

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+537.6

ОКИСЛЕНИЕ ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
ГЕТЕРОГЕННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ, ГРАФЕНА И ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2021 г. С. С. Шаповалов^{а, *}, А. С. Попова^{а, b}, Ю. В. Иони^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bРоссийский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

*e-mail: schss@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 07.07.2021 г.

Принята к публикации 08.07.2021 г.

Разработаны эффективные методы окисления дифенилацетилена в 1,2-дифенилдикетон (бензил) в ДМСО как на коммерчески доступных гетерогенных углеродсодержащих палладиевых катализаторах, так и на композитных материалах Pd-графен и Pd-оксид графена.

Ключевые слова: бензил, толан, палладий, графен, оксид графена

DOI: 10.31857/S0044457X21110143

ВВЕДЕНИЕ

Производные 1,2-дикетонов являются важными составляющими биологически активных молекул и природных продуктов [1], они широко применяются для синтеза различных органических материалов [2]. В частности, производные бензила, также известные как диарил-1,2-дикетоны, нашли применение в качестве противоопухолевых агентов [3], светочувствительных компонентов в фотоотверждаемых покрытиях и полимерах [4], ингибиторов коррозии [5] и т.д.

Получение таких соединений широко изучено. Наиболее простым и предпочтительным методом является окисление 1,2-диалкиларинол. Однако этот способ имеет ряд недостатков: жесткие условия и длительное время реакции, низкий выход, большинство окислителей применимы только для самого распространенного дифенилацетилена [6, 7].

Несмотря на то, что каталитическое окисление дифенилацетилена достаточно широко изучено [8], применению гетерогенных катализаторов уделено гораздо меньше внимания. Ранее сообщалось об использовании металлов, закрепленных на углероде, в качестве катализаторов окисления дифенилацетилена диметилсульфоксидом (ДМСО) [9] и пиридин-N-оксидом [10]. Составы Pd/C и Pt/C оказались наиболее активными, а Rh/C, Ru/C, Ni/C, Ir/C, Au/C не катализируют реакцию. Следует отметить специфичность данного окисления: использование толуола в качестве растворителя не приводит к образованию 1,2-ди-

кетонов. Предложенный каталитический цикл [9] предполагает образование комплексов Pd(II) и диметилсульфида.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей протекания реакции окисления дифенилацетилена в ДМСО с гетерогенными катализаторами, содержащими палладий на графене и его оксиде без добавления дополнительных окислителей, кроме кислорода воздуха. Эти носители [11, 12] широко используются для создания катализаторов на основе наночастиц благородных металлов [13–24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические реактивы (10% палладий на угле (влажность 50%), 3% палладий на активированном угле, 1% палладий на активированном угле (4–8 mesh, размер частиц 2.36–4.75 мм), все реактивы фирмы Acros Organics) и растворители (ООО “Химмед”) получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Для контроля полноты прохождения реакции использовали пластины для тонкослойной хроматографии (ТСХ) Macherey-Nagel с УФ-индикатором F254. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR для получения спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Для получения наночастиц палладия на поверхности оксида графена использовали раствор

Таблица 1. Окисление дифенилацетилена в присутствии Pd/C

| Катализатор | Количество Pd, мол. % | Время нагрева, ч | Выход, % |
|----------------------|-----------------------|------------------|----------|
| 4% Pd/графен | 10 | 973 | 50 |
| 1% Pd/графен | 10 | 973 | — |
| 4% Pd/оксид графена | 10 | 806 | 44 |
| 4% Pd/оксид графена | 5 | 950 | 37 |
| 1% Pd/C | 10 | 25.5 | 80 |
| 3% Pd/C | 10 | 49.5 | 75 |
| 10% Pd/C | 10 | 49.5 | 89 |
| 1% 2.36–4.75 мм Pd/C | 10 | 145.5 | 7 |

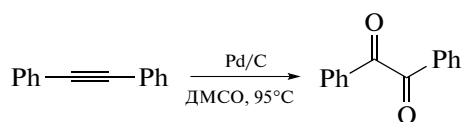
PdCl₂ в разбавленной соляной кислоте, который добавляли при перемешивании к дисперсии оксида графена и восстанавливали избытком сухого NaBH₄ с последующим центрифугированием (6000 об/мин) [24].

