

УДК 547:546.98:541.128

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА МЕХАНИЗМА ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ МИЦОРОКИ–ХЕКА

© 2024 г. А. А. Курохтина^а, Е. В. Ларина^а, Н. А. Лагода^а, А. Ф. Шмидт^{а, *}

^аФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 18.11.2024 г.

После доработки 26.12.2024 г.

Принята к публикации 28.12.2024 г.

В работе представлены результаты исследования закономерностей дифференциальной селективности окислительной реакции Мицороки–Хека в условиях конкуренции пары алкенов или пары арилборных кислот. Продemonстрировано, что величина загрузки и природа (растворимый в условиях реакции или нерастворимый нанесенный на гетерогенную подложку) палладиевого предшественника катализатора не оказывает влияния на величину дифференциальной селективности по продуктам конкурирующих реакций. Такой результат указывает на сохранение неизменной природы каталитически активных частиц при использовании различных типов предшественника катализатора и изменении его загрузки в реакционную систему. В соответствии с общепринятыми представлениями о взаимных превращениях растворенных и твердых форм палладия в условиях реакций кросс-сочетания, такими частицами являются истинно растворенные молекулярные комплексы палладия.

Ключевые слова: гомогенный катализ, окислительная реакция Мицороки–Хека, механизм, палладий, конкурирующие реакции

DOI: 10.31857/S0453881124060049, EDN: QKLGDV

ВВЕДЕНИЕ

Реакция Мицороки–Хека, в оригинальном варианте представляющая собой сочетание арил- или винилгалогенидов с алкенами с образованием новой С–С-связи [1], благодаря многолетним интенсивным исследованиям получила развитие в виде множества модификаций, существенно расширяющих набор вовлекаемых в реакцию типов арилирующих реагентов в сравнении с первоначальным вариантом [2–4]. Одной из таких модификаций является так называемая окислительная реакция Мицороки–Хека между арилборными кислотами и алкенами [5–8], принципиальное отличие которой от реакции с использованием арилгалогенидов — необходимость окисления Pd(0), образующегося в результате восстановительного элиминирования продукта реакции — дизамещенного алкена — для регенерации каталитически активного Pd(+2), активирующего молекулу арилборной кислоты в стадии трансметаллирования после каждого каталитического цикла [7–11]. Как и для классической реакции с арилгалогенидами, окислительная реакция Мицороки–Хека с арилборны-

ми кислотами, несмотря на значительные успехи в развитии ее синтетического потенциала [5, 7, 9, 12, 13], характеризуется рядом нерешенных фундаментальных проблем, одна из которых — открытый вопрос о протекании реакции в растворе по механизму гомогенного катализа или на поверхности гетерогенных частиц палладия, используемых в качестве предшественника катализатора или формирующихся *in situ* в результате агломерации растворенных молекулярных комплексов [6, 14–16]. В качестве инструмента для различения механизмов гомогенного и гетерогенного катализа окислительной реакции Мицороки–Хека в настоящей работе нами был применен апробированный ранее на родственных реакциях кросс-сочетания подход по анализу закономерностей дифференциальной селективности конкурентных реакций при направленном варьировании условий проведения процесса [17–21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили в атмосфере кислорода. Отбираемые пробы реакционной

смеси анализировали на газожидкостном хроматографе Кристалл 5000.2 (“Хроматэк”, Россия, ДИП, колонка НР-5 15 м) с программированным нагревом от 110 до 250°C. Значения текущих концентраций веществ-участников реакции находили методом внутреннего стандарта (нафталин) с применением факторов отклика, определяемых по аутентичным образцам. Материальный баланс реакции рассчитывали в каждой пробе реакционной смеси с учетом количества израсходовавшихся субстратов и образовавшихся в результате реакции продуктов. Отклонения материального баланса от теоретического значения не превышали 5%.

Для оценки воспроизводимости каждый эксперимент выполняли 2 раза. Математическую обработку кинетических данных и построение фазовых траекторий осуществляли с помощью средств программы Microsoft Excel 2007 [22].

Приготовление катализаторов

Нанесенный палладиевый катализатор на углеродном носителе Pd/C (“Сибунит” [23]) с размером гранул 0.16–0.25 мм и содержанием Pd 4 мас. % готовили методом пропитки из Pd(OAc)₂ с последующей термообработкой и восстановлением муравьиной кислотой по методике, описанной в [19].

Нанесенный палладиевый катализатор на окиси алюминия Pd/Al₂O₃ с содержанием палладия 4 мас. % получали с использованием Al₂O₃, предварительно обработанного раствором 0.1 N HNO₃ с последующей сушкой на воздухе в течение 3 ч при 160°C и еще 3 ч при 400°C. Процедура нанесения палладия методом пропитки была аналогичной процедуре для Pd/C без восстановления нанесенного палладия муравьиной кислотой.

