



БАЛТИЙСКИЙ НАУЧНО-ИНЖЕНЕРНЫЙ КОНКУРС 2018

Санкт-Петербург, 5 - 8 февраля 2018

Каталитическое формилирование арилгалогенидов в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

«Химия»

Федосова Анна Александровна, Елисеев Олег Леонидович (научный руководитель, н.с.), место выполнения работы:
Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН

В настоящее время разработка и внедрение новых химических процессов и технологий невозможны без учета их негативного влияния на окружающую среду. Ключевые требования, которым должны соответствовать химические производства с точки зрения экологической безопасности, энерго- и ресурсосбережения, сформулированы в виде 12 принципов зеленой химии. Таковым является каталитическое карбонилирование — группа химических реакций, объединенных по принципу внедрения карбонильной функции в молекулу субстрата путем его взаимодействия с CO. Катализаторами являются комплексы металлов VIIIВ группы, главным образом Co, Ni и Pd. За исключением небольшой группы, эти соединения довольно дороги, часто неустойчивы на воздухе, могут также окисляться в условиях реакции. Растворимость металла-катализатора в реакционной среде достигается использованием стабилизирующих лигандов, как правило триалкил- и арилфосфинов. Эффективность таких комплексов была продемонстрирована ранее для катализируемых комплексами палладия реакциями C-C сочетания — в реакциях Хека, Соногаширы. Цель данной работы состоит в разработке методики каталитического синтеза ароматических альдегидов из галогенидов и изучении условий формилирования арилгалогенидов в присутствии доступного каталитического предшественника $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Были проделаны опыты с бромбензолом и другими арилгалогенидами, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,5% - 2%), различными основаниями и растворителями (3-5 мл). Все реакции были проведены в автоклаве, т.к. требовались повышенная температура и давление. Газохроматографическим анализом идентифицировали бензальдегид. Альдегиды, полученные формилированием арилбромидов, превращали в 2,4-динитрофелилгидразоны и идентифицировали методами ПМР 13С, 1Н и элементного анализа.

1. Изучено каталитическое формилирование арилгалогенидов в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Установлено влияние варьируемых условий проведения реакции на конверсию и выходы продуктов. 2. Найден оптимальные условия проведения реакции формилирования бромбензола в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. 3. В оптимальных условиях проведено формилирование замещенных арилбромидов, синтезированы соответствующие замещенные бензальдегиды.

Синтез альдегидов формилированием субстрата в присутствии комплексов палладия экологически безопасен и соответствует многим принципам зеленой химии (Например: одностадийные процессы предпочтительнее; каталитические реагенты предпочтительнее стехиометрических), а так же относительно невысокая температура и давление позволяют применять реакцию формилирования в присутствии катализатора $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в промышленном синтезе.

Список литературы:

1. Matthias Beller, Palladium-Catalyzed Formylation of Aryl Bromides: Elucidation of the Catalytic Cycle of an Industrially Applied Coupling Reaction; R. F. Heck, Palladium-catalyzed formylation of aryl, heterocyclic, and vinylic halides.