

МНОГОРАЗОВЫЕ Pd-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ ФЕРРИТОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ СУЗУКИ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2023 г. Н. А. Бумагин^{1,*}

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

Поступило в редакцию 23 февраля 2023 г.
После доработки 1 мая 2023 г.
Принято к печати 2 мая 2023 г.

На основе магнитных ферритов железа (магнетит), кобальта и никеля, модифицированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES), получены гибридные материалы Pd–Fe–Co–Ni/MFe₂O₄@Si–NH₂@Pd (M = Fe, Co, Ni) с защитным палладиевым покрытием. Новые Pd-полиметаллические композиты, благодаря синергическому эффекту, проявляют высокую каталитическую активность в реакции Сузуки в водном растворе ионной жидкости. Разработанные катализаторы легко извлекаются из реакционной смеси с помощью магнитной декантации и могут быть использованы несколько раз повторно без видимой потери каталитической активности.

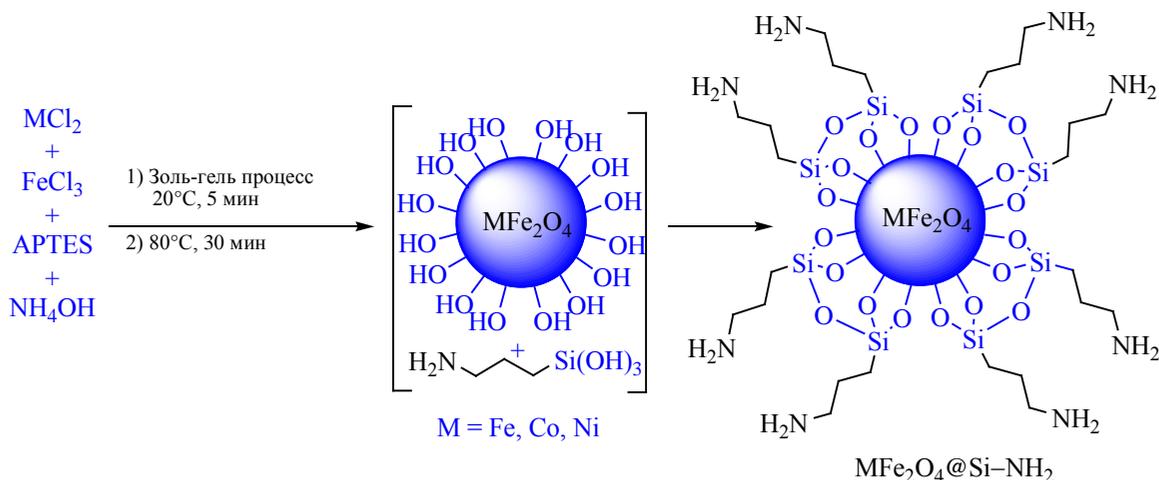
Ключевые слова: палладий, ферриты, APTES, Pd–Fe–Co–Ni/MFe₂O₄@Si–NH₂@Pd композиты, реакция Сузуки, ионная жидкость

DOI: 10.31857/S0044460X23050104, **EDN:** DCKPPW

Первостепенными задачами исследований каталитических реакций кросс-сочетания являются разработка более активных катализаторов, предпочтительно многоразовых, дизайн и синтез новых лигандов, детальное изучение механизмов каталитических процессов, модификация условий их проведения, установление строения каталитически активных частиц, расширение круга и типов субстратов [1–9]. Еще одним перспективным и практически востребованным 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 [10, 11]. С практической точки зрения востребованы исследования по созданию активных мно-

горазовых гетерогенных катализаторов, особенно магнитных, поскольку они легко извлекаются из реакционной среды с помощью внешнего магнита [12–14]. Применение в катализе многоразовых гетерогенных катализаторов позволяет заметно снизить расходы на дорогостоящий палладий и, кроме того, уменьшить количество остаточного 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 ката-

Схема 1.



лизаторов с невысоким содержанием дорогостоящего палладия [15]. Подробный анализ проблем и достижений в области гетерогенного катализа полиметаллическими наночастицами переходных металлов и магнитно-отделяемыми композитами представлен в недавних обзорах [16–18].

В продолжение наших исследований [19–31] по созданию эффективных каталитических систем для реакций кросс-сочетания в данной работе сообщается о разработке на основе ковалентно модифицированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES) ферритов $MFe_2O_4@Si-NH_2$ ($M = Fe, Co, Ni$) новых магнитных полиметаллических материалов $Pd-Fe-Co-Ni/MFe_2O_4@Si-NH_2@Pd$ 1–3 с защитным палладиевым покрытием и их испытании в качестве многоразовых катализаторов реакции Сузуки в водном растворе ионной жидкости.

Дизайн нового каталитического материала заключался в создании Pd-содержащих полиметаллических наноконкомпозитов на магнитном ядре, состоящем из наночастиц ферритов железа (магнетит), кобальта или никеля MFe_2O_4 . Для повышения устойчивости частиц ферритов к агрегации, а магнетита к окислению кислородом воздуха в маггемит $\gamma-Fe_2O_3$, их обычно покрывают слоем функционального неорганического или органического полимера [32]. В качестве модификатора нами был выбран легко доступный APTES, который способен ковалентно связываться с поверхностью различ-

ных оксидных носителей и содержит способную к комплексообразованию с переходными металлами NH_2 -группу. В результате металлы-активаторы и палладий будут равномерно распределяться по поверхности носителя, создавая оптимальные условия для формирования высокодисперсных полиметаллических композитов. В описанных методах модификации ферритов, например, Fe_3O_4 , их непосредственно обрабатывают APTES [33] или вначале при действии тетраэтоксисилана покрывают слоем SiO_2 , а затем полученный гибридный материал $Fe_3O_4@SiO_2$ функционализируют APTES [34]. Эти процедуры очень продолжительны по времени, требуют большого расхода модификаторов (TEOS, APTES) и органических растворителей, в среде которых обычно проводится процесс модификации. Нами разработан эффективный синтез ферритов модифицированным методом соосаждения [35], который заключается в обработке водных растворов MCl_2-FeCl_3 (1:2) ($M = Fe, Co, Ni$) раствором APTES в водном аммиаке с последующим непродолжительным нагреванием полученного геля. По сути, метод представляет собой золь-гель процесс, включающий стадии образования соответствующих гидроксидов, их дегидратацию с образованием золя MFe_2O_4 и далее геля [36]. Одновременно протекает процесс перекрестной дегидратации между поверхностными гидроксильными группами соответствующего фер-