Нанесенный палладиевый катализатор на силикагеле Pd/SiO₂ с содержанием палладия 2.3 мас. % Pd готовили с использованием SiO₂, модифицированного 3-хлорпропилтриметоксисиланом и *N*-этилимидазолом по методике, описанной в [19]. В качестве наносимого активного компонента применяли хлорид палладия(II) без последующего восстановления.

Каталитические эксперименты

В окислительной реакции Мицороки–Хека в условиях конкуренции пары алкенов конкурирующие стирол и *n*-бутилакрилат (по 1.25 ммоль каждого) и нафталин в качестве внутреннего

стандарта для хроматографии (0.5 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 5 мл *N,N*-диметилформамида (ДМФА). Полученный раствор продували кислородом и вводили с помощью шприца в предварительно заполненный кислородом стеклянный реактор с отростком, снабженный резиновой мембраной, магнитным мешальником и присоединенным к стеклянному отростку реактора латексным шариком, заполненным кислородом. В реактор предварительно вносили 4-толилборную кислоту (5 ммоль), ацетат натрия (3.25 ммоль) в качестве основания, NBu₄Br (0.8 или 1.6 ммоль) и палладиевый предшественник катализатора (0.01–0.08 ммоль). Реакцию начинали, помещая реактор в предварительно нагретую до 80°C масляную баню при перемешивании (480 об/мин).

В окислительной реакции Мицороки–Хека в условиях конкуренции пары арилборных кислот стирол (5 ммоль) и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (0.5 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 5 мл ДМФА. Полученный раствор продували кислородом и вводили с помощью шприца в предварительно заполненный кислородом стеклянный реактор с отростком, снабженный резиновой мембраной, магнитным мешальником и присоединенным к стеклянному отростку реактора латексным шариком, заполненным кислородом. В реактор предварительно вносили конкурирующие фенилборную и 4-ацетилфенилборную кислоты (по 0.25 ммоль каждой), ацетат натрия (3.25 ммоль) в качестве основания, NBu₄Br (0.8 ммоль) и палладиевый предшественник катализатора (0.01–0.08 ммоль). Реакцию начинали, помещая реактор в предварительно нагретую до 80°C масляную баню при перемешивании (480 об/мин).

Пробы реакционной смеси периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Для хроматографического анализа 100 мкл пробы реакционного раствора экстрагировали 100 мкл смеси толуол/вода (1/1). Продолжительность реакции составляла 5–7 ч (в случае применения растворимых предшественников катализатора) и 48 ч (в случае применения нанесенных гетерогенных предшественников катализатора).

В качестве палладиевых предшественников катализатора использовали: PdCl₂, PdBr₂, Pd(OAc)₂, Pd/C, Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вопрос об участии истинно растворенных соединений палладия или гетерогенных (наноразмерных и более грубодисперсных) частиц металла в качестве активного катализатора образования продуктов в реакциях кросс-сочетания в течение многих лет не имеет однозначного ответа [24–26]. Основной причиной противоположных выводов, формулируемых разными исследовательскими группами, являются процессы взаимных превращений между потенциально активными растворимыми и твердыми формами палладия, протекающие вне зависимости от природы вводимого в реакционные системы предшественника катализатора (растворимый в условиях реакции или нерастворимый гетерогенный). Эти превращения реализуются в полной мере и в окислительной реакции Мицорки–Хека (схема 1).

В последние годы широкое распространение получила концепция так называемого коктейля катализаторов [27, 28], предполагающая наличие адаптивной способности каталитических систем, одновременно содержащих несколько различных типов потенциально активных частиц катализатора, к изменению их вкладов в суммарную величину конверсии субстратов в зависимости от условий реакции. В силу высокой чувствительности процессов взаимопревращения соединений палладия, находящихся в растворенном и твердом виде, к природе сочетающихся субстратов, а также условиям проведения процесса [24, 25], сформулировать универсальный вывод о природе соединений, ответственных за каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания, не представляет-

ся возможным. На наш взгляд, именно с этой особенностью связаны противоречивые результаты большого количества исследований, направленных на различение механизмов гомогенного и гетерогенного катализа, основой подавляющего большинства которых являются те или иные варианты тестирования реакции на гомогенность-гетерогенность (удаление твердой фазы катализатора, применение селективных каталитических ядов и т.д.) [29, 30]. В ситуации нестационарности концентраций активных и неактивных форм катализатора вследствие их взаимных превращений, а также зависимости относительных количеств различных форм палладия от применяемых условий конкретной реакции, результаты таких тестов нельзя рассматривать как однозначные [26, 28, 31–33]. Таким образом, с одной стороны, достоверный вывод о природе активного катализатора, обеспечивающего основной вклад в каталитическое превращение субстрата, может быть сделан только в некотором диапазоне условий. С другой стороны, для получения однозначных результатов методы исследования природы катализатора не должны зависеть от меняющейся в ходе реакции концентрации каталитически активных и неактивных форм.

