа дейін біз палладийдің түрлі көздерін пайдалану туралы немесе фосфин лигандтары бар немесе фосфиндер қосылған. Алайда, бақылау эксперименттерінде байқалатын күтпеген белсенділік бізді N-донорлық лигандтардың Палладий кешендерін ион сұйықтықтарындағы катализаторлар ретінде пайдалануды зерттеуге түрткі болды.

Катализацияланған палладий реакцияларында N-үйлестірілген лигандтарды пайдалану шектеулі белсенділік саласы болды [5]. Көптеген мысалдар қамтиды циклометаллированые палладий кешендер қамтитын имин емес, амина, оксимовые немесе оксазолин фрагменттері. Қалғандары бис диазабутандары (оксазолинил)пиррол немесе тиісінше дипиридил лигандалары

сияқты хелатацияланатын би-немесе тридентатты N-үйлестіру лигандаларын қамтиды. Сондай-ақ N - Үйлестірілген бис-және Трис-имидазолды хелаттарды қамтитын метилпалладия (II) кешендерінің сериясы туралы хабарланған, олар N-бутилакрилаты бар 4-бромацетифенон Хек реакциясында каталитикалық белсенді анықталған. Жақында аралас имидазолилиден-имиджолды Палладий кешенінің мысалы және оның Соногашир қосылысының реакцияларында қолданылуы ұсынылды. Біз Сузуки реакциясының катализаторы ретінде молекулалық еріткіштерде Палладий (II) имидазолының негізінде кешендердің пайдаланылғандығы туралы хабарлады[6].

### 1.3 Синтетикалық процедуралар

Палладий комплекстері, күшті каталитикалық потенциалы және үлкен әмбебаптылығының арқасында, органикалық синтезде қолданылатын ең атақты металлорганикалық қосылыс болып табылды. Көбінесе, палладий катализаторлары көміртек-көміртек байланыстарын түзу кезінде қолданылды. Мысалы, Хек және Сузуки реакциялары сияқты симметриялы емес биарил және стилбен қосылыстарын алуға мүмкіндік беретін күшті құралдар алуға мүмкіндік береді, олар фармацевтикалық препараттарды, гербицид, табиғи өнімдер және басқа да материалдардың синтезінде пайдаланылады. Палладий арқылы катализделетін Сузуки реакциялары органикалық еріткіштерде өтеді. Дегенмен, экологиялық таза реакциялық орта, реакция сатыларының минимизациясы, өте жоғары шығымдар және тез жүретін реакциялар жасыл химияда Сузуки реакциясының ілінісуіне қиын мәселелердің бірі болып келеді[2]. Бұл байланыста судың пайдаланылуы, органикалық реакциялар үшін көп таралған және токсикалық емес еріткіштер, экологиялық, экономикалық және қауіпсіздік проблемалары үшін маңызды болып келеді. Органикалық еріткішке қарағанда, Сузуки байланыс реакцияларында су пайдаланылуы тиімсіз болса да, осы уақытқа дейін қолданыста болып келеді. Сузуки байланыс реакциясында, фосфин лигандтарымен, лиганд, палладацикл және басқа да координатталған лигандтары бар палладий катализаторлары суда жоғары активтілігін көрсетті. Дегенмен, жеңіл алынатын және активтілігі жоғары арзан палладий катализаторларын, Сузуки-Мияура айқас реакциясында суды еріткіш ретінде пайдаланып, жасап көру жақсы мақсат болып табылады.

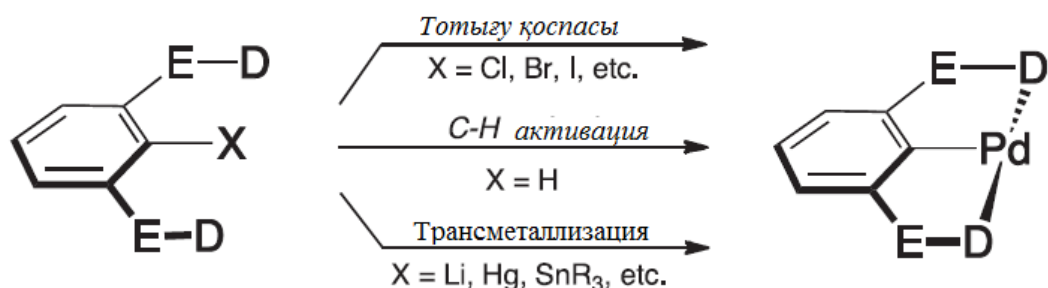
Катализаторды пайдалану осы үдерісте оның реакциялық қабілетіне ғана емес, сонымен қатар оның жоғары шығудағы қол жеткізуінің қаншалықты оңай болуына байланысты. Осылайша, кенелік лигандаларға металды енгізу процедурасы өте маңызды және бүгінгі күні жаңа кенелік кешендерді тиімді жасауға мүмкіндік беретін бірнеше әдістер әзірленді. Бұл әдістердің қолданылуы өтпелі метал M және D донорларының кене лигандына байланысты. Осылайша, бұл бөлімде арильді (DCD) кенелік сүйектерді қоса алғанда, Палладий кенелік кешендердің синтезі үшін қолданылатын ең репрезентативті әдістемелер сипатталады.



### *Pd-DCD кене комплекстері*

Арил негізіндегі кенелер комплекстерін синтездеу әдетте C-H [7-8] байланысын активтендіру, тотығу қосу немесе трансметаллизация реакциясы арқылы тікелей металдандыру жолымен жүзеге асырылады (сурет 1.5).

Осы процедуралардың арасында C-H байланысын тікелей белсендіру Палладий кенелік кешендер алу үшін қолданылатын ең қарапайым және негізгі стратегия болып табылады, себебі ол кенелер лигандтарының алдын ала жұмыс істеуін талап етпейді. Кең таралған Палладий агенттері Палладий



Сурет 1.5 - Палладий кенелік кешендерді алуға арналған синтетикалық хаттамалар

(II) тұздарын қамтиды, мысалы  $[\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2]$  [12],  $[\text{Pd}(\text{BF}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$  [4] және т.б., осы реакциялардың кейбірі негізінен негіздің қатысуымен немесе  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  бензолды, толуолды немесе сірке қышқылын қолдану арқылы қолайлы еріткіштер ретінде өтеді [4]. Дегенмен, осы процедураның табысы лигандтардың бүйірлік иықтарының стерикасы мен электроникасымен анықталады. C-H байланысын активтендірудің тікелей процесінің кемшілігі көп жағдайларда жоғары температура мен жағымсыз өнімдердің пайда болуына немесе ыдырауына әкелетін ұзақ уақыт реакция талап етіледі. Екінші жағынан, тотығу қосылым C-H байланысын активтендірудің тікелей процедураларымен синтезделуі мүмкін емес палладий кенелік кешендерді алу үшін өте пайдалы әдіс болып табылады, әрине, бұл әдіс  $\text{Pd}(0)$ , әдетте  $[\text{Pd}(\text{dba})_3]$  немесе  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , атап айтқанда, кенелік пролиганда көміртекті-галогенді байланысына негізделген [10]. Бұл әдіс кенелердің бір сәулетінде әртүрлі реактивті топтары бар металл кенелер кешендерін генерациялау үшін өте маңызды. Алайда, бұл әдіснаманың негізгі кемшілігі галогенидті функционалданған бастапқы материалдардың қол жетімділігі болып табылады, олар көптеген жағдайларда синтездеу қиын және көпсатылы, аз қалдықты, көпсатылы дайындық рәсімдерін жиі талап етеді.