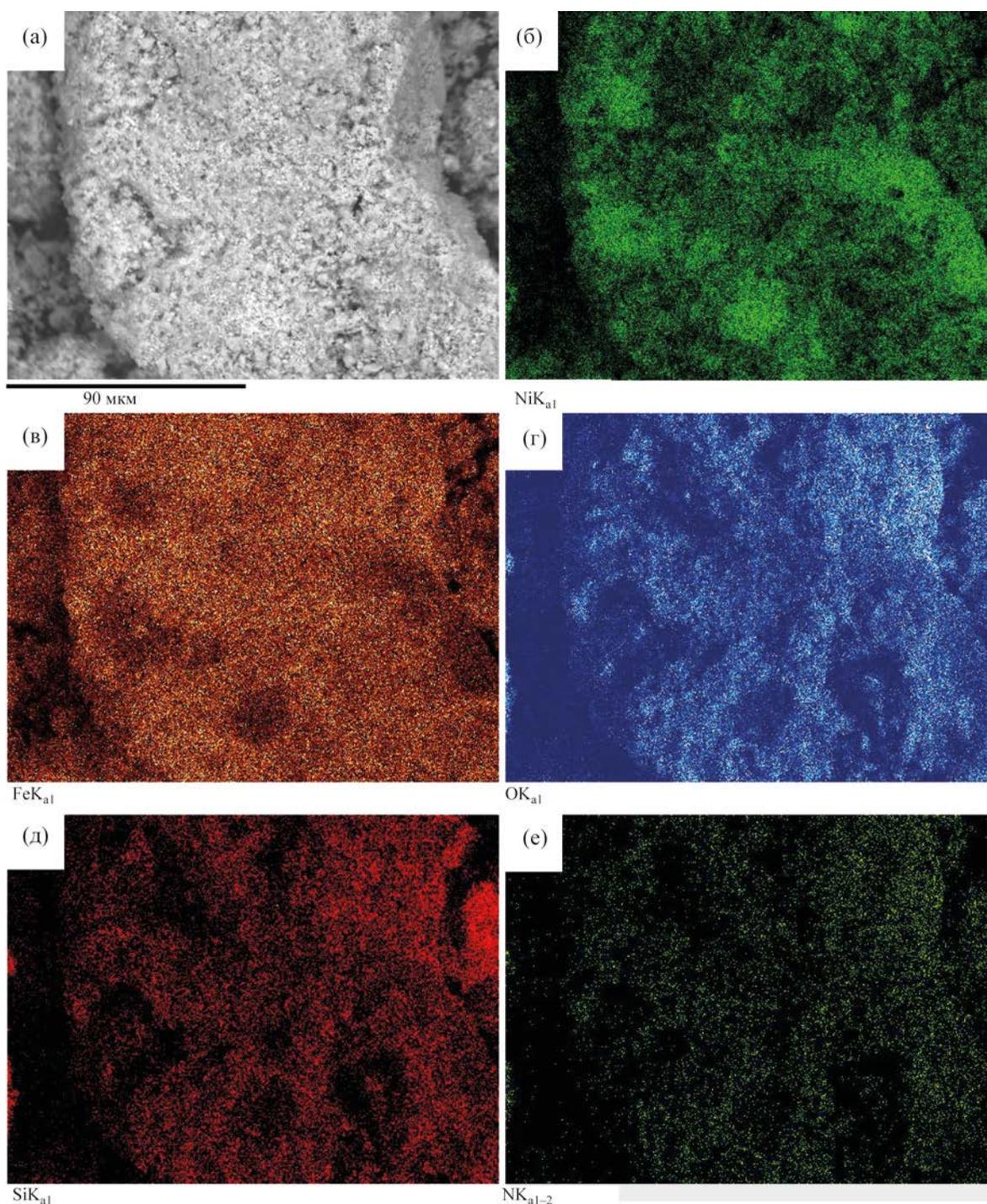


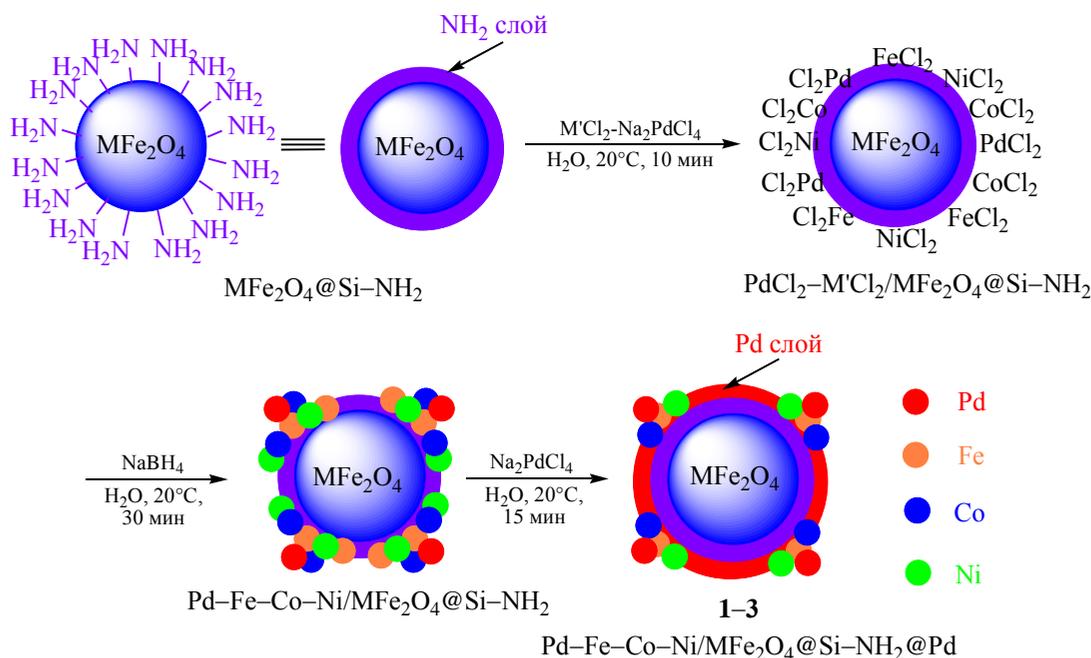
Рис. 1. СЭМ-Изображение (масштаб 90 мкм) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$ (а) с картами распределения элементов: никеля (б), железа (в), кислорода (г), кремния (д) и азота (е).

рита и гидролизовавшегося в водной среде АРТЕС (схема 1).

В результате были синтезированы модифицированные АРТЕС ферриты железа (магнетит), ни-

кея и кобальта $\text{MFe}_2\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$ (атомы углерода опущены) в виде черных магнитных порошков, содержащих, по данным элементного анализа, по ~ 2.8 мас% азота (~ 2.0 ммоль/г) и ~ 7.2 мас%

Схема 2.



(~6.0 ммоль/г) углерода, т. е. соотношение N:C = 1:3 во всех образцах равно ожидаемому. На рис. 1 представлены микрофотография композита $NiFe_2O_4@Si-NH_2$ с картами распределения элементов.

На модифицированные APTES ферриты $MFe_2O_4@Si-NH_2$ была нанесена смесь солей $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ и Na_2PdCl_4 из водного раствора. Адсорбция солей происходит довольно быстро (~10 мин), о чем свидетельствует полное обесцвечивание раствора. В результате были получены композиты $PdCl_2-M'Cl_2/MFe_2O_4@Si-NH_2$ ($M' = Fe, Co, Ni$) с адсорбированными хлоридами железа, кобальта, никеля и палладия. Последующим восстановлением полученных композитов избытком боргидрида натрия в воде были синтезированы полиметаллические композиты $Pd-Fe-Co-Ni/MFe_2O_4@Si-NH_2$. Поскольку эти материалы содержат коррозионно неустойчивое железо, они были дополнительно обработаны тетрахлорпалладатом натрия. В итоге, были получены полиметаллические композиты $Pd-Fe-Co-Ni/MFe_2O_4@Si-NH_2@Pd$ [$M = Fe$ (1), Co (2), Ni (3)] с защитным Pd-покрытием (схема 2).

По данным атомно-абсорбционного анализа, композиты **1–3** содержат по ~0.3 ммоль Pd/г и суммарно по ~0.7 ммоль металлов активаторов/г. Для сравнения активности в катализе по аналогичной схеме из Na_2PdCl_4 и $Fe_3O_4@Si-NH_2$ был получен композит $Pd-Fe_3O_4@Si-NH_2$ **4** с таким же содержанием палладия (~0.3 ммоль/г), как и в полиметаллических композитах. По данным СЭМ и ЭДС-анализа, композиты **1–4** характеризуются равномерным распределением по поверхности азотсодержащего модификатора, железа, кобальта, никеля и палладия, которые находятся в металлическом состоянии, так как ЭДС-анализ не выявил в составе композитов хлора. На рис. 2 представлены микрофотография композита $Pd-Fe-Co-Ni/CoFe_2O_4@Si-NH_2@Pd$ **2** с картами распределения элементов.

