

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

^бРоссийский 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,

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-

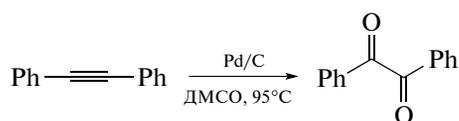


Схема 1. Окисление дифенилацетилена.

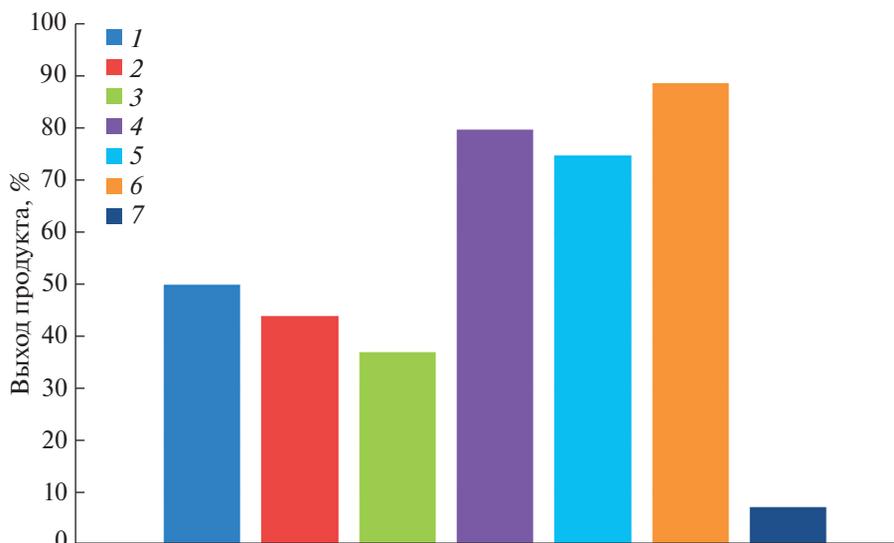


Рис. 1. Выход бензила при использовании различных катализаторов: 1 – 4% Pd/графен, 2 – 4% Pd/оксид графена 10 мол. %, 3 – 4% Pd/оксид графена 5 мол. %, 4 – 1% Pd/C, 5 – 3% Pd/C, 6 – 10% Pd/C, 7 – 1% 2.36–4.75 мм Pd/C.

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 нанокompозитов 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. Нанокompозиты 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>