Кене кешендерін алудың тағы бір кең таралған әдісі трансметаллизация процесі болып табылады. Бұл процедура литийорганикалық немесе сынап органикалық реагенттермен transmetalation ретінде пайдаланады. Мысалы, DCD ( $\text{D} = \text{PR}_3$ ) лигандтарын литиациялау әдетте аренадарда болмайды, бірақ негізінен DCD лигандтарының бензилдік жағдайларында литиленген өнімдерді береді. Арилгалогенидтің бастапқы материалын пайдалану селективтілікті



арттырады, өйткені  $Li$  / галогенид алмасуы сандық болып табылады. Алайда, ариллития түрлері, әдетте, тұрақты болып табылмайды және бензиллитий кешендеріне изомерленеді. Бұл көші-қон лақтырылатын топтар орынбасарлары ( $D = Pme_2$ ) ретінде пайдаланылғанда ғана тиімді болады. Екінші жағынан, DCD ( $D = NR_2$ ) лигандының ізашарларының трансметаллизация реакциялары NCN типті палладий кене кешендерін алу үшін кеңінен қолданылды, соңғы уақытта металл кене кешендерін алудың басқа да әдістері енгізілді, мысалы, транскиклометаллизация реакциясы [4], ол кезде бір циклометаллденген лигандты алмастыру таза органикалық қосылыстардың едәуір анықталған мөлшерін түзбей, екіншісімен жүзеге асырылады. Трансциклометаллизация реакциясы жоғарыда сипатталған үш процедураның бірде-біреуі циклометаллизденуі мүмкін емес арбаның доңғалағының полифункционалды лиганддарын металдандыруға мүмкіндік беретінін айта кету керек. Осылайша, бұл әдіс өзге де және кейбір жағдайларда металды енгізу әдістемесінен асып түседі. Ең соңында, лигандты енгізу жолы Уозуми мен оның әріптестерінің алғаш рет сипаттаған қызықты альтернативті методология болып табылады [4]. Бұл процедураның ең маңызды артықшылықтарының бірі-бүйірлік иінтіректерде үлкен орынбасарлар тудырған проблемаларды айналып өтуге мүмкіндік береді. Бұл стратегияның негізгі элементі кешендер синтезінің ерте сатысында металл атомын енгізу болып табылады, сондықтан бұл әдіс лигандты енгізу жолымен аталады.

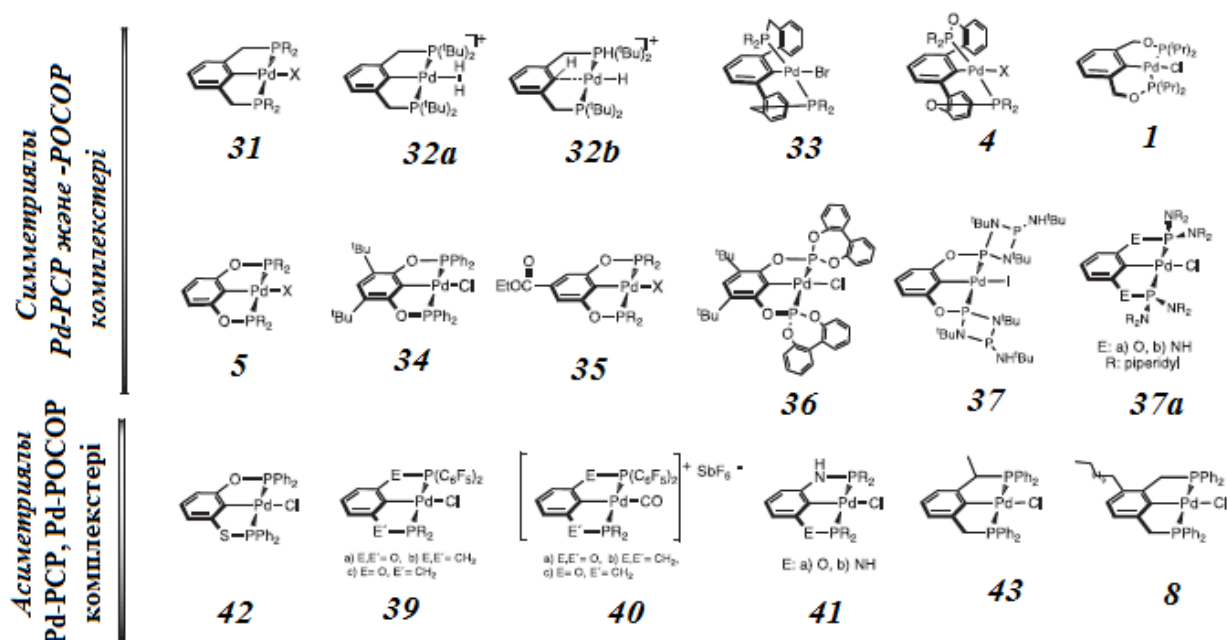
#### *Pd-PCP кене комплекстері*

ПХФ симметриялық комплекстерін асимметриялық кешендермен салыстырғанда синтездеу оңай, сондықтан алғашқысы синтезделген және зерттелген (сурет 1.6; 31, 32, 33). Бірінші палладий дигидрофосфатын өндіру үшін симметриялық ПД-РСР пайдаланудың тамаша мысалын (сурет 1.6; 32a және 32b) Хайнеки және басқа да зерттеушілермен сипатталған, олар лиганд РСР күшті қышқыл жағдайларында неинноцентентті екенін көрсетті, палладий орталығымен өзара әрекеттесетін Pd-РСР кешенінде Сигма-байланысты (H-H және C-H) бақыланып отырды. Екінші жағынан, PD-POCOP кешендері Pd-РСР тұқымдасын білдіреді, олардың фосфиндық табақшаларын көрсететін беріктілік пен термостабильдіктің ұқсас сипаттамаларына ие және көптеген жағдайларда PD-POCOP аса көрнекті каталитикалық белсенділік таныта отырып, басымдықты көрсетеді, бұл ескертуді дәлдеп ауыстыру қажет және бұдан басқа, PD-POCOP кешендері палладий көзі мен негіз болған жағдайда резорцин туындысынан және тиісті хлорофосфиннен дәйекті реакцияларда оңай синтезделуі мүмкін. Бұл комплекстерді беттік дайындау, бәлкім, олардың фосфин аналогтары алдында ең үлкен артықшылығы болып табылады. Бұл үдерісте лигандтың әлеуетті қатысуын индуцирлеуге арналған әртүрлі донорлық және стерикалық қасиеттердің үйлесуі әртүрлі асимметриялық кенелік қосылыстардың синтезіне ғана емес, сонымен қатар лигандтың маңызды рөл атқаратын әртүрлі және қызықты өзгерулердің ашылуына әкелді. Осылайша, соңғы онжылдықта асимметриялық кене кешендерінің саны айтарлықтай өсті [4]. Алайда, қазіргі уақытта бұл кешендер көп сатылы