Испытание каталитической активности и проверка возможности регенерации полученных полиметаллических магнитных композитов **1–3** были проведены на модельной реакции 4-метоксифенилборной кислоты с 3-бромбензойной кислотой. Для оптимизации условий реакции и расширения синтетического потенциала новых катализаторов

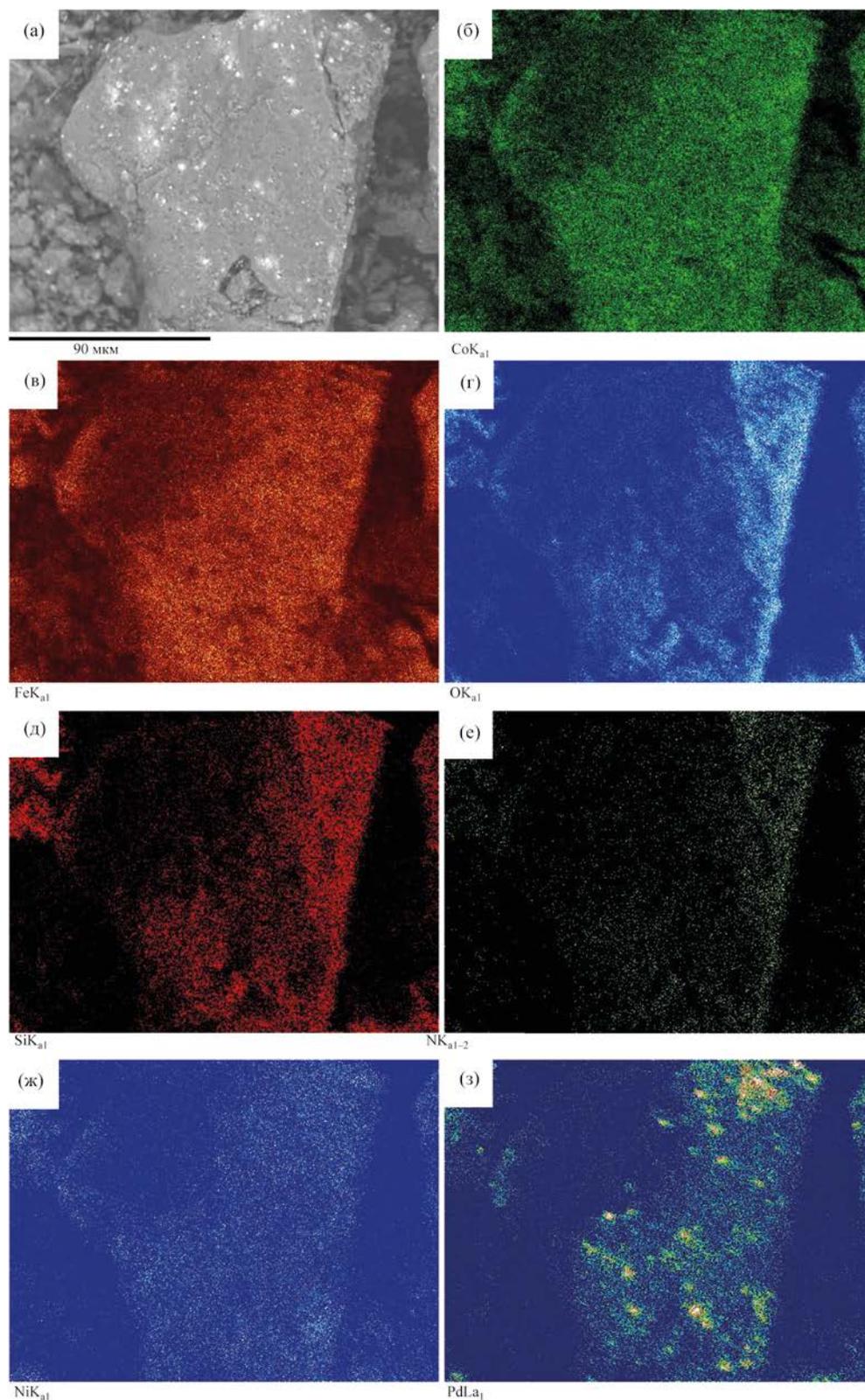
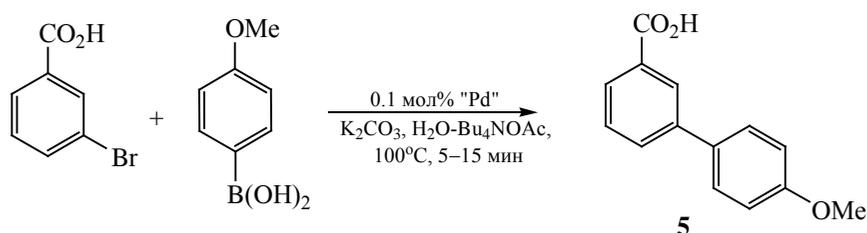


Рис. 2. СЭМ-Изображение (масштаб 90 мкм) композита Pd–Fe–Co–Ni/CoFe₂O₄@Si–NH₂@Pd **2** (а) с картами распределения элементов: кобальта (б), железа (в), кислорода (г), кремния (д), азота (е), никеля (ж) и палладия (з).

Таблица 1. Катализ полиметаллическими композитами Pd–Fe–Co–Ni/MFe₂O₄@Si–NH₂@Pd **1–3** реакции 3-бромбензойной кислоты с 4-метоксифенилборной кислотой^a



"Pd" = Pd–Fe–Co–Ni/MFe₂O₄@Si–NH₂@Pd (**1–3**), Pd–Fe₃O₄@Si–NH₂ (**4**).

№ опыта	Катализатор		<i>t</i> , °C	Время, мин	Выход, % ^б
1	Pd-Fe-Co-Ni/Fe ₃ O ₄ @Si-NH ₂ @Pd (1)		100	5	96 (100)
2 ^в			100	15	77
3	Pd-Fe-Co-Ni/CoFe ₂ O ₄ @Si-NH ₂ @Pd (2)		100	5	98 (100)
4 ^в			100	15	81
5	Pd-Fe-Co-Ni/NiFe ₂ O ₄ @Si-NH ₂ @Pd (3)		100	5	97
6 ^в			100	15	78
7	Pd-Fe ₃ O ₄ @Si-NH ₂ (4)		100	30	96 (100)
8 ^в			100	30	36
Рецикл	1	2	3	4	5
1 , 5 мин	97	96	96	94	95
2 , 5 мин	95	97	95	96	94 (100)
3 , 5 мин	97	96	94 (100)	95	96

^a Условия реакции: 1 ммоль AgBr, 1.2 ммоль AgB(OH)₂, 2.5 ммоль K₂CO₃, 0.1 мол% Pd (3.3 мг **1–4**), 5 мл 20%-ного водного раствора Bu₄NOAc, кипячение.

^б Препаративные выходы. В скобках приведены выходы по данным спектроскопии ЯМР ¹H.

^в В 5 мл воды.

было изучено влияние добавок ионных жидкостей на эффективность катализа в водной среде. Благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам, таким как нелетучесть, негорючесть, термическая стабильность и контролируемая смешиваемость, ионные жидкости привлекают большое внимание исследователей в качестве экологически чистых сред для проведения органических реакций и каталитических процессов [37]. Результаты исследований катализируемых палладием реакций кросс-сочетания в среде ионной жидкости детально проанализированы в обзоре [38]. К сожалению, в отличие от традиционных органических растворителей доступность ионных жидкостей из-за их высокой стоимости довольно ограничена. Кроме того, для достижения высоких выходов в среде ионной жидкости часто требуется использовать большое количество палладиевого катализатора (2–5 мол% Pd) [38]. Другой более до-

ступной альтернативой, как отмечалось выше, 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 использован тетрабутиламмонийацетат (Bu₄NOAc), легко получаемый в виде водного раствора с количественным выходом из доступного 20%-ного раствора Bu₄NOH при действии уксусной кислоты. Выбор Bu₄NOAc в качестве ионной жидкости обусловлен имеющимися в литературе данными по его эффективному применению в качестве добавки в реакции Сузуки с участием 2-галогендезапуринов в среде водного ацетонитрила [39].