В качестве простого и доступного метода, на результаты которого не влияет концентрация активного катализатора, нами было предложено использовать измерения величины дифференциальной селективности (ДС) реакции с помощью построения так называемых фазовых траекторий [17, 34], представляющих собой зависимости концентраций продуктов двух конкурирующих реакций друг от друга. Наклон фазовой траектории в любой ее точке равен от-

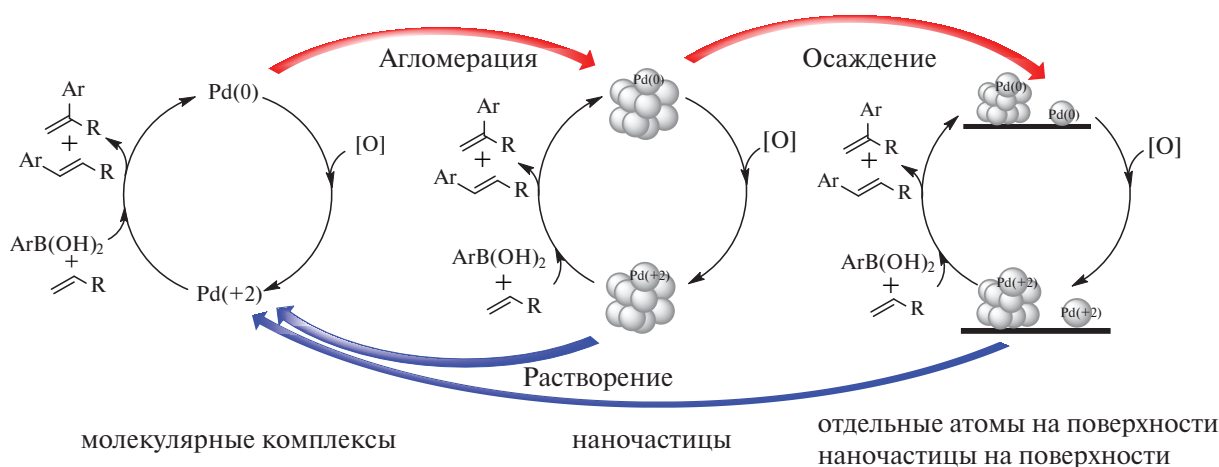


Схема 1. Взаимные превращения растворенных и твердых форм палладия в условиях окислительной реакции Мицорки–Хека.

ношению скоростей конкурирующих реакций, которое однозначно связано с величиной ДС в ее общепринятом понимании (отношение скорости расходования реагента в данный продукт к общей скорости расходования реагента в данный момент времени) и поэтому может использоваться как характеризующая ДС величина [17, 34]. Таким образом, совпадающие фазовые траектории, получаемые при варьировании условий проведения процесса, указывают на сохранение неизменной величины ДС, а следовательно, и природы активного катализатора, в то время как различие фазовых траекторий — это однозначное свидетельство изменения ДС и смены природы активных частиц.

В ситуации сосуществования нескольких потенциально активных форм катализатора (схема 1) в серии экспериментов, целью которых является сравнительный анализ величин ДС на предмет ее чувствительности к определенным параметрам, варьирование параметров должно быть построено таким образом, чтобы изменению подвергалась только одна из нескольких форм катализатора, в то время как остальные формы (их состав и строение) оставались постоянными. В этом случае вывод об участии формы, изменяющейся при варьировании условий реакции, в качестве каталитически активной или, напротив, не участвующей в катализе, сформулированный на основании различия или, соответственно, совпадения фазовых траекторий, будет корректным. В ходе многолетних исследований накоплен значительный массив экспериментальных данных о закономерностях взаимопревращений различных форм палладия в условиях реакций кросс-сочетания [24–26, 28, 30, 35]. Базируясь на этих данных, можно уверенно утверждать, что в качестве параметра, удовлетворяющего описанному критерию, можно рассматривать эксперименты с набором различных предшественников катализатора, обладающих различной способностью к растворению в условиях исследуемой реакции, а также с варьированием их загрузки в реакционную систему. Для катализа окислительной реакции Мицороки–Хека в настоящей работе нами используются так называемые “безлигандные” условия реакции, которые подразумевают отсутствие в реакционных системах (в том числе в составе применяемых палладиевых предшественников катализатора) сильных донорных органических лигандов (фосфинов, аминов, карбенов и т.п.). В такой ситуации состав истинно растворенных частиц (молекулярных комплексов $\text{Pd}(0)$