синтетикалық процедураларды қоса алғанда, оларды дайындау қиындығы, көп еңбекті көп қажет ететін симметриялы кешендермен салыстырғанда әлі де шектеулі және көбінесе бұл аз өнім әкеледі. Дегенмен, асимметриялық кене лигандалары бар кешендер көптеген жағдайларда жоғары реакциялық қабілетін көрсетті, бұл олардың синтезін айқын ақтайды және одан әрі зерттеуге лайықты болып келеді.

#### *Pd-NCN кене комплекстері*

Pd-PCP кене кешендеріне үлкен көңіл бөлінсе де, Pd-NCN кене кешендері қызықты қасиеттерді көрсетті, оларды көптеген түрлендірулер мен каталитикалық эксперименттер үшін жарамды етеді. Жалпы олар, әдетте, олардың Pd-PCP аналогтарына қарағанда, ылғал мен ауаның әсеріне төзімді. Олардың синтезі өте қарапайым, бұл NCN кенелерінің платформасын олардың көптеген бекіту нүктелері шегінде әртүрлі функционалдық топтарды өзгерту жолымен нәзік күйге келтіруді жеңілдетеді. Бұл күштер асимметриялық каталитикалық синтезде көп перспективалы пайдалылықты ұсынатын кенелер мен кешендердің хиральды қаңқаларын жасауға әкелді. M-PCP бірнеше кешендерін алу донорлық алмастырушы көмірсутегімен металл тұздарының реакциясымен (C-H активтендіруі) қол жеткізілуі мүмкін болса да, NCN кенелері кешендерінің синтезі  $N(C-X)N(X=Cl, Br, I)$  реакцияға қабілетті лигандтарды талап ететін  $NC(H)N$  лигандтардың тиісті ізашарларын пайдалану кезінде жиі сәтсіздікке ұшырайтыны анықталды[4].



Сурет 1.6 - Симметриялы және симметриялы емес Pd-PCP, Pd-POCOP кене комплекстеріне мысал

Pd-NCN кешендерін синтездеуде басқа кең тараған мәселе көптеген имин лигандалары химиялық тұрақсыз және металдануға жарамсыз, сондай-ақ

лигандтардың қалыпты реакция жағдайында айтарлықтай ыдырауы байқалады [11]. Осыған байланысты лиганда маршрутты енгізу жоғары шығулары бар Имин фрагменттері бар Pd-NCN кешендерін өндіру үшін тиімді болуын көрсетті.

#### *Pd-SCS, -OCO, -SeCSe кене комплекстері*

Кең зерттелмеген кенелік қосылыстардың басқа тобы 16 тобынан донорлық атомдарды қамтиды. Осылайша, Шау 1980 жылы SCS кенесінің бірінші кешені туралы хабарлады [4], тиоэфир негізінде палладий туындысы, тиоэфир сияқты бүйірлік донорларды қоса алғанда, бай архитектуралық әртүрлілікті көрсететін SCS кенелерінің симметриялық және асимметриялық кешендерінің алуан түрлілігі синтезделді. Жақында Козлов пен оның әріптестері PD-SCS кенелерінің кешендерін қолмен ұсақтау жолымен қатты фазада алудың жаңа және қарапайым тәсілі туралы хабарлады. SCS пинцетінің химиясы PCP және NCN туыстық туындыларында жақсы дамымағанымен, олар аллил спирттерін борилден бастап, әртүрлі каталитикалық қолдануларды көрсетті. 2004 жылы Yao және қалғандары Pd-SeCSe кенелерінің бірінші кешенінің синтезі туралы хабарлады [4]. Pd-SeCSe кешендері Мизороки-Хек байланыстары үшін өте белсенді катализаторлар екенін көрсетеді. Селенид негізіндегі Pd(II)-SeCSe pincer кешендерінің каталитикалық белсенділігі бәсекелес ғана емес, сонымен қатар фосфор мен күкірттің тиісті аналогтарының белсенділігінен де асып түседі. Селен негізіндегі катализаторлардың практикалық артықшылықтарына олардың қарапайым синтезі және қандай да бір қоспалар болмаған кезде жоғары белсенділігі, сондай-ақ селенидтік лигандтардың ауамен тотығуға жоғары тұрақтылығы жатады. Екінші жағынан, Окопинцер жүйесі туралы хабарламалар өте шектеулі [4], мүмкін, оттегінің бейтарап атомдарының әлсіз донорлық қабілетіне немесе оттегінің анионды атомдарының реакциялық қабілетіне байланысты, сондықтан бұл жүйелер өздерін лиганды-көрсеткіштер ретінде ұстай алмады. Бұл контексте Li және оның әріптестері нитронның дипольдік табиғаты O атомын Pd-OCO кешенін қамтамасыз ете отырып, күшті донор етіп жасайтын нитрон негізінде OCO типті лиганд құрастырды. Бұл PD-OSO кенелер кешені Мизороки-Хек пен Кумады қиылысу реакцияларында жоғары белсенділікті көрсетті.

Пиридин негізіндегі кенелік кешендер катализге де, люминесценцияға да қабілеттілікті қамтитын әртүрлі химиядан ерекше маңызға ие. Бұл лигандтардың ең маңызды ерекшеліктерінің бірі-қатты презубецті остов PNP пинцетінің лигандасында метилен бөлігін депротонизациялаумен индукцияланған орталық пиридинді сақинаны деароматизациялауға мүмкіндік береді.

Пиридинді сақинаның беттік деароматизациясы депротонирлеумен деароматизацияның жоғары энергиясынан ПХФ аналогтарында аз ықтимал металл-лигандты кооперативтік қосады. Бұл инвазивті емес мінез-құлық және пиридин негізіндегі кенелер DND лигандтарының зарядтарын ауыстырып қосу сипаты күрделі эфирлерді, амидтерді және CO<sub>2</sub> гидрирлеу [4], дегидрирлеуші

қосылыс және басқа да ұқсас реакциялар сияқты каталитикалық айналмаларда маңызды рөл атқарады.