Реакции проводили в присутствии полиметаллических магнитных композитов **1–3** (0.1 мол% Pd) в среде 20%-ного водного раствора ионной жид-

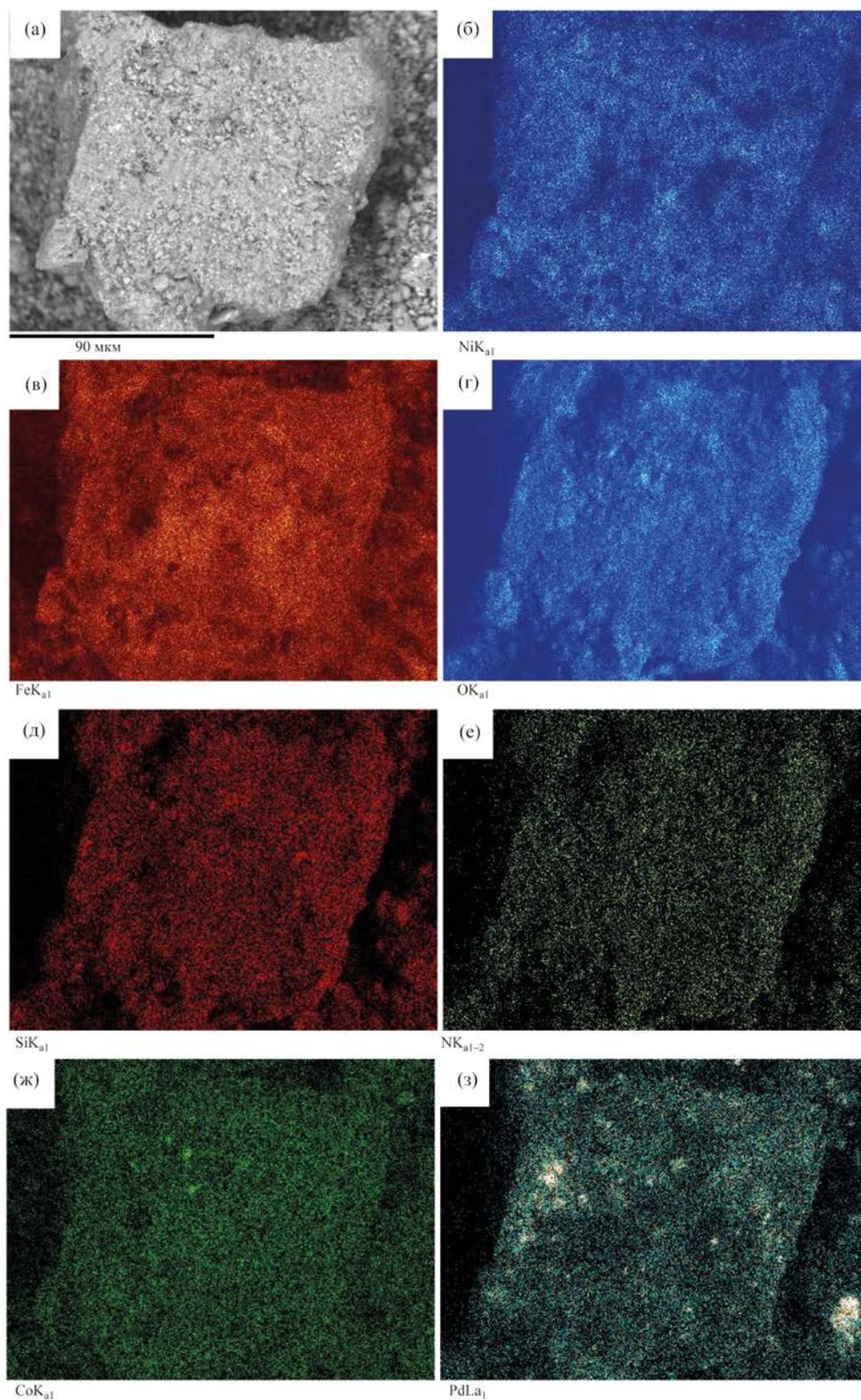
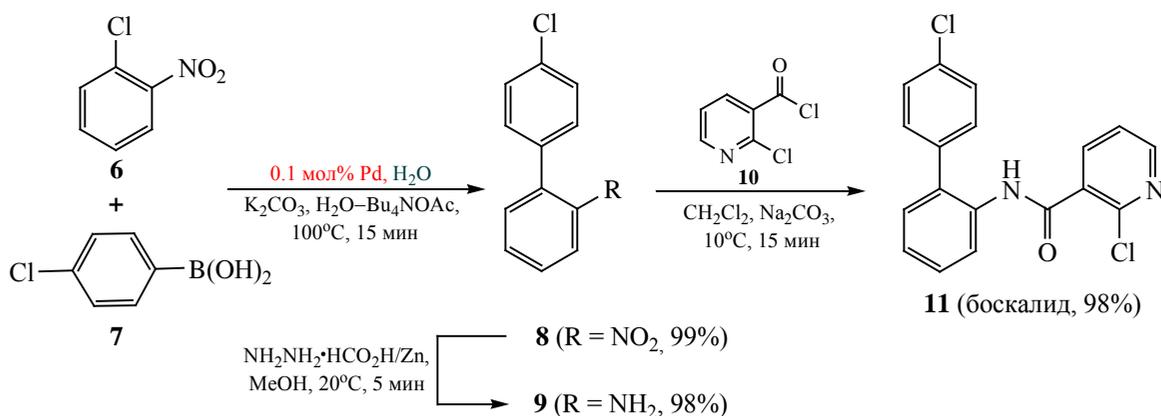


Рис. 3. СЭМ-Изображения (масштаб 90 мкм) регенерированного после 5 рециклов композита $\text{Pd-Fe-Co-Ni/NiFe}_2\text{O}_4@ \text{Si-NH}_2@ \text{Pd}$ 3 (а) с картами распределения элементов: никеля (б), железа (б), кислорода (г), кремния (д), азота (е), кобальта (ж) и палладия (з).

Схема 3.



"Pd" = Pd-Fe-Co-Ni/CoFe₂O₄@Si-NH₂@Pd (**2**).

кости Bu₄NOAc при температуре кипения воды в присутствии в качестве основания K₂CO₃. Важно отметить, что для осуществления реакции не требуется применения инертной атмосферы, реакции проводились на воздухе. Результаты тестирования полиметаллических магнитных композитов представлены в табл. 1.

Как видно из полученных данных, активность всех катализаторов **1–3** в растворе ионной жидкости очень высокая (продолжительность реакции составляет не более 5 мин) и после 5 рециклов остается практически на одном уровне [TON (число оборотов катализатора) до 10³, TOF (частота оборотов катализатора) до 1.2×10⁴ ч⁻¹]. Природа магнитного основания ожидаемо не влияет на выход продукта кросс-сочетания – 4'-метокси-[1,1'-бифенил]-3-карбоновой кислоты **5** (оп. № 1, 3 и 5). В отсутствие ионной жидкости при проведении реакций в воде активность катализа заметно снижается, но остается достаточно высокой. За 15 мин выход продукта кросс-сочетания достигает 77–81% (оп. № 2, 4 и 6). Анализ реакционных смесей методом атомно-абсорбционной спектроскопии после завершения реакций и отделения катализатора с помощью магнитной декантации не выявил наличия в растворе палладия на уровне чувствительности метода (~1 м. д.). Полученный в отсутствие более электроположительных металлов-активаторов монометаллический катализатор Pd-Fe₃O₄@Si-NH₂ **4** проявляет замет-

но меньшую активность: в ионной жидкости или в воде при 100°C за 30 мин выход целевого продукта составил 96 и 36% соответственно (оп. № 7 и 8). Высокая активность новых катализаторов может быть связана с тем, что в полученных полиметаллических композитах палладий достаточно прочно связывается с поверхностью металл(Fe-Co-Ni)-ферритного(MFe₂O₄) носителя, и 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. На рис. 3 приведены СЭМ изображения с данными ЭДС анализа композита Pd-Fe-Co-Ni/NiFe₂O₄@Si-NH₂@Pd **3** после 5 рециклов. Из представленных на рис. 3 данных можно сделать вывод о сохранении морфологии катализатора и дисперсности нанесенного палладия.