и $\text{Pd}(+2)$), стабилизированных анионами основания и галогенной соли, входящих в состав используемой каталитической системы, а также нейтральными молекулами координирующего растворителя [16, 24, 35–37]), в экспериментах с варьированием природы и загрузки предшественника катализатора остается постоянным. В то же время процесс образования наноразмерных и впоследствии более грубодисперсных частиц металлического палладия путем агрегации растворенных палладиевых частиц, реализующийся как при применении растворенных предшественников катализатора, так и в случае предшественников, нанесенных на гетерогенные носители вследствие растворения, как минимум, части палладия, является нелинейным с точки зрения химической кинетики [38–40]. Следовательно, различное количество палладия в растворе вследствие варьирования загрузки предшественника в реакционную систему или различной способности к растворению набора разных предшественников приведет к изменению размера и/или формы образующихся гетерогенных частиц. Соответственно, в ситуации каталитической активности таких частиц величина ДС в таких экспериментах будет различной.

Для различения гипотез образования продуктов окислительной реакции Мицороки–Хека по механизмам гомогенного или гетерогенного катализа закономерности ДС оценивались нами в условиях конкурентной реакции. Поскольку исследуемая реакция представляет собой сочетание двух различных по природе субстратов — алкена и арилборной кислоты — изучение закономерностей ДС с целью различения механизмов гомогенного и гетерогенного катализа может проводиться в условиях создания так называемой искусственной многомаршрутности путем использования пары конкурирующих алкенов или пары конкурирующих арилборных кислот. Независимая оценка величин ДС, определяемых в двух различных узлах сопряжения конкурентной реакции [41], повышает достоверность формулируемых выводов, что является принципиально важным в сложных каталитических процессах с нестационарной концентрацией активного катализатора.

Исследование закономерностей ДС окислительной реакции Мицороки–Хека в условиях конкуренции стирола и *n*-бутилакрилата и при применении 4-толилборной кислоты в качестве общего реагента (схема 2а) было проведено при использовании растворимых (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$)

и нанесенных на гетерогенные подложки нерастворимых (Pd/C , $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$) палладиевых предшественников катализатора. Как следует из полученных данных, фазовые траектории, построенные в координатах суммарных концентраций региоизомерных продуктов превращения каждого из конкурирующих алкенов, не изменялись в присутствии всех перечисленных предшественников катализатора (рис. 1). Такой результат указывает на неизменность величины ДС по конкурирующим алкенам и, следовательно, одинаковую природу каталитически активных соединений во всех экспериментах серии. В соответствии с приведенными выше рассуждениями о характере превращений растворенных и твердых форм палладия в условиях реакций кросс-сочетания, в качестве таких активных соединений выступают истинно растворенные молекулярные комплексы палладия. Отметим, что сформулированный вывод будет справедливым и в случае каталитической активности малоактивных кластеров палладия типа $[\text{Pd}(0)/\text{Pd}(+2)]_n$, также являющихся истинно растворенными

частицами с потенциальной каталитической активностью (схема 1) и представляющих собой переходную форму от мономолекулярных комплексов палладия к наноразмерным частицам [25, 42], поскольку, как и для мономолекулярных комплексов палладия, их состав при варьировании природы предшественника в “безлигандных” условиях не изменяется. Как минимум, полученный результат позволяет уверенно исключить из рассмотрения гипотезу протекания реакции на поверхности палладия, находящегося на гетерогенной подложке, которая в принципе отсутствует в экспериментах с использованием растворимых солей палладия в качестве предшественников катализатора, ДС в присутствии которых при этом совпадает с ДС в присутствии Pd/C или $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$.

Необходимо отметить, что в отличие от ситуации, когда фазовые траектории не совпадают при варьировании условий реакции, совпадение фазовых траекторий, помимо истинной неизменности ДС вследствие сохранения природы активных частиц катализатора, может быть об-