#### *Кенелердің асимметриялық кешендері Pd-DCD' және Pd-DND'*

Соңғы жылдары қол жетімді кене лигандтарының әртүрлілігі артты. Ерте кене лигандалары лигандтық "иықтарға" қатысты симметриялы болған кезде, асимметриялы иық көтеретін кене кешендері көп мөлшерде пайда бола бастады. Гибридті асимметриялық DCD' және DND' -палладий жүйелерінің, екі түрлі қару донорларының кене, әдетте, бір жұмсақ Р-донорлық және N - немесе O -донордағы бір қатты донорлар, жұмсақ/қатты донорлар, сондай-ақ түрлі электрондық-донор-акцепторлық қабілеті сияқты қосымша қасиеттерді бейнелеудің осындай жүйелері ретінде ерекше көңіл бөлінеді. Донорлық бөлікті металмен тығыз байланыспайтын кененің бір иығына қосу үйлестіру саласындағы бар учаскеге әлеуетті қолжетімділікті қамтамасыз етеді. Лигандтың бұл жартылай бос атрибуты лигандаға бір жағдайларда және басқа бидентатты манерде трезубцті конфигурацияда өз әрекеттерін үйлестіруге мүмкіндік береді. Комплексте гемилабильді лигандтың болуы каталитикалық реакциялар жылдамдығының күрт өсуіне немесе орын алмайтындарға ықпал ете отырып, кіретін субстраттардың реакциялық қабілетіне елеулі әсер етуі мүмкін [13]. Гомогенді катализде хемилябельділік құбылысы метал орталығындағы бос координациялық орынды қамтамасыз етеді, бұл субстрат молекулаларын үйлестіруге, белсендіруге және трансформациялауға және реакциялық аралық өнімдерді тұрақтандыруға әкеледі. Хемилябельдіктің маңыздылығы гомогенді катализде алғаш рет көрсетілді, онда ол күшті байланыстар мен шағын молекулаларды ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) белсендіру сияқты жаңа және қызықты нәтижелер беруді жалғастыруда [4]. Соңғы уақытта лигандтардың хемилябельділігі жаңа молекулалық сенсорлар мен материалдарды жасау үшін қолданылған [13].

#### **1.4 Ионды сұйықтықтар**

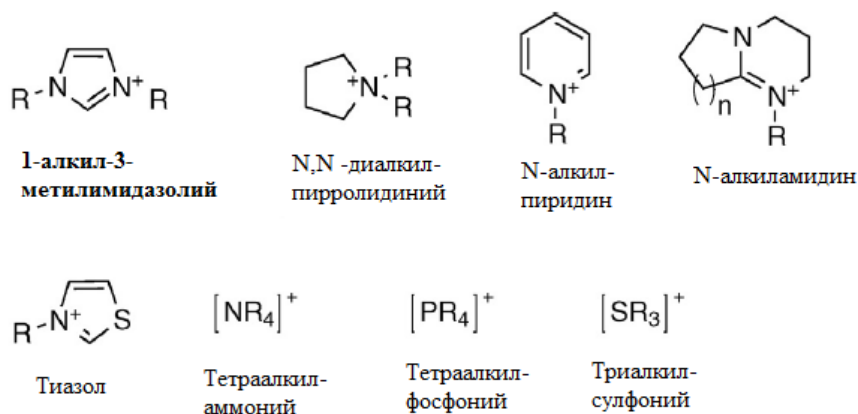
Ионды сұйықтықтардың (ис) синтездерінің көпшілігі оларды дайындау мен тазартудың толық сипаттамасы жоқ. Сөз болып отырған химия, әдетте өте қарапайым, түрлі-түсті қоспаларға және жүгіртпе реакцияларға бейімділік қатысушы реактивтердің табиғатынан айқын. Толық қадамдық есеп кез келген синтетикалық әдіс үшін негіз болуы керек. Сонымен қатар, таза ионды сұйықтықтың фотосуретін көзбен шолу тазалық сигналы ретінде қосымша ақпаратпен бірге қосу пайдалы болуы мүмкін. Мұнда ионды сұйықтықты синтездеу үшін қолданылатын әдістерге шолу, сондай-ақ олардың артықшылықтары мен кемшіліктері ұсынылған [14].

1914 жылы этиламмоний нитратының синтезі әдетте алғашқы ионды сұйықтық ретінде қарастырылады. Концентрацияланған азот қышқылы мен этиламинді бейтараптандырудың қышқылдық-сілтілік реакциясы  $12^{\circ}C$  еріту температурасымен бөлме температурасының иондық сұйықтығын

дистилляциямен суды алып тастағаннан кейін қамтамасыз етті. Алайда, осылайша алынған иондық сұйықтықтар, әдетте депротондау нәтижесінде азып-тозуға ұшырайды және шектеулі қолдану табады.

1.7-суретте бейнеленген иондық катион сұйықтықтары бүгінгі күні кездесетін ионды сұйықтықтардың басым көпшілігін қамтиды[14].

Бұл тарауда осы катиондардан тұратын ионды сұйықтықтардың синтезі сипатталатын болады; алайда, олар жиі кездесетін 1-алкил-3-метилимидазолия катиондарына негізгі назар аударылады. Ион сұйықтықтары әдетте екі жолмен алынады: қарапайым алкилдеу немесе протондау.



Сурет 1.7 - Ионды сұйықтықтар

## 2 Тәжірибебелік бөлім

### 2.1 Материалдар мен әдістер

Барлық реакциялар қарапайым Шленк ыдысын қолданып, ауа астында өтті. Еріткіштер белгіленген процедураларды пайдалана отырып кептірілген және тікелей қолданар алдында сумен дистилденді. Олардың аналитикалық дәрежесі және дейтерленген еріткіштер Merck компаниясынан алынды.  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ , эпихлоргидрин және 1-метилимидазол Fluka компаниясынан тапсырыс беріліп алынды және алу жолына қарай пайдаланылды. Бастапқы материалдар  $[\text{MCl}_2(\text{cod})]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ; ХПК = 1,5 циклооктадиен) әдеби әдістерге сәйкес алынды. Фурье-түрлендірудің инфрақызыл (ИК) спектрлері PerkinElmer Spectrum 100 Фурье-спектрофотометрімен толық шағылысудың әлсіреген аппаратының көмегімен тіркелген. Көміртек, азот және сутегі элементтік анализдерін CHNS-O Costech Burning System құрылғысы арқылы жүргізді. Балку нүктелерін Галленкампа модельдік аппаратының көмегімен анықталды. Сонымен қатар, реакцияда тұз қышқылы, этилацетат, сусыз этанол, май моншасы қолданылды. Құрал-жабдықтар: кері тоңазытқышы бар дөңгелек колба, вакуум кептіргіш, газ хроматограф.

ИК спектрлері KBr түйіршіктерінен Фурье-Perkin-Elmer 1600 түрлендірумен спектрофотометрде тіркелді, ал катализаторларды термогравиметрлік талдау азот атмосферасында қызу жылдамдығы  $20^\circ\text{C} \text{ мин}^{-1}$  болғанда Shimadzu DSC 60 A  $600^\circ\text{C}$  дейін термоанализаторында жүргізілді.