Синтетические возможности новых полиметаллических катализаторов на основе ферритов были проверены далее в синтезе практически важных соединений, таких как боскалид и дифлунизал, с использованием реакции Сузуки. Boscalid® [40] [2-хлор-N-(4'-хлордифенил-2-ил)никотинамид] является активным ингредиентом, присутствующим в нескольких фунгицидах (Emerald, Endura и Pristine), разработанных BASF и реализуемых на рынке с 2003 года. Текущий общий объем произ-

водства этого фунгицида может превышать 1000 т в год [41]. Боскалид характеризуется низкой токсичностью, высокой эффективностью и отсутствием перекрестной резистентности с другими фунгицидами. Он оказывает значительное подавляющее воздействие на серую гниль, черную пятнистость и мучнистую росу [42]. Хотя детальная информация в запатентованном BASF способе отсутствует, общая 3-стадийная схема синтеза боскалида включала: (1) катализируемое Pd кросс-сочетание 2-нитрохлорбензола с 4-хлорфенилборной кислотой (реакция Сузуки), (2) восстановление промежуточного нитробииарила и (3) ацилирование полученного на 2 стадии ариланилина в амид. Описанные в литературе методы синтеза боскалида характеризуются недостаточной эффективностью: высокий расход дорогостоящих Pd катализаторов, лигандов и эмульгаторов, большая длительность стадий кросс-сочетания и восстановления, часто в жестких условиях, применение опасных органических растворителей и сравнительно невысокий, не превышающий 90%, суммарный выход целевого продукта [43–46]. С целью интенсификации каждой стадии синтеза, увеличения выхода целевых продуктов и сокращения отходов нами разработана усовершенствованная методика синтеза боскалида (схема 3).

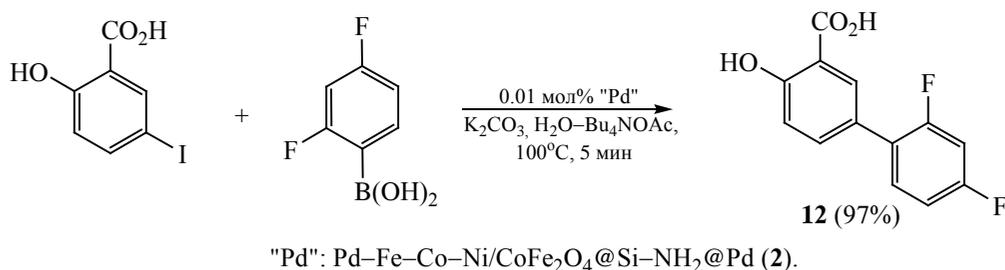
Для оптимизации первой стадии синтеза – реакции Сузуки с участием 2-нитрохлорбензола **6** и 4-хлорфенилборной кислоты **7** – мы использовали активный многоцветный магнитный палладиевый катализатор Pd–Fe–Co–Ni/CoFe₂O₄@Si–NH₂@Pd **2** (0.1 мол% Pd) на основе модифицированного феррита кобальта. Реакцию проводили в среде 20%-ного водного раствора ионной жидкости Bu₄NOAc при температуре кипения воды в присутствии в качестве основания K₂CO₃ на воздухе. Для упрощения процедуры отделения катализатора и выделения целевого продукта использовали избыток основания (3 ммоль K₂CO₃ на ммоль AgCl в 5 мл воды). В этих условиях, по данным ТСХ, реакция завершается за 15 мин с образованием ожидаемого 2-нитро-4'-хлор-1,1'-бифенила **8**. Следует отметить, что окончание реакции можно фиксировать также визуально по всплытию органической фазы, так как плотность образующегося биарила меньше плотности водной фазы, а исходного арилхлорида больше. После завершения реакции реакцию

смесь охлаждают до комнатной температуры, катализатор отделяют с помощью внешнего магнита, промывают водой, спиртом и используют повторно еще 2 раза. Полученный нитрохлорбифенил **8** отфильтровывали, промывали водой и сушили. Усредненный выход 2-нитро-4'-хлор-1,1'-бифенила **8** в 3 экспериментах (при 5 ммоль загрузке исходных соединений) на одной порции катализатора составил 99%. Чистота полученного нитросоединения **8** без перекристаллизации и хроматографии, по данным ЯМР и элементного анализа, была не менее 99%. Количественный выход и высокая чистота целевого продукта кросс-сочетания при незначительной продолжительности реакции, использование многоцветного магнитного палладиевого катализатора, доступного неорганического основания и ионной жидкости, простота выделения, а также проведение реакции в воде – самом экологически безопасном растворителе, исключили необходимость дальнейшей оптимизации процесса по катализатору, растворителю, основанию и методу выделения.

Из множества разработанных к настоящему времени методов и реагентов для восстановления нитро группы [47] нами была выбрана высокоэффективная и повсеместно доступная система на основе моноформата гидразиния NH₂NH₂·HCO₂H [48] и цинковой пыли в метаноле. Реакция восстановления протекает экзотермично и завершается менее, чем за 5 мин, давая 4'-хлорбифенил-2-амин **9** с выходом 98%. После перекристаллизации из гексана чистота полученного аминсоединения **9**, по данным ЯМР и элементного анализа, составила ~99%.

Заключительную стадию синтеза боскалида – ацилирование амина **9** – проводили в среде безводного хлористого метилена, высушенного над P₂O₅ и перегнанного непосредственно перед синтезом, поскольку 2-хлорникотиноилхлорид **10** гидролитически очень неустойчив и легко превращается в соответствующую кислоту при действии воды. Выход боскалида сильно зависел от применяемого основания. Так, в присутствии Et₃N (2 экв.) выход целевого амида **11** составил 67%, K₂CO₃ (2 экв.) – 92%, Na₂CO₃ (2 экв.) – 95%. Установлено, что, если количество карбоната натрия увеличить до 3 экв., то выход боскалида становится количественным. Необходимо отметить, что перед применением

Схема 4.



в синтезе коммерческий реактив (Na₂CO₃, безводный, ЧДА, ГОСТ 83-79) необходимо тщательно измельчить и дополнительно высушить (150°C, 1 ч).

Синтетический потенциал разработанных катализаторов был проверен также на примере синтеза лекарственной субстанции – дифлунизала (схема 4). Из 2,4-дифторфенилборной кислоты и 5-иодсалициловой кислоты при катализе Pd–Fe–Co–Ni/CoFe₂O₄@Si–NH₂@Pd **2** композитом (0.01 мол% Pd) в водном растворе ионной жидкости при 100°C за 5 мин с количественным выходом была получена 4-гидрокси-(2',4'-дифтор)бифенил-3-карбоновая кислота **12** (дифлунизал) — нестероидное противовоспалительное лекарственное средство с анальгетическим и жаропонижающим эффектом. Дифлунизал примерно в 20 раз эффективнее в тесте на гиперчувствительность и в 9 раз эффективнее при лечении адьювантного артрита, чем аспирин [49, 50].

Для сравнения можно привести недавно предложенный метод получения этого соединения реакцией 5-иодсалициловой кислоты с 2,4-дифторфенилтрифторборатом калия в среде глубокого эвтектического растворителя на основе хлорида холина и глицерина при катализе 1 мол% Pd(OAc)₂ (60°C, 5 ч, выход 98%). При использовании вместо трифторбората калия соответствующей арилборной кислоты выход дифлунизала в этих условиях уменьшался до 52% [51].

Таким образом, на основе модифицированных АРТЕС ферритов железа, кобальта и никеля получены магнитные полиметаллические гибридные материалы Pd–Fe–Co–Ni/MFe₂O₄@Si–NH₂@Pd, которые являются высокоэффективными катализаторами реакции Сузуки в водном растворе ион-

ной жидкости, легко отделяются от реакционной среды магнитной декантацией и могут быть использованы многократно без потери активности. Полученные данные могут быть полезны при разработке «зеленых» технологий катализа в тонком органическом синтезе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C (400 и 100 МГц соответственно) зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance II 400 в ДМСО-*d*₆, или CDCl₃. Масс-спектры записаны на приборе Agilent 6890N, оборудованном капиллярной колонкой Agilent HP-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) и детектором Agilent 5975C inert MSD, ионизация ЭУ с энергией электронов 70 эВ (температура испарителя – 250°C). Элементный анализ проведен на элементном CHNS-анализаторе vario Micro cube. Содержание палладия в полиметаллических композитах, реакционных смесях и продуктах кросс-сочетания определено 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 F₂₅₄. Температуры плавления определяли на приборе Кофлера. Реагенты и растворители (Aldrich, Acros Organics и Merck) использовали без дополнительной очистки.