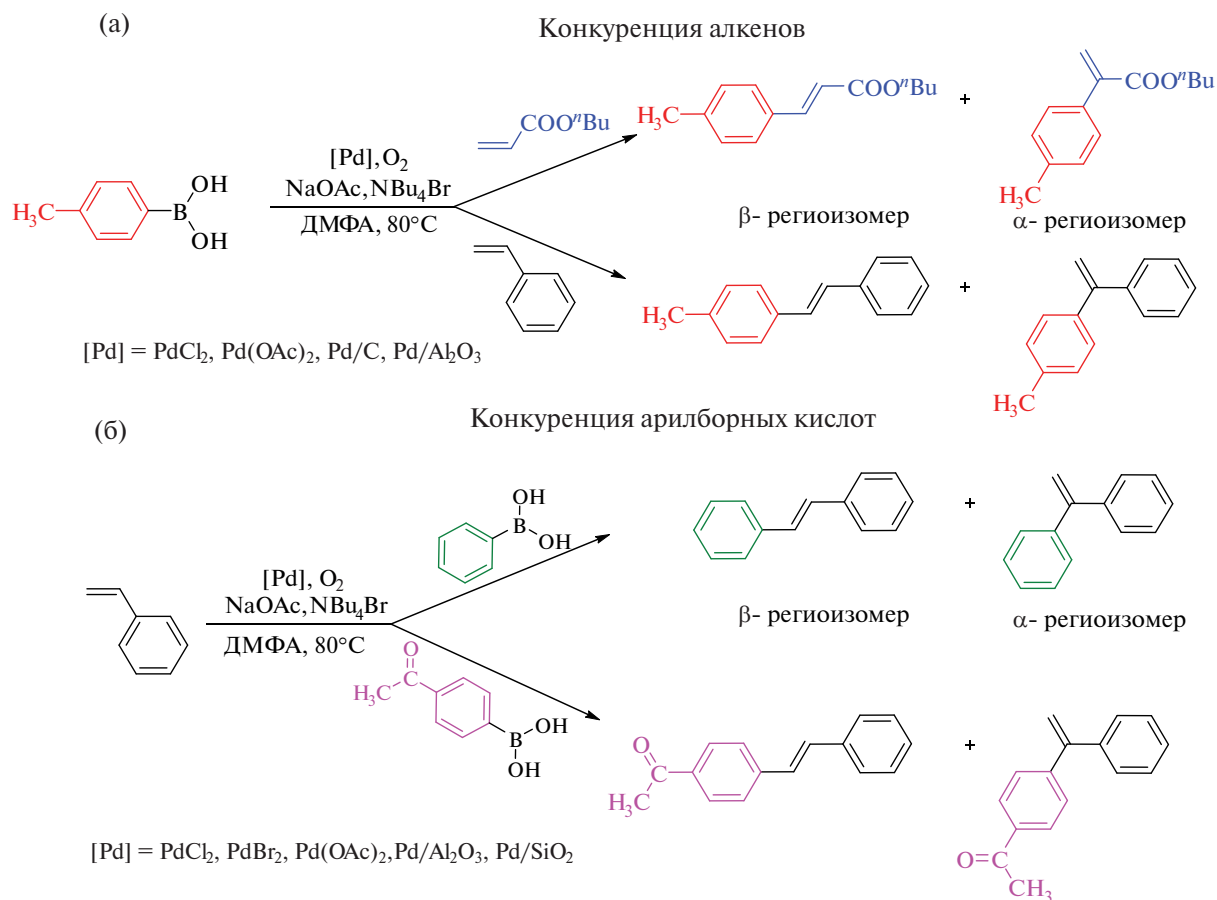


Схема 2. Окислительная реакция Мицуроки–Хека в условиях конкуренции пары алкенов (а) или пары арилборных кислот (б).

