

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОГО ОБЪЕМА N-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ НА АКТИВНОСТЬ Pd(OAc)₂/L В АЭРОБНОМ ОКИСЛЕНИИ СПИРТОВ

Полякова В.А.⁽¹⁾, Шишилов О.Н.⁽¹⁾, Ахмадуллина Н.С.⁽²⁾, Флид В.Р.⁽¹⁾

⁽¹⁾ МИРЭА – Российский технологический университет

119454, г. Москва, пр. Вернадского, д. 78, с. 3

⁽²⁾ Институт металлургии и материаловедения РАН

119334, г. Москва, пр. Ленинский, д. 49

Каталитические системы на основе карбоксилатов палладия являются эффективными катализаторами аэробного окисления спиртов, однако их активность сильно зависит от природы и концентрации N-донорного лиганда. В настоящей работе исследовано влияние трех объемных лигандов с близким стерическим параметром, но разными электронными свойствами: триэтиламин (pKa 10.8, %V_{Bur} 39.6%), хиолин (pKa 4.9, %V_{Bur} 38.7%) и 1-бутилпирролидин (pKa 10.6, %V_{Bur} 37.7%). Для всех трех лигандов наблюдается общая закономерность: при увеличении содержания лиганда от оптимального до десятикратного выход продукта снижается незначительно (см. таблицу). Это отличает их от малых оснований (пиридин, морфолин и т.д.), для которых избыток приводил к резкому падению активности. Определяющим фактором устойчивости системы к избытку лиганда является стерический объем основания. Объемные лиганды не образуют перенасыщенных комплексов, сохраняя доступность координационных мест для субстрата. Скорость процесса дополнительно может контролироваться электронными свойствами и лабильностью лиганда.

Выход бензальдегида (%) в реакции аэробного окисления бензилового спирта системой Pd(OAc)₂/L. Условия: 5 мол.% Pd, толуол, 1 атм O₂, T = 60°C* и 80°C**

L	Pd/L	Время						
		0 ч.	0,5 ч.	1 ч.	1,5 ч.	2 ч.	3 ч.	4 ч.
Выход бензальдегида, %								
Et ₃ N*	1:1	0	74	83	86	86	87	88
Et ₃ N*	1:2	0	93	97	97	97	97	97
Et ₃ N*	1:3	0	94	97	97	97	97	97
Et ₃ N*	1:4	0	93	97	97	97	97	97
Et ₃ N*	1:5	0	90	95	97	97	97	97
Et ₃ N*	1:10	0	84	91	94	96	97	97
1-бутилпирролидин*	1:1	0	24	26	27	28	28	29
1-бутилпирролидин*	1:3	0	38	43	48	57	62	65
1-бутилпирролидин*	1:6	0	42	47	51	56	61	64
1-бутилпирролидин*	1:8	0	43	48	51	55	60	64
1-бутилпирролидин*	1:10	0	41	45	48	52	57	60
Хиолин**	1:1	0	65	78	84	87	91	92
Хиолин**	1:1,5	0	67	81	87	91	94	95
Хиолин**	1:2	0	69	84	90	92	95	97
Хиолин**	1:3	0	48	68	79	84	91	93
Хиолин**	1:4	0	38	56	67	75	84	90
Хиолин**	1:5	0	32	48	58	66	76	83
Хиолин**	1:10	0	16	30	41	49	59	68

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 23-73-00123).