Элементтік талдау FISIONS EA 1108 Costech Burning System CHNS-O аспабында жүргізілді. ГХ-анализдер Shimadzu 2010 Plus газ хроматографында капиллярлы колонкамен жабдықталған (5% бифенил, 95% диметилсилоксан) ( $30\text{ м} \times 0,32 \text{ мм} \times 0,25 \text{ мкм}$ ).

ГХ-анализдерін капиллярлық колонкамен байытылған Shimadzu 2010 Plus газ хроматографы арқылы өткізілді (5% бифенил, 95% диметилсилоксан; ішкі диаметр  $30\text{ м} \times 0,32 \text{ мм}$ ; пленка қалыңдығы  $0,25 \text{ мкм}$ ). Сузуки-Мияура реакциясы үшін ГХ параметрлері келесідей болды: бастапқы температура  $50^\circ\text{C}$ , бастапқы уақыт 1 мин, еріткіште тұру уақыты 3,70 мин, пандус температурасы  $1,10^\circ\text{C} \text{ мин}^{-1}$ , соңғы температура  $150^\circ\text{C}$ , пандус температурасы  $2,15^\circ\text{C} \text{ мин}^{-1}$ , соңғы температура  $250^\circ\text{C}$ , соңғы уақыт 20,67 мин, инжектор портының температурасы  $250^\circ\text{C}$ , детектор температурасы  $250^\circ\text{C}$ , инъекция көлемі 2.0 мкл.

### 2.2 Фенил негізіндегі фосфинитті лигандтарды синтездеу

1-(3-хлор-2-(дифенилфосфанил)окси)пропил - 3-метил-имидазолий хлорид  $[(\text{Ph}_2\text{PO}) - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$  – Ионды сұйықтық

Құрғақ және газсыздандырылған  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 мл) 1-хлор-3-(3-метилимидазолидин-1-ил) пропан-2-ол хлорид ерітіндісін ауа (0,100 г,  $0,467 \text{ ммоль}$ ) атмосферасында  $-78^\circ\text{C}$ -та және құрғақ мұзда суытты. Суытылған ерітіндіге гексан n-були (0,293 мл,  $0,467 \text{ ммоль}$ ) ерітіндісін тамшылап қосып отырды. Қосылған соң, қоспаны  $-78^\circ\text{C}$  температурада 1 сағат көлемінде және

бөлме температурасында 30 мин қосымша араластырып отырды. Реакциялық ерітіндіні  $-78^{\circ}\text{C}$ -қа дейін тағы да суытып, реакциялық ортаға тамшылап хлордифенилфосфина (0,105 г, 0,467 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 мл) ерітіндісін қосты. Араластыруды  $-78^{\circ}\text{C}$  температурада тағы 1 сағат көлемінде жалғастырды. Кейін суыту ваннасын алып, бөлме температурасында 1 сағат араластырылды. Тұнбаға түскен литий хлоридін аргон астында фильтрицаия арқылы алынды, ал кейін тұтқыр майлы фосфинитті лигандты қалдырып ұшқыш заттарды вакуумда буландырды.

Шығым 0.180 г, 96.8 %.

ИК:  $\nu$  3053 (ароматты C-H), 1434 (P-Ph), 1060 (O-P)  $\text{cm}^{-1}$ ;

Элементтік анализ:  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OCl}_2\text{P}$  (398.29 г/моль), табылды: C: 57.30, H: 6.07, N: 7.03; шығым: C: 57.18, H: 6.00, N: 6.96 %.

### 2.3 Палладий катализаторының синтезі

$[\text{PdCl}_2((\text{PPh}_2\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2)_2)]\text{Cl}_2$  синтезі - катализаторын Сузуки реакциясында сынаймыз.

Жақында синтезделген  $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  [234] (0.036 г, 0.126 ммоль) және фосфинит лиганды  $[(\text{Ph}_2\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ , 2 (0.100 г, 0.251 ммоль) құрғақ  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 мл) аргон атмосферасының астында ерітілді және бөлме температурасыда 15 мин уақыт ішінде араластырылды. Көлемі төмен қысым мен петролей эфиірі (20 мл) қосылғанда 1-2 мл-де шоғырланған, мөлдір сары қатты зат түрінде тиісті Pd (II) кешенін берді. Өнім сүзу арқылы жиналды және вакуумда кептірілді.

Шығым 0.095 г, 77.7 %, m.p. = 143-145  $^{\circ}\text{C}$ .

ИК, (KBr):  $\nu$  3053 (ароматты C-H), 1436 (P-Ph), 1045 (O-P), 301, 281 (Pd-Cl)  $\text{cm}^{-1}$ ;

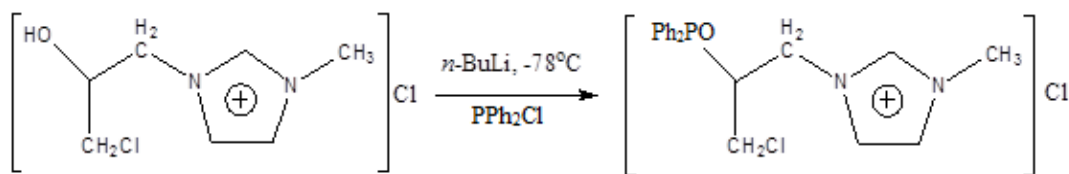
Элементтік анализ:  $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{PdCl}_6$  (973.91 г/моль), есептелді: C: 46.87, H: 4.97, N: 5.75; табылды: C: 46.79, H: 4.90, N: 5.68 %.

### 2.4 Сузуки-Мияура қиылысу реакциялары үшін жалпы процедура

Ионды сұйық фосфинитті лигандтар (10-11, 0,001 ммоль), арилбромид / хлорид / йодид (1,0 ммоль), фенилборон қышқылы (1,5 ммоль), негіздер (2 ммоль) және еріткіш (3 мл) негізіндегі Палладий кешендері түтікке ауа атмосферасындағы Шленка қосып, қоспаны әр түрлі жағдайлар мен параметрлерде (температура, уақыт, негіз және т.б.) бақылап отырды. Реакция аяқталғаннан кейін қоспаны салқындатады, этилацетат/гексанмен экстрагациялады (1: 5), мол шаюмен силикагельден жасалған төсем арқылы сүзеді, силикагельде флэш-хроматография әдісімен концентрациялады және тазартылды. Қосылыстардың тазалығы ГХ көмегімен дереу тексерілді, ал шығу жолдары арилгалогендерге негізделген [15].

Жоғары белсенді катализаторларды әзірлеу бойынша жалғасып жатқан зерттеу бағдарламасының нәтижесінде фосфинитті монодендатты лигандтар

негізінде екі жаңа ионды сұйықтықтар синтезделді. Бұл фосфинит лигандалары  $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$  гидролиз әдісімен  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ерітіндісінде  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  бастапқы материалынан синтезделді (Сурет 2).