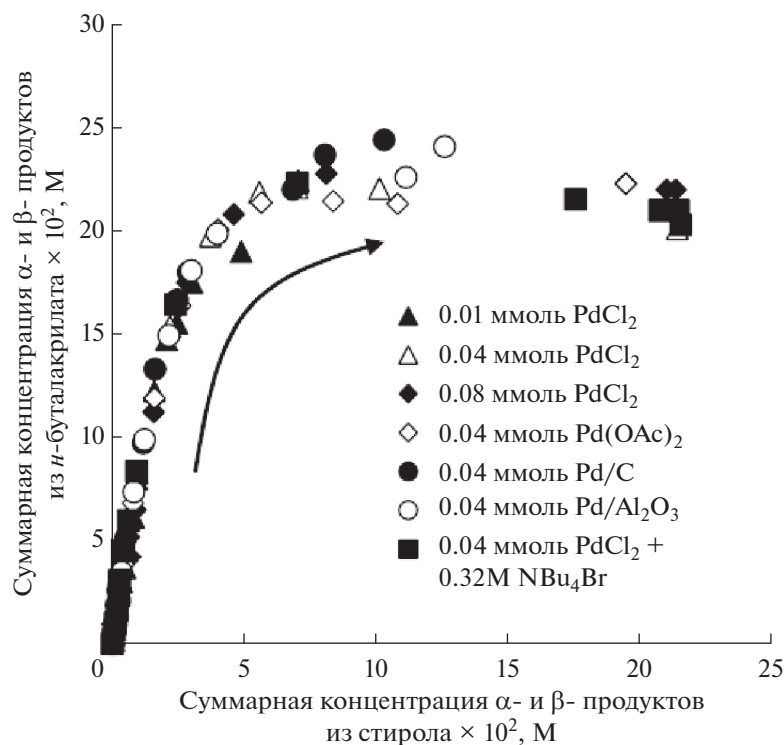


Рис. 1. Фазовые траектории окислительной реакции Мицороки–Хека, построенные в координатах суммарных концентраций продуктов превращения конкурирующих стирола и *n*-бутилакрилата в реакции с 4-толилборной кислотой (схема 2а), полученные в экспериментах с варьированием природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора. Условия реакции: [стирол] = [*n*-бутилакрлат] = 0.25 М; [4-толилборная кислота] = 1 М; [NaOAc] = 0.65 М; [NBu_4Br] = 0.16 М, если не указано иное; стрелкой показано направление развития реакции во времени.

условлено низкой чувствительностью ДС к изменению условий в совокупности с недостаточной точностью экспериментальных измерений концентраций веществ-участников реакции, используемых для построения фазовых траекторий [17]. В такой ситуации желательным является варьирование как можно большего числа параметров, способных повлиять на состояние активного катализатора и, следовательно, величину ДС. Для этого нами были проведены дополнительные эксперименты с различной загрузкой растворимого предшественника катализатора (PdCl_2). Совпадение полученных фазовых траекторий в этих экспериментах между собой, а также с набором фазовых траекторий экспериментов с различными типами предшественников катализатора (рис. 1) подтверждает гипотезу о неизменной природе активных частиц, которыми в таком случае являются истинно растворенные соединения палладия. Дополнительным свидетельством протекания катализа в растворе с участием молекулярных комплексов палладия является и совпадение величины ДС окислительной реакции Мицороки–Хека по продуктам превращения конкурирующих

алкенов при варьировании количества NBu_4Br , используемого в качестве добавки к каталитической системе. Известно, что галогенные соли тетраалкиламмония, с одной стороны, облегчают процесс растворения палладия с поверхности крупных гетерогенных частиц, изменяя их размеры, с другой — стабилизируют образующиеся в процессе растворения/агломерации наноразмерные частицы палладия [35]. Сохранение величины ДС реакции при варьировании концентрации NBu_4Br согласуется с протеканием катализа в фазе раствора с участием молекулярных комплексов палладия, состав которых в таких экспериментах не изменяется.

Необходимо отметить, что совпадение ДС при варьировании природы и концентрации предшественника катализатора может быть вызвано близкими или незначительными изменениями констант скоростей стадий взаимодействия конкурирующих реагентов с общим интермедиатом, что приводит к примерно постоянной ДС. Способом проверки такого предположения может являться исследование закономерностей ДС в отличающемся узле сопряжения конкурентной реакции, определяемой константами ско-

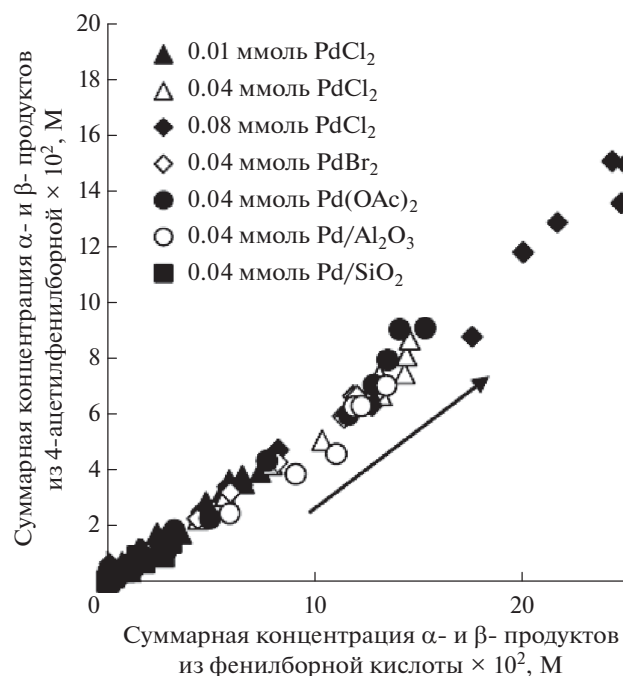


Рис. 2. Фазовые траектории окислительной реакции Мицороки–Хека, построенные в координатах суммарных концентраций продуктов превращения конкурирующих фенилборной и 4-ацетилфенилборной кислот в реакции со стиролом (схема 2б), полученные в экспериментах с варьированием природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора. Условия реакции: [стирол] = 1 М; [фенилборная кислота] = [4-ацетилфенилборная кислота] = 0.5 М; [NaOAc] = 0.65 М; [NBu₄Br] = 0.16 М; стрелкой показано направление развития реакции во времени.