Методика синтеза композитов Pd–Fe–Co–Ni/MFe₂O₄@Si–NH₂@Pd (1–3). 20 ммоль FeCl₃·6H₂O, 10 ммоль MCl₂ (M = Fe, Co, Ni) в виде соответствующих кристаллогидратов и 0.1 мл конц. HCl

(~1 ммоль) растворяли в 50 мл воды, предварительно насыщенной аргоном. Через 30 мин к полученным растворам при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона быстро прибавляли по 6 ммоль АРТЕС, предварительно растворенного в 20 мл 25%-ного водного аммиака. Образовавшиеся черные гели нагревали при 80°C в атмосфере аргона 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры маточные растворы декантировали с помощью внешнего магнита, черные осадки промывали водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром (3×20 мл) и сушили при комнатной температуре в вакууме масляного насоса в течение 3 ч. Выход модифицированных АРТЕС ферритов $\text{MFe}_2\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$ составил 2.81–2.86 г. По данным элементного анализа, образцы содержат по ~2.8% азота (~2 ммоль/г) и ~7.2% углерода (~6 ммоль/г), т. е. соотношение N:C = 1:3 равно теоретическому. Далее к 1 г каждого из композитов $\text{MFe}_2\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$ прибавляли раствор, содержащий по 0.3 ммоль кристаллогидратов FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 и 0.1 ммоль Na_2PdCl_4 в 5 мл воды, и перемешивали при 20°C до полного обесцвечивания растворов (~10 мин). Затем к полученным суспензиям $\text{PdCl}_2\text{-M'Cl}_2/\text{MFe}_2\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$ (M = Fe, Co, Ni) в атмосфере аргона по каплям прибавляли раствор 6 ммоль NaBH_4 в 6 мл воды. После завершения выделения водорода (~30 мин) полученные гибридные материалы $\text{Pd-Fe-Co-Ni/MFe}_2\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$ с помощью магнитной декантации отделяли от маточного раствора, последовательно промывали водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром (3×10 мл) и сушили при 80°C в течение 1 ч. Выход композитов $\text{Pd-Fe-Co-Ni/MFe}_2\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$ составил 1.03–1.07 г. Для повышения устойчивости композиты были обработаны палладием: к 0.5 г каждого из композитов при перемешивании прибавляли 2 мл воды и 1 мл 0.1 М водного раствора Na_2PdCl_4 (0.1 ммоль), перемешивание продолжали до полного обесцвечивания раствора Na_2PdCl_4 . Маточный раствор декантировали с помощью магнита, остаток промывали последовательно водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром (3×5 мл) и сушили при 80°C в течение 1 ч. Выход каждого из композитов $\text{Pd-Fe-Co-Ni/MFe}_2\text{O}_4@\text{Si-NH}_2@\text{Pd}$ с защитным Pd-покрытием составил ~0.51 г. По данным атомно-абсорбционного анализа, композиты

1–3 содержат по ~0.3 ммоль Pd/г и суммарно по ~0.7 ммоль металлов активаторов/г. Для сравнения активности в катализе по аналогичной схеме из Na_2PdCl_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$ был получен композит $\text{Pd-Fe}_3\text{O}_4@\text{Si-NH}_2$ **4**, содержащий такое же количество палладия (~0.3 ммоль/г), как и полиметаллические композиты **1–3**.

Реакция Сузуки при катализе композитами Fe-Co-Ni/MFe₂O₄@Si-NH₂@Pd 1–4 (общая методика). Предварительно 3.3 мг (0.1 мол% Pd) одного из композитов **1–4** в 5 мл 20% водного раствора Bu_4NOAc (или в 5 мл воды) диспергировали на ультразвуковой бане в течение 10 мин. Затем к полученному коллоидному раствору прибавляли 1.20 ммоль 4-метоксифенилборной кислоты, 1.00 ммоль 3-бромбензойной кислоты и 0.35 г (2.50 ммоль) K_2CO_3 . Реактор, снабженный обратным холодильником, помещали в предварительно нагретую до 160°C силиконовую баню, реакционную смесь интенсивно перемешивали 5–30 мин при кипении (выходы целевого соединения указаны в табл. 1). Ход реакций контролировали методом ТСХ (элюент – гексан– Et_2O , 3:1) с применением калибровочных растворов соответствующего биарила и арилбромиды (при мольном соотношении 1:1 и 9:1). После завершения реакции реакционную смесь разбавляли водой, катализатор отделяли с помощью внешнего магнита, промывали водой, этанолом и использовали повторно. Реакционную смесь далее фильтровали, добавляли 15 об% этилового спирта, нагревали до ~50°C и медленно подкисляли уксусной кислотой при перемешивании. В итоге сформировались хорошо фильтрующиеся осадки, и без применения хроматографических методов получились аналитически чистые образцы продукта кросс-сочетания – 4'-метокси-[1,1'-бифенил]-3-карбоновой кислоты **5**. Выход продукта в опытах № 1, 3, 7 и двух опытах по рециклам (табл. 1) определяли также методом ЯМР ^1H при использовании тетрахлорэтана (0.5 ммоль) в качестве внутреннего стандарта.

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 на роторном испарителе и получали

0.91–0.96 г (91–96%) тетрабутиламмонийацетата, который может быть использован повторно.

4'-Метокси-[1,1'-бифенил]-3-карбоновая кислота (5). Выход 0.224 г (98%) (оп. № 3), белый кристаллический порошок, т. пл. 203–204°C (т. пл. 202–203°C [52]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 3.83 с (3H, MeO), 7.05 д. д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, J 6.8, 2.1), 7.56 т (1H, H^{Ar} , J 7.7), 7.66 д. д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, J 6.8, 2.1), 7.83–7.94 м (2H, H^{Ar}), 8.11 д. д (1H, H^4 , J 7.8, 2.0), 13.12 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ_{C} , м. д.: 55.2 (MeO), 114.5 ($\text{C}^{3',5'}$), 126.8 (C^5), 127.5 (C^2), 127.9 ($\text{C}^{2',6'}$), 129.2 (C^6), 130.6 (C^4), 131.45 (C^3), 131.57 (C^1), 140.2 (C^1), 159.2 (C^4), 167.3 (COOH). Найдено, %: С 73.60; Н 5.39. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 73.67; Н 5.30.

2-Нитро-4'-хлор-1,1'-бифенил (8). Согласно общей методике смесь 5 ммоль 2-нитрохлорбензола **6**, 6 ммоль 4-хлорфенилборной кислоты **7**, 15 ммоль K_2CO_3 и 16.5 мг катализатора Pd–Fe–Co–Ni/CoFe₂O₄@Si–NH₂@Pd **2** (0.1 мол% Pd) в 25 мл 20%-ного водного раствора ионной жидкости Bu₄NOAc интенсивно перемешивали при кипячении 15 мин. В конце этого периода времени наблюдалось всплытие органической фазы (продукта кросс-сочетания). После завершения реакции реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, катализатор отделяли с помощью внешнего магнита, промывали водой, этиловым спиртом и использовали повторно еще 2 раза. Закристаллизовавшийся продукт кросс-сочетания отфильтровывали, промывали водой и сушили 10 ч при комнатной температуре. Усредненный выход в 3 экспериментах (при 5 ммоль загрузке исходных соединений) на одной порции катализатора **3** составил 99% (1.145 г, 1.169 г и 1.157 г). Желтый кристаллический порошок, т. пл. 61–62°C (т. пл. 59°C [53]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д., (J , Гц): 7.26 д. д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, J 8.1, 1.3), 7.42 д. д (3H, $\text{H}^{6,2',6'}$, J 8.1, 1.3), 7.53 т. д (1H, H^4 , J 8.0, 1.2), 7.63 т. д (1H, H^5 , J 7.6, 1.2), 7.89 д. д (1H, H^3 , J 8.0, 1.2). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 124.3 (C^3), 128.6 (C^4), 128.9 ($\text{C}^{2',6'}$), 129.3 ($\text{C}^{3',5'}$), 131.9 (C^6), 132.5 (C^5), 134.5 (C^1), 135.2 (C^4), 135.9 (C^1), 149.1 (C^2). Найдено, %: С, 61.62; Н, 3.53; Cl, 15.12; N, 5.94. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClNO}_2$. Вычислено, %: С 61.69; Н 3.45; Cl 15.17; N 5.99.