Для восстановления образцов Pd/оксид графена в Pd/графен образцы редиспергировали в изопропаноле посредством ультразвуковой обработки и нагревали в автоклаве при температуре ~300°C в течение 24 ч (рабочее давление 100 атм) [24].

Навески катализатора (мольное содержание палладия приведено в табл. 1) и дифенилацетилен (0.2 ммоль) растворяли в 1 мл ДМСО, полученную суспензию нагревали на масляной бане при температуре 95°C, контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью ТСХ (система толуол : гептан = 1 : 1).

Полученный бензил выделяли с помощью колоночной хроматографии (длина колонки 25 см, диаметр 2 см, элюент — смесь толуола и гептана в соотношении 1 : 1) на силикагеле. Фракцию, содержащую продукт, упаривали досуха и взвешивали.

ИК-спектр, см⁻¹ (НПВО): 3060 о.сл, ш, 1670 ср, 1596 сл, 1449 сл, 1324 о.сл, 1265 сл, 1210 ср, 1175 сл, 1098 о.сл, 1072 о.сл, 1024 о.сл, 1000 о.сл, 936 о.сл,

**Схема 1.** Окисление дифенилацетилена.

872 сл, 792 о.сл, 733 о.с, ш, 717 о.сл, 701 о.сл, 684 сл, 642 о.с, 615 о.сл, 466 о.сл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление толана или дифенилацетилена проводили при температуре 95°C в ДМСО на воздухе (схема 1). В качестве катализаторов использовали как ряд композиционных 2D-материалов Pd/графен и Pd/оксид графена, так и коммерчески доступные образцы палладия, нанесенного на сажу. Как упоминалось ранее, основная часть продукта образуется в течение 24 ч [8–10]. В нашем случае большое время нагревания обусловлено необходимостью обеспечить полную конверсию дифенилацетилена (табл. 1). Стоит отметить селективность данного процесса: образуется только 1,2-дифенилдикетон со следовыми количествами 2,3-дифенил-1-инденона, окрашивающими продукт реакции в ярко-желтый цвет.

Для образца 1% Pd/графен образуются следовые количества бензила и конверсии толана не происходит. При использовании образца с большей концентрацией палладия (4% Pd/графен) реакция протекает более активно и выход продукта составляет 50%. Следует отметить, что замена графена на его оксид в качестве носителя не приводит к существенному увеличению эффективности катализатора и выход бензила для 4% Pd/оксид графена даже через 800 ч не превышает 44%.

Наиболее эффективными катализаторами данной реакции оказались коммерчески доступные образцы палладия, закрепленного на саже: существенно снижается время достижения максимальной конверсии толана, и в случае образцов 1% Pd/C и 10% Pd/C удается достичь выхода бен-

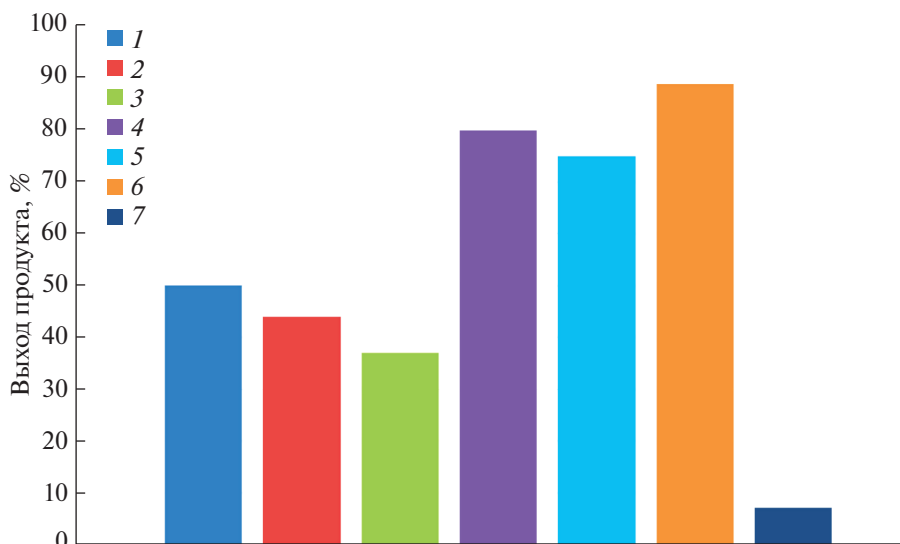


Рис. 1. Выход бензила при использовании различных катализаторов: 1 – 4% Pd/графен, 2 – 4% Pd/оксид графена 10 мол. %, 3 – 4% Pd/оксид графена 5 мол. %, 4 – 1% Pd/C, 5 – 3% Pd/C, 6 – 10% Pd/C, 7 – 1% 2.36–4.75 мм Pd/C.