ростей других элементарных стадий. Поэтому возможная чувствительность ДС окислительной реакции Мицороки–Хека к варьированию природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора была проверена нами и в условиях конкуренции пары арилборных кислот (схема 2б). Закономерности ДС по конкурирующим арилборным кислотам (рис. 2) были аналогичны таковым по конкурирующим алкенам (рис. 1). Фазовые траектории в экспериментах, отличающихся природой палладиевого предшественника катализатора, на примере растворимых (хлорид, бромид и ацетат палладия) и нерастворимых нанесенных на гетерогенную подложку (Pd/SiO₂ или Pd/Al₂O₃) соединений, а также в дополнительных экспериментах с различной загрузкой растворимого PdCl₂ хорошо совпадали между собой. Таким образом, совокупность результатов, полученных в условиях применения “безлигандных” палладиевых каталитических систем, согласуется с предположением об образовании продуктов окислительной реакции Мицороки–Хека

в растворе по механизму гомогенного катализа с участием молекулярных комплексов палладия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе экспериментальные данные о совпадении фазовых траекторий окислительной реакции Мицороки–Хека в серии экспериментов с использованием набора палладиевых предшественников катализатора, дающих разные доли истинно растворенного палладия в условиях каталитической реакции, указывают на сохранение неизменной величины ДС конкурентной реакции. При этом варьирование величины загрузки растворимого палладиевого предшественника так же не приводит к изменению вида фазовых траекторий и, соответственно, значения ДС. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют об одинаковой природе каталитически активных соединений, формирующихся в реакционной системе во всех перечисленных экспериментах. С учетом многочисленных данных об отсутствии влияния природы (растворимый или нерастворимый) и загрузки предшественника катализатора на состав истинно растворенных молекулярных комплексов и/или малоядерных кластеров палладия в так называемых “безлигандных” условиях, и, напротив, чувствительности размера и формы частиц гетерогенной (в том числе наноразмерной) фазы палладия к указанным факторам вследствие нелинейного процесса их формирования, полученные результаты согласуются с гипотезой протекания катализа окислительной реакции Мицороки–Хека в растворе по механизму истинно гомогенного катализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00035) с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rf.ru/ckp/3264/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heck R.F., Nolley J.P. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 2320.