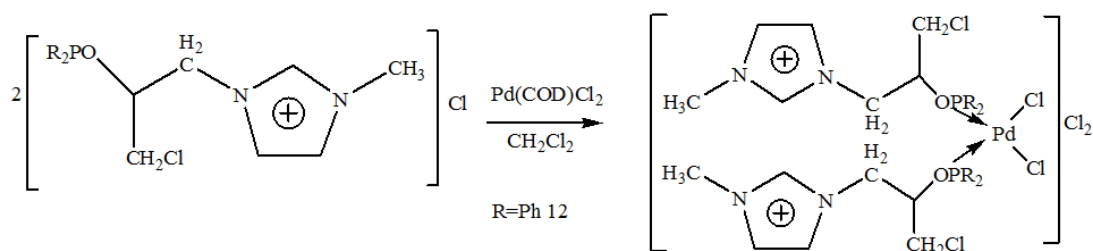
Сурет 2 - Фосфинит лигандаларының  $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$  гидролиз әдісімен  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ерітіндісінде  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  бастапқы материалынан синтезделуі

Біздің алдағы міндетіміз иондық сұйықтықтар негізінде гомогенді және гетерогенді катализаторларды синтездеу болды. Бастапқы метал кешені ретінде димер қолдануға болады (мысалы: лабильді лигандты қамтитын мономерлік кешен, атап айтқанда 1,5-циклооктадиен (мысалы, Палладий типті мономерлік кешендер:  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ ).

Сузуки-Мияура реакцияларындағы иондық сұйықтықтар негізіндегі Палладий катализаторларының синтезі және каталитикалық белсенділігі.

Синтезделген ионды сұйықтықтар негізінде палладийдің жаңа гомогенді кешені алынды: цис -  $[\text{Pd}((\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ; Сузуки-Мияураның көлденең байланыс реакцияларында олардың белсенділігі зерттелді.

Лигандтардың координациялық химиясы  $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ , сондай-ақ олардың Палладий кешендерін қалыптастыру жолымен зерттелді.  $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$  реакциясы  $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  ( $\text{cod}$  = 1,5-циклооктадиен)  $\text{Pd}(\text{II})$   $[\text{PdCl}_2((\text{PPh}_2\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2)_2)]\text{Cl}_2$  жоғары шығулары бар (80%) тиісті кешендерін береді[1].



С-С жаңа байланыстардың пайда болу реакциялары мұнай-химия өнеркәсібі үшін ерекше қызығушылық тудырады. Мұндай реакциялардың арасында кросс-ілінісу реакциясы, әсіресе Сузуки-Мияураның кросс-ілінісу реакциясы деп атауға болады, өйткені ол пайдалы симметриялы емес биарилдар алудың ең қысқа жол болып табылады [3].

Он екі өнеркәсіптік процестер Сузуки-Мияура көлденең байланысын пайдалана отырып жұқа өнеркәсіптік химия саласында әзірленген. Олардың ең ірісі - Merck компаниясы жылына 1000 тоннадан астам өндіру үшін пайдаланады-1 boscalid фунгицидін алу өндірісі болып табылады[15].

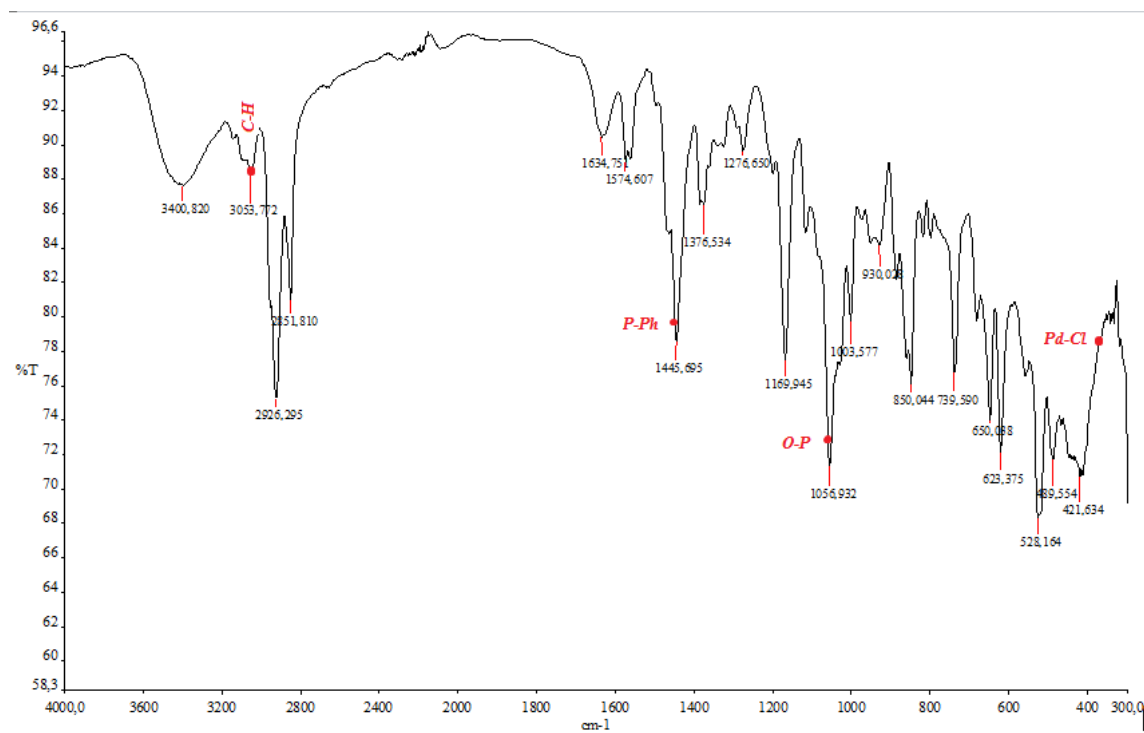


### 3 Нәтижелерді өңдеу мен талдау

#### 3.1 Лиганд және оның металлкомплексінің синтезі, анықтамасы

1-(3-хлор-2-гидроксипропил)-3-метилимидазолий хлорид,  $[C_7H_{15}N_2OCl]Cl$ , синтезі әдеби әдістемелерге сәйкес бөлме температурасында этанолда 1-метилимидазол және эпихлоргидрин реакциясының бір сатысында жүзеге асырды. 1-(3-хлор-2 - гидроксипропил)-3-метилимидазолий хлорид элементтік анализ және ИҚ-спектроскопиясы арқылы сипатталды. 1-сызба-нұсқасынан көретініміздей, фосфинит лиганды гидролиз әдісімен  $CH_2Cl_2$  ерітіндісінде  $PPh_2Cl$  бастапқы материалынан синтезделіп алынды. Лигандтың координациялық химиясы олардың палладий комплексінің түзілуімен зерттелді.  $[Pd(cod)Cl_2]$ -мен реакция кезінде сәйкес жоғары шығымды (шамамен 80%)  $Pd(II)$  комплексін береді. Комплекс, сонымен қатар, қосымша элементтік анализ және ИҚ-спектроскопиясымен зерттеліп, теориялық деректермен ұқсас екені дәлелденді [15]. Басқа сәйкес спектроскопиялық және аналитикалық деректер тәжірибебелік бөлімде көрсетілді.