4'-Хлорбифенил-2-амин (9). Суспензию нитросоединения 2-нитро-4'-хлор-1,1'-бифенила **8** (5 ммоль) и цинковой пыли (10 ммоль) в 5 мл метанола перемешивали в атмосфере аргона с раствором (10 М.) моноформата гидразиния (2 мл, 20 ммоль) при комнатной температуре. Реакция протекала с выделением тепла. После завершения реакции (<5 мин, контроль по ТСХ) в реакционную смесь добавляли 5 мл метанола и фильтровали через небольшой слой силикагеля. Фильтрат упаривали, остаток растворяли в хлористом метиле, промывали насыщенным раствором хлорида натрия для удаления избытка моноформата гидразиния и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель удаляли на роторном испарителе и получали 0.995 г (98%) 4'-хлорбифенил-2-амин **9** в виде бесцветного масла, которое постепенно кристаллизовалось. Выход 0.995 г (98%), белые кристаллы, т. пл. 48–49°C (т. пл. 47–48°C [54]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.63 уш. с (2H, NH_2), 6.78 д. д (1H, H^3 , J 7.9, 1.0), 6.85 т. д (1H, H^5 , J 7.6, 1.0), 7.11 д. д (1H, H^6 , J 7.6, 1.5), 7.19 т. д (1H, H^4 , J 7.9, 1.0), 7.38–7.46 м (4H, $\text{H}^{2',3',5',6'}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 115.7 (C^3), 118.7 (C^5), 126.2 (C^1), 128.8 (C^6), 128.9 ($\text{C}^{2',6'}$), 130.3 (C^4), 130.4 ($\text{C}^{3',5'}$), 133.0 (C^4), 137.8 (C^1), 143.4 (C^2). Масс-спектр, m/z (I , %): 205 [$^{37}\text{Cl} - \text{M}$]⁺ (27), 204 (12), 203 [$^{35}\text{Cl} - \text{M}$]⁺ (100), 202 (13), 169 (17), 168 (55), 167 (34), 166 (16), 83 (26). Найдено, %: С 70.69; Н 5.01; N 6.84. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NCl}$. Вычислено, %: С 70.77; Н 4.95; N 6.88; Cl 17.41.

2-Хлор-N-(4'-хлордифенил-2-ил)никотинамид (11). К раствору 5 ммоль амина **9** в 10 мл безводного хлористого метилена прибавляли 15 ммоль Na_2CO_3 , предварительно тщательно измельченного и высушенного при 150°C в течение 1 ч, охлаждали до 10°C и по каплям прибавляли раствор 5.1 ммоль хлорангидрида **10** в 10 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивали при данной температуре 15 мин. По данным ТСХ, за это время реакция полностью закончилась. В реакционную смесь прибавляли 10 мл воды, органический слой отделяли, промывали насыщенным раствором NaCl и сушили Na_2SO_4 . Растворитель удаляли на роторном испарителе и получали после перекристаллизации из этанола 1.681 г (98%) 2-хлор-N-(4'-хлордифенил-2-ил)никотинамида **11**. Кристаллический порошок белого

цвета, т. пл. 145–146°C (т. пл. 143°C [55]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м. д. (J , Гц): 7.25–7.27 м (2H, $\text{H}^{5,\text{Py}(5)}$), 7.30–7.34 м (3H, $\text{H}^{4,3',5'}$), 7.39–7.47 м (3H, $\text{H}^{6,2',6'}$), 8.07 д. д (1H, H^3 , J 7.6, 2.0), 8.20 с (1H, NH), 8.35–8.40 м (2H, $\text{H}^{\text{Py}(4,6)}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 122.3 (C^3), 122.9 ($\text{C}^{\text{Py}(5)}$), 125.2 (C^5), 128.9 (C^6), 129.2 ($\text{C}^{3',5'}$), 130.3 (C^4), 130.8 ($\text{C}^{2',6'}$), 131.1 ($\text{C}^{\text{Py}(3)}$), 132.3 (C^2), 134.2 (C^1), 134.3 (C^4), 136.3 ($\text{C}^{1'}$), 140.0 ($\text{C}^{\text{Py}(4)}$), 146.6 ($\text{C}^{\text{Py}(2)}$), 151.2 ($\text{C}^{\text{Py}(6)}$), 162.5 (CO).

4-Гидрокси-(2',4'-дифтор)бифенил-3-карбоновая кислота (12) получали по общей методике из 5 ммоль 5-иодсалициловой кислоты и 6 ммоль 2,4-дифторфенилборной кислоты в присутствии 12.5 ммоль K_2CO_3 и 1.7 мг катализатора Pd–Fe–Co–Ni/CoFe₂O₄@Si–NH₂@Pd **2** (0.01 мол% Pd) в 25 мл 20%-ного водного раствора Bu_4NOAc при кипячении реакционной смеси в течение 5 мин. Выход 0.243 г (97%), белый кристаллический порошок, т. пл. 211–212°C (т. пл. 210–211°C [49]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ , м. д. (J , Гц): 7.06 д (1H, H^5 , J 8.8 Гц), 7.16 д. д. д (1H, H^5 , J 8.1, 8.1, 2.2 Гц), 7.33 д. д. д (1H, $\text{H}^{3'}$, J 9.9, 9.9, 2.2 Гц), 7.56 д. д (1H, $\text{H}^{6'}$, J 15.4, 8.8 Гц), 7.66 д (1H, H^6 , J 8.1 Гц), 7.91 с (1H, H^2). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ , м. д. (J , Гц): 105.1 д. д (C^3 , J_{CF} 27.1, 25.8), 112.1 д. д ($\text{C}^{5'}$, J_{CF} 20.8, 2.8); 113.2 (C^3); 117.6 (C^5); 123.7 д. д ($\text{C}^{1'}$, J_{CF} 12.5, 4.2); 125.1 (C^1), 130.3 д (C^2 , J_{CF} 2.8), 131.5 д. д ($\text{C}^{6'}$, J_{CF} 9.7, J_{CF} 4.2), 135.8 д (C^6 , J_{CF} 2.8), 158.9 д. д ($\text{C}^{2'}$, J_{CF} 226.1, 12.5), 160.7 (C^4), 161.8 д. д ($\text{C}^{4'}$, J_{CF} 224.7, 12.5), 171.6 (COOH). Найдено, %: C 62.32; H 3.29. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 62.41; H 3.22. F 15.19; O 19.18.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

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. *Beiranvand M., Habibi D.* // J. Mol. Struct. 2023. Vol. 1273. Article no. 134174. doi 10.1016/j.molstruc.2022.134174
2. *Sutar D.J., Zende S.N., Kadam A.N., Mali M.G., Mhaldar P.M., Tapase A.S., Bathula C., Lee S.W., Gokavi G.S.* // J. Organomet. Chem. 2023. Vol. 983. Article no. 122541. doi 10.1016/j.jorganchem.2022.122541
3. *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., Topchiiy 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
4. *Лагода Н.А., Видяева Е.В., Ларина Е.В., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф.* // ЖНХ. 2021. Т. 57. С. 92; *Lagoda N.A., Vidyayeva E.V., Larina E.V., Kurokhtina A.A., Schmidt A.F.* // Russ. J. Org. Chem. 2021. Vol. 57. P. 71. doi 10.1134/S1070428021010103
5. *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
6. *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
7. *Кинжалов М.А., Лузянин К.В.* // ЖНХ. 2022. Т. 67. С. 54; *Kinzhilov M.A., Luzyanin K.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. P. 48. doi 10.1134/S0036023622010065
8. *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
9. *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
10. *Polshettiwar V., Decottignies A., Len C., Fihri A.* // ChemSusChem. 2010. Vol. 3. P. 502. doi 10.1002/cssc.200900221
11. *Yousaf M., Zahoor A.F., Akhtar R., Ahmad M., Naheed S.* // Mol. Diversity. 2020. Vol. 24. P. 821. doi 10.1007/s11030-019-09988-7
12. *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
13. *Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu M., Bouhrara M., Basset J.M.* // Chem. Rev. 2011, Vol. 111. P. 3036. doi 10.1021/cr100230z
14. *Jose D.E., Kanchana U.S., Mathew T.V.* // J. Nanopart. Res. 2022. Vol. 24. N 89. doi 10.1007/s11051-022-05472-w