2. Zhang X.-S., Han Y.-P., Zhang Y., Liang Y.-M. // *Adv. Synth. Catal.* 2023. V. 365. P. 2436.
3. Alisha M., Philip R.M., Anilkumar G. // *J. Organomet. Chem.* 2022. V. 959. Art. 122207.
4. Le Bras J., Muzart J. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 1170.
5. Cirillo D., Karlsson S., Bjørsvik H. // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. V. 40. P. 5519.
6. Motevalizadeh S.F., Alipour M., Ashori F., Samzadeh-Kermani A., Hamadi H., Ganjali M.R., Aghahosseini H., Ramazani A., Khoobi M., Gholibegloo E. // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. V. 32. P. e4123.
7. Odell L.R., Sävmarker J., Lindh J., Nilsson P., Larhed M. Addition Reactions with Formation of Carbon-Carbon Bonds: (V) The Oxidative Heck Reaction / In: *Comprehensive Organic Synthesis: Second Edition*, Ed. P. Knochel. Elsevier Ltd., 2014. P. 492.
8. Karimi B., Behzadnia H., Elhamifar D., Akhavan P.F., Esfahani F.K., Zamani A. // *Synthesis*. 2010. № 9. P. 1399.
9. Lee A.-L. // *Org. Biomol. Chem.* 2016. V. 14. P. 5357.
10. Mi X., Huang M., Guo H., Wu Y. // *Tetrahedron*. 2013. V. 69. P. 5123.
11. Zhou C., Larock R.C. // *J. Org. Chem.* 2006. V. 71. P. 3184.
12. Ourailidou M.E., Van Der Meer J.Y., Baas B.J., Jeronimus-Stratingh M., Gottumukkala A.L., Poelarends G.J., Minnaard A.J., Dekker F.J. // *ChemBioChem*. 2014. V. 15. P. 209.
13. Delcamp J.H., Gormisky P.E., White M.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 8460.
14. Han J., Sun X., Wang X., Wang Q., Hou S., Song X., Wei Y., Wang R., Ji W. // *Org. Lett.* 2020. V. 22. P. 1480.
15. Li Y., Sun N., Hao M., Zhang C.L., Li H., Zhu W.Q. // *Catal. Lett.* 2021. V. 151. P. 764.
16. Silarska E., Trzeciak A.M. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. V. 408. P. 1.
17. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 5. С. 555. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. P. 551.)
18. Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А., Григорьева Т.А., Шмидт А.Ф. // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. № 4. С. 428. (Larina E.V., Kurokhtina A.A., Lagoda N.A., Grigoryeva T.A., Schmidt A.F. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. P. 431.)
19. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Явсин Д.А., Гуревич С.А., Зеликман В.М., Кротова И.Н., Ростовщикова Т.Н., Тарханова И.Г. // *Кинетика и Катализ*. Т. 64. № 1. С. 39. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Yavsin D.A., Gurevich S.A., Zelikman V.M., Krotova I.N., Rostovshchikova T.N., Tarkhanova I.G. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. № 1. P. 32.)
20. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A. // *Organometallics*. 2024. V. 43. P. 1879.
21. Lagoda N.A., Larina E.V., Vidyayeva E.V., Kurokhtina A.A., Schmidt A.F. // *Org. Proc. Res. Dev.* 2021. V. 25. P. 916.
22. *Excel for Scientists and Engineers: Numerical Methods*. 2nd Ed. E.J. Billo. John Wiley & Sons, 2007. 480 p.
23. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. // *Российский химический журнал*. 2019. Т. 62. № 1–2. С. 141. (Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likholobov V.A. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. P. 532.)
24. Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 2249.
25. Jeddi N., Scott N.W.J., Fairlamb I.J.S. // *ACS Catal.* 2022. V. 12. P. 11615.
26. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 6. С. 760. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A. // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. P. 714.)
27. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. // *Organometallics*, 2012, 31, 1595.
28. Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P. // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2021. V. 31. P. 100502
29. Widegren J.A., Finke R.G. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V. 198. P. 317.
30. Crabtree R.H. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 1536.
31. Gorunova O.N., Novitskiy I.M., Grishin Y.K., Gloriov I.P., Roznyatovsky V.A., Khrustalev V.N., Kochetkov K.A., Dunina V.V. // *Organometallics*. 2018. V. 37. P. 2842.
32. Chernyshev V.M., Astakhov A.V., Chikunov I.E., Tyurin R.V., Eremin D.B., Ranny G.S., Khrustalev V.N., Ananikov V.P. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 2984.
33. Chagunda I.C., Fisher T., Schierling M., McIndoe J.S. // *Organometallics*. 2023. V. 42. P. 2938.
34. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 3439.
35. Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S. // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 1876.
36. Galushko A.S., Ilyushenkova V.V., Burykina J.V., Shaydullin R.R., Pentsak E.O., Ananikov V.P. // *Inorganics*. 2023. V. 11. P. 260.
37. Gnad C., Abram A., Urstöger A., Weigl F., Schuster M., Köhler K. // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 6030.
38. Handwerk D.R., Shipman P.D., Whitehead C.B., Özkarak S., Finke R.G. // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. P. 4852.
39. Finney E.E., Finke R.G. // *J. Coll. Interf. Sci.* 2008. V. 317. P. 351.
40. Schmidt A.F., Smirnov V.V. // *Top. Catal.* 2005. V. 32. P. 71.
41. Темкин О.Н. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. С. 326. (Temkin O.N. // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. P. 313.)
42. Polynski M.V., Ananikov V.P. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. Art. 3991.

Kinetic Evidence for Homogeneous Catalysis Mechanism in the Oxidative Mizoroki–Heck Reaction

A. A. Kurokhtina¹, E. V. Larina¹, N. A. Lagoda¹, and A. F. Schmidt^{1, *}

¹*Irkutsk State University, Chemical Department, K. Marx str., 1, Irkutsk, 664003 Russia*

**e-mail: aschmidt@chem.isu.ru*

The paper presents the results of the study of the differential selectivity patterns in the oxidative Mizoroki–Heck reaction under competition of two alkenes or of two arylboronic acids. It has been demonstrated that the loading and nature (soluble under the reaction conditions or insoluble deposited on a heterogeneous support) of the Pd catalyst precursor does not affect the differential selectivity of the products of competing reactions. The results obtained indicate that the nature of the catalytically active species remains unchanged when the nature and loading of the precursor is varied. In accordance with accepted view about the interconversions of dissolved and solid forms of palladium in cross-coupling reactions, such species are truly dissolved molecular Pd complexes.

Keywords: homogeneous catalysis, oxidative Mizoroki–Heck reaction, mechanism, palladium, competing reactions

FUNDING

This work was supported by Russian Science Foundation (grant no. 23-23-00035) using the facilities of the joint analytical center at the Irkutsk State University (<https://ckp-rf.ru/ckp/3264>).