Төменде келтірілген диаграммада(сурет 3.1) көретініміз инфрақызыл спектрінен алынған нәтижеміз. 4 негізгі нүкте белгіленген, бұл жерде: бірінші пайда болған шың ароматты C-H байланысын көрсетеді, яғни 3053 санын көрсеткен кезде, бұл мән тәжірибебелік бөлім нәтижесінде алынды. Екінші пайда болған нүкте P-Ph байланысын көрсетсе, келесі нүкте O-P арасындағы байланыс нәтижесінде және соңғы спектр Pd-Cl байланысы барын көрсетеді.

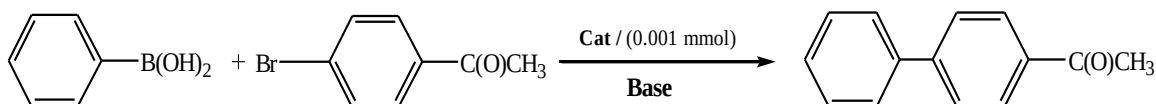


Сурет 3.1 - ИҚ спектр

### 3.2 Сузуки-Мияура байланысы реакцияларында ионды сұйықтықтар негізіндегі Палладий катализаторларының синтезі және каталитикалық белсенділігі

Алмастырушы биарилдер бояғыштар, өткізуші материалдар мен сұйық кристалдар, сондай-ақ гербицидтер сияқты биологиялық белсенді заттар сияқты техникалық материалдарды өндіру үшін маңызды аралық өнімдер болып табылады [16].

Биарилдерді алу үшін айқаспалы байланыстырудың бірнеше басқа реакциялары бар болса да, Сузуки реакциясы соңғы бірнеше жыл ішінде кеңінен қолданылды, өйткені ол басқа қол жетімді әдістермен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие. Бұл реакцияның ерекше артықшылықтарының бірі-ол функционалдық топтардың кең спектрін тасымалдайтын сулы ерітінділерде жұмсақ жағдайларда орындалуы мүмкін. Бор қышқылдары, әдетте, улы емес, тұрақты және экологиялық зиянсыз, ал құрамында бор бар жанама өнімдер реакциядан кейін реакциялық ортадан оңай жойылады [17].



Сурет 3.2 - p-ацетобромбензол және фенилборон қышқылымен Сузуки-Мияура кросс-байланысы

Алдыңғы эксперименттер Сузуки қиылысу реакциясы катализатор болмаған кезде болмайтынын көрсетті. Бұл реакция үшін реакция параметрлері эксперименттер сериясымен оңтайландырылды. Температураның, негіздің, еріткіштің және атмосфераның әсері p-ацетобромбензол мен фенилборон қышқылының байланысын пайдалана отырып жүйелі түрде зерттелді. (Сурет 3.2)

Ионды сұйық фосфин лигандтар негізіндегі Палладий кешендерінің каталитикалық белсенділігін зерттей отырып, біз бастапқыда арилбромидтер мен бор қышқылы арасындағы Сузукидің айқас байланысы реакциясын байқадық. Бақылау эксперименттері ілінісу реакциясы катализатор болмаған кезде жүрмейтінін көрсетеді. Сузуки көлденең ілінісу реакциясы үшін реакция параметрлері эксперименттер сериясымен оңтайландырылды. Сузуки палладий (II)-фосфинитті катализаторлар негізінде ионды сұйықтықпен катализацияланатын p-ацетобромбензол мен фенилборон қышқылы реакцияларын байланыстыратын 1-ші анализ нәтижесі 3.1 кестеде келтірілген. p-бромацетобензол мен фенилборон қышқылының зондтық реакциясы ретінде пайдаланылатын температураның, негіздің, еріткіштің және атмосфераның әсері жүйелі түрде зерттелді. Бұдан басқа, инертті газдан қоршаған ортаға реакциялық атмосфераның өзгеруі катализаторлардың белсенділігіне теріс әсер етпейді (Кесте 3.1, 3 жол). Сондықтан, ілінісу реакциясы ауада өтті. Еріткіш және температура ілінісу реакциясына қалай әсер ететінін анықтау үшін

оңтайландыру зерттеулері жүргізілді. 1-кестеде көрсетілгендей, ең жақсы каталитикалық белсенділікке Сузуки реакциясы су ортасында 100 °C және DMF–H<sub>2</sub>O (1/4) кезінде жүргізілгенге дейін қол жеткізілмейді (кесте 3.1, тармақтар 3-4). Біз сондай-ақ бірдей жағдайларда байланысты өнім жоғары температурада жоғары шығумен алынатынын және реакция бөлме температурасында өтеді (кесте 3.1, 4 тармақ). 3.1-кестеден кешендердің тиімділігі бір-бірінен ерекшеленеді. Мысалы, катализаторы бар Сузуки реакциясы басқалармен салыстырғанда жоғары каталитикалық белсенділікті көрсетеді. 1-кестеде, п-бромацетобензол мен фенилборон қышқылының типтік реакциясы үшін реакция жылдамдығы фосфор атомындағы алкил орынбасарларына байланысты екенін көрсетеді. Қорытындылай келе, оптимизациялық зерттеулердің нәтижелері фосфор атомдарында фенилдік (Ph) фрагменттерді қамтитын кешен сандық өзгерістерге әкелетін анағұрлым белсенді және тиімді катализатор болып табылатынын айқын көрсетеді [15].

Кесте 3.1 - р-ацетобромбензол мен фенилборон қышқылы реакцияларын байланысуы

| Уақыт, мин | Ер-ді                         | Негіз                          | T, °C | Конверсия, % | Шығым, % |
|------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|--------------|----------|
| 30         | Диоксан                       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 100   | 97           | 97       |
| 60         | DMF                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110   | 98           | 99       |
| 1          | DMF–H <sub>2</sub> O<br>(1/4) | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110   | 98           | 96       |
| 1          | H <sub>2</sub> O              | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 100   | 98           | 96       |

#### Реакция шарттары:

1,0 ммоль аллилбромид р-CH<sub>3</sub> C(O) - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, 1,5 ммоль фенилборон қышқылы, 2,0 моль K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,001 моль кат., еріткіш 3,0 (мл). Шығым арилбромид негізінде тексерілді. Барлық реакциялар ГХ 12 және 13 сағат бойы бақыланды.