зила до 80 и 89% соответственно. Однако катализатор, содержащий крупные углеродные частицы (2.36–4.75 мм), показывает очень низкую активность (выход целевого продукта составляет всего 7%). Это свидетельствует о том, что изменение морфологии нанокмозитов палладий-графен и палладий-оксид графена может привести к увеличению выхода реакции (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гетерогенные катализаторы, содержащие палладий, нанесенный на ряд углеродсодержащих носителей, эффективны в реакции окисления дифенилацетилена в ДМСО до 1,2-дифенилдикетона. Реакция обладает высокой селективностью. Нанокмозиты палладий-графен и палладий-оксид графена показывают умеренную каталитическую активность, но уступают коммерчески доступному катализатору (10% Pd/уголь).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh S.K., Saibaba V., Ravikumar V. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* 2004. V. 12. P. 1881. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.01.033>
2. Mahabusarakam W., Deachathai S., Phongpaichit S. et al. // *Phytochemistry*. 2004. V. 65. P. 1185. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2004.03.006>
3. Alkahraman Y.M.S.A., Yasinzai M., Singh G.S. // *Arch. Pharm. Res.* 2012. V. 35. P. 1009. <https://doi.org/10.1007/s12272-012-0608-7>
4. Marder S., Zesheng A., Barlow S. et al. Pat. 2008. US2008/223444.
5. Meyer-Luckel H., Paris S., Kielbassa A.M. Pat. 2006. US2006/167129.
6. Yuan L.-Z., Hamze A., Alami M. et al. // *Synthesis*. 2017. V. 49. P. 504. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1588608>
7. Xue J.-W., Zeng M., Hou X. et al. // *Asian J. Org. Chem.* 2018. V. 7. P. 212. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201700556>
8. Nobuta T., Tada N., Hattori K. et al. // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. № 8. P. 875. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.12.029>
9. Mori Sh., Takubo M., Yanase T. et al. // *Adv. Synth. Catal.* 2010. V. 352. P. 1630. <https://doi.org/10.1002/adsc.201000173>
10. Sawama Y., Takubo M., Mori Sh. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* 2011. P. 3361. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201001641>
11. Зуатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрьльник П.Г. // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. № 1. С. 131. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20010213>
12. Зуатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрьльник П.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. Т. 66. № 5. С. 837. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1816-6>
13. Nishina Y., Miyata J., Kawai R. et al. // *RSC Adv.* 2012. V. 2. P. 9380. <https://doi.org/10.1039/C2RA21185H>
14. Khan M., Shaik M.R., Adil S.F. et al. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 11728. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68124-w>

15. *Blandez F., Esteve-Adell I., Alvaro M. et al.* // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 2167.
<https://doi.org/10.1039/c4cy01486c>
16. *Kuniyil M., Kumar J.V.S., Adil S.F. et al.* // *Catalysts.* 2019. V. 9. P. 469.
<https://doi.org/10.3390/catal9050469>
17. *Scheuermann G.M., Rumi L., Steurer P. et al.* // *JACS.* 2009. V. 131. P. 8262.
<https://doi.org/10.1021/ja901105a>
18. *Bong S., Uhm S., Kim Y.-R. et al.* // *Electrocatalysis.* 2010. V. 1. P. 139.
<https://doi.org/10.1007/s12678-010-0021-2>
19. *Wei Z., Pan R., Hou Y. et al.* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 15664.
<https://doi.org/10.1038/srep15664>
20. *Santra S., Hota P.K., Bhattacharyya R. et al.* // *ACS Catal.* 2013. V. 3. P. 2776.
<https://doi.org/10.1021/cs400468h>
21. *Premi C., Jain N.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 74961.
<https://doi.org/10.1039/C6RA09996C>
22. *Rana S., Maddila S., Yalagala K. et al.* // *Appl. Catal. A. Gen.* 2015. V. 505. P. 539.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.018>
23. *Yang Q., Quan Z., Wu S. et al.* // *Tetrahedron.* 2015. V. 71. P. 6124.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.06.103>
24. *Иони Ю.В., Воронов В.В., Наумкин А.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 6. С. 783.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615060066>