15. Бумагин Н.А., Петкевич С.К., Клецков 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
16. *Rai R.K., Tyagi D., Gupta K., Singh S.K.* // Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6. P. 3341. doi 10.1039/C5CY02225H
17. *Kalantari F., Ramazani A., Heravi M.R.P.* // Curr. Org. Chem. 2019. Vol. 23. P. 136. doi 10.2174/1385272823666190206142328
18. *Chopani S.M.H., Asadi S., Herav M.M.* // Curr. Org. Chem. 2020. Vol. 24. P. 2216. doi 10.2174/1385272824999200914111559
19. 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
20. *Kletskov A.V., Bumagin N.A., Petkevich S.K., Dikusar 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
21. *Kletskov A.V., Bumagin N.A., Zubkov F.I., Grudinina D.G., Potkin V.I.* // Synthesis. 2020. Vol. 52. P. 159. doi 10.1055/s-0039-1690688
22. 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
23. *Bumagin N.A.* // Catal. Commun. 2016. Vol. 79. P. 17. doi 10.1016/j.catcom.2016.02.016
24. Бумагин Н.А., Петкевич С.К., Клецков 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
25. *Быков В.В., Бумагин Н.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 1997. С. 1399; *Вуков V.V., Bumagin N.A.* // Russ. Chem. Bull. 1997. Vol. 46. P. 1344. doi 10.1007/BF02495939
26. *Bumagin N.A., Gulevich Y.V., Beletskaya I.P.* // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 282. P. 421. doi 10.1016/0022-328X(85)87200-4
27. *Bumagin N.A., Gulevich Y.V., Beletskaya I.P.* // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 285. P. 415. doi 10.1016/0022-328X(85)87385-X
28. 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.
29. 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.
30. *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. 1981. Vol. 17. P. 789.
31. *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. 1981. Vol. 17. P. 18.
32. *Kalantari F., Ramazani A., Heravi M.R.P.* // Curr. Org. Chem. 2019. Vol. 23. P. 136. doi 10.2174/1385272823666190206142328
33. *Saif B., Wang C., Chuan D., Shuang S.* // J. Biomater. Nanobiotechnol. 2015. Vol. 6. P. 267. doi 10.4236/jbnb.2015.64025
34. *Liu F., Niu F., Peng N., Su Y., Yang Y.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 18128. doi 10.1039/c4ra15968c
35. *Massart R.* // IEEE Trans. Magn. 1981. Vol. 17. P. 1247. doi 10.1109/TMAG.1981.1061188
36. *Hasany S.F., Abdurahman N.H., Sunarti A.R., Jose R.* // Current Nanoscience. 2013. Vol. 9. P. 561. doi 10.2174/15734137113099990085
37. *Singh S.K., Savoy A.W.* // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 297. Article no. 112038. doi 10.1016/j.molliq.2019.11203843
38. *Li J., Yang S., Wu W., Jiang H.* // Eur. J. Org. Chem. 2018. P. 1284. doi 10.1002/ejoc.201701509
39. *Savitha B., Sajith A.M., Joy M.N., Khader K.K.A., Muralidharan A., Padusha M.S.A., Bodke Y.D.* // Austr. J. Chem. 2015. Vol. 69. P. 618. doi 10.1071/CH15420
40. *Eicken K., Goetz K., Harreus A., Ammermann A., Lorenz G., Rang H.* Pat. EP 0545099B (1993).
41. *Torborg C., Beller M.* // Adv. Synth. Catal. 2009. Vol. 351. P. 3027. doi 10.1002/adsc.200900587
42. *Engel S., Oberding T.* Pat. WO 2006/092429A1 (2006).
43. *Glasnov T.N., Kappe C.O.* // Adv. Synth. Catal. 2010. Vol. 352. P. 3089. doi 10.1002/adsc.201000646
44. *Volovych I., Neumann M., Schmidt M., Buchner G., Yang J.-Y., Wölk J., Sottmann T., Strey R., Schomäcker R., Schwarzea M.* // RSC Adv. 2016, Vol. 6, P. 58279. doi 10.1039/c6ra10484c
45. *Drageset A., Elumalai V., Bjorsvik H.-R.* // React. Chem. Eng. 2018. Vol. 3, P. 550. doi 10.1039/C8RE00049B
46. *Takale B.S., Thakore R.R., Mallarapu R., Gallou F., Lipshutz B.H.* // Org. Process Res. Dev. 2020. Vol. 24. P. 101. doi 10.1021/acs.oprd.9b00455
47. *Orlandi M., Brenna D., Harms R., Jost S., Benaglia M.* // Org. Proc. Res. Dev. 2018. Vol. 22. P. 430. doi 10.1021/acs.oprd.6b00205
48. *Gowda S., Gowda B.K.K., Gowda D.C.* // Synth. Commun. 2003. Vol. 33. P. 281. doi 10.1081/SCC-120015713

49. Hannah J., Ruyle W.V., Jones H., Matzuk K.W., Kelly K.W., Witzel B.E., Holtz W.J., Houser R.A., Shen T.Y., Sarett L.H., Lotti V.J., Risley E.A., Van Arman C.G., Winter C.A. // *J. Med. Chem.* 1978. Vol. 21. P. 1093. doi 10.1021/jm00209a001
50. Brogden R.N., Heel R.C., Pake G.E., Speight T.M., Avery G.S // *Drugs.* 1980. Vol. 19. P. 84. doi 10.2165/00003495-198019020-00002
51. Dilauro G., Garcia S.M., Tagarelli D., Vitale P., Perna F.M., Capriati V. // *ChemSusChem.* 2018. Vol. 11. P. 3495. doi 10.1002/cssc.201801382
52. Marti-Centelles V., Burgete M.I., Galindo F., Izquier-do M.A., Kumar D.K., White A.J.P., Luis S.V., Vilar R. // *J. Org. Chem.* 2012. Vol. 77. P. 490. doi 10.1021/jo202077v
53. Elumalai V., Sandtorv A.H., Bjorsvik H.-R. // *Eur. J. Org. Chem.* 2016. P. 1344. doi 10.1002/ejoc.201501487
54. Huntress E.H., Seikel M.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1939. Vol. 61. P. 816. doi 10.1021/ja01873a014
55. Felpin F.-X., Fouquet E., Zakri C. // *Adv. Synth. Catal.* 2009. Vol. 351. P. 649. doi 10.1002/adsc.200800783

Reusable Pd-Polymetallic Catalysts Based on Magnetic Ferrites for Suzuki Reaction in Ionic Liquid

N. A. Bumagin^{a,*}

^a *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

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

Received February 23, 2023; revised May 1, 2023; accepted May 2, 2023

Based on magnetic ferrites of iron (magnetite), cobalt and nickel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) hybrid materials Pd-Fe-Co-Ni/MFe₂O₄@Si-NH₂@Pd (M = Fe, Co, Ni) with a protective palladium coating were synthesized. Due to the synergistic effect, new Pd-polymetallic composites exhibit high catalytic activity in the Suzuki reaction in an aqueous solution of an ionic liquid. The developed catalysts are easily removed from the reaction mixture by magnetic decantation and can be reused several times without loss of catalytic activity.

Keywords: palladium, ferrites, APTES, Pd-Fe-Co-Ni/MFe₂O₄@Si-NH₂@Pd composites, Suzuki reaction, ionic liquid