Осы алдын ала зерттеулерде алынған іс-әрекеттермен ынталандырылатын негіздер ілінісу реакциясына қалай әсер ететінін анықтау үшін оңтайландыратын зерттеулер жүргізілді. Сузуки палладий (II)-фосфинитті катализаторлар негізінде ионды сұйықтықпен катализацияланатын р-ацетобромбензол мен фенилборон қышқылы реакцияларын байланыстыратын 2-ші анализ нәтижесі 3.2 кестеде келтірілген. 3.2-кестеде көрсетілгендей, бастапқы зерттеулер азобтық жағдайларда п-бромацетофенонды фенилборон қышқылымен байланыстыру реакциясының шарттарын оңтайландыру мақсатында K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-пен бірге (0,001 ммоль Pd катализатор) әртүрлі негіздемелерді (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, NaOH) пайдалану арқылы жүргізілді. 3.2-кестеден көрініп тұрғандай, ең жақсы айналым жиілігі 100 °C кезінде жүргізілген Сузуки реакциясында алынған, бұл K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> негіз ретінде айқас байланыс реакциялары үшін ең жақсы тандау, ал Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH және NaOH сияқты басқа негіздер біршама тиімдірек.

Кесте 3.2 - р-ацетобромбензол мен фенилборон қышқылы арасындағы Сузуки байланыс реакциялары

| Уақыт, мин | Ерітінді         | Негіз                           | T, °C | Конверсия, % | Шығым, % |
|------------|------------------|---------------------------------|-------|--------------|----------|
| 1          | H <sub>2</sub> O | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 100   | 95           | 92       |
| 3          | H <sub>2</sub> O | NaOH                            | 100   | 98           | 97       |
| 2          | H <sub>2</sub> O | KOH                             | 100   | 99           | 97       |
| 1          | H <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 100   | 76           | 72       |

Реакция шарттары:

1,0 ммоль аллилбромид, 1,5 ммоль фенилборон қышқылы, 2,0 ммоль негіз, 0,001 кат. мөлшері, су 3,0 (мл) ауа атмосферасы астында. Шығым арилбромид негізінде тексерілді. Барлық реакциялар ГХ 12 және 13 сағат бойы бақыланды.

Алынған нәтижелерге сүйене отырып, Сузуки-Мияура реакциясы кез-келген ерітіндіде тиімді түрде өтеді деген қорытындыға келе аламыз. Жоғарыдағы кестеде коретініміздей, реакция ауада оңай өтеді, ешқандай жағдай жасап керек емес және әр түрлі ерітінділердің қатынысында реакция өткізіп көрдік. Ерітінділердің ең тиімдісі диметилформамид қатысына өткен кезде шығым мөлшері 99 %-ды құрады, диоксан ерітіндісінде шығым мөлшері 97 %, DMF–H<sub>2</sub>O (1/4) 96 % және судың ішінде жүргізілгенде конверсия мөлшері 76 %-ды құрады. Бұл көрсеткіштер, Сузуки-Мияура реакциясын кез-келген ерітіндінің қатысында жүргізуге болатынын көрсетеді, себебі барлық көрсеткіштер жақсы нәтижені берді. Сумен жүргізгенде шығым мөлшері салыстымалы түрде аз болса да, онымен реакция жүргізуге болады, және осының арқасында қымбат ерітінділерге экономикалық жағынан реакциямызды тиімді ете аламыз

## ҚОРЫТЫНДЫ

1. Фенил негізіндегі фосфинитті лигандтарды синтездеп, 1-(3-хлор-2-(дифенилфосфанил)оксипропил) - 3-метил-имидазолий хлоридин иондық сұйықтығы алынды.
2. Иондық сұйықтыққа палладий металын қосып  $[PdCl_2((PPh_2O_2C_7H_{14}N_2)_2)]Cl_2$  – катализаторы алынды. Алынған катализатор Сузуки реакциясында сыналды.
3. Әртүрлі ертінді ( $DMF-H_2O$  (1/4), Диоксан, диметилформамид және  $H_2O$ ) астында және ауа атмосферасында, анализ жасап зерттелді. Сузуки-Мияура реакциясы - ерітінді ретінде суды қолданып және ауа атмосферасында да эффективті түрде өтетіні және шығым мөлшері 76% қанағаттанарлық екені дәлелденді.
4. Кросс-байланысу реакцияларының катализаторлары қалдықсыз процестердің жоғары селективтілігіне қол жеткізуге және күрделі органикалық молекулаларды алу процесін айтарлықтай жеңілдетуге мүмкіндік беретініне көз жеткізілді.

## ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 A. Meijere, F. Diedrich, Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, second ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.
- 2 Любимова Н.А., Никошвили Л.Ж., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Палладиевые катализаторы на основе сверхсшитого полистирола для реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура, 2015. URL: <http://elibrary.ru/item.asp?id=24303395>.
- 3 Mathews C. J., Smith P. J., Welton T., N-donor complexes of palladium as catalysts for Suzuki cross-coupling reactions in ionic liquids, 2003.
- 4 Lucero G. S., David M. M., Cross-coupling reactions catalysed by palladium pincer complexes. A review of recent advances, 2019. 40-48.
- 5 A.M. Trzeciak, A.W. Augustyniak, The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions, 2018. 2-4.
- 6 A.N. Kashin, O.G. Ganina, A.V. Cheprakov, I.P. Beletskaya, ChemCatChem 7, 2015. 2113–2121.
- 7 H. Rimpl, L.M. Venanzi, J. Organomet. Chem. 259, 1983 C6-C7.
- 8 A.D. Ryabov, Chem. Rev. 90, 1990. 403-424.
- 9 J. Aydin, J.M. Larsson, N. Selander, K.J. Szab, Org. Lett. 11, 2009. 2852-2854.
- 10 O.A. Wallner, V.J. Olsson, L. Eriksson, K.J. Szabo, Inorg. Chim. Acta 359, 2006. 1767-17726.
- 11 J.S. Fossey, C.J. Richards, Organometallics 21, 2002. 5259-52646.
- 12 R.B. Bedford, S.M. Draper, P. Noelle Scully, S.L. Welch, New J. Chem. 24, 2000. 745-747 6.
- 13 Braunstein P., Naud F., Angew. Chem. Int. Ed. 40, 2001. 680-699 6.
- 14 Alastair J.S., McIntosh, Griffith J., Gräsvik J., Methods of Synthesis and Purification of Ionic Liquids, 2016. 59-62.
- 15 Nermin M., Aydemir M., Uğur I., Yusuf S.O., Khadichakhan Rafikova K.S., Paşa S., Kayan C., Durap F., Zazybin A. and Hamdi T., Cross-coupling reactions in water using ionic liquid-based palladium(II)–phosphinite complexes as outstanding catalysts, 2014.
- 16 A. Suzuki, J. Organomet. Chem. 576, 1999, 147-168.
- 17 M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Ofele, C. Brossmer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 1995, 1848-1849.