

УДК 547.661

## ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-(1-ХЛОРЕТЕНИЛ)НАФТАЛИНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ Pd(0) НА СТЕКЛЯННОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2023 г. М. С. Мохаммед<sup>a</sup>, И. С. Ковалев<sup>a</sup>, Н. Н. Волкова<sup>a</sup>, Г. В. Зырянов<sup>a, b, \*</sup>,  
Б. Ч. Рану<sup>a, c</sup>, О. Н. Чупахин<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

<sup>b</sup> ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН» (ИОС УрО РАН),  
Россия, 620137 Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20

<sup>c</sup> School of Chemical Sciences, Indian Association for the Cultivation of Science, India, 700032 Kolkata  
\*e-mail: gvzyryanov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 12.02.2023 г.

Принята к публикации 13.02.2023 г.

При попытке получить 2-этинилнафталин из 2-(1-хлорэтенил)нафталина в стеклянном реакторе, содержащем на внутренней поверхности стенок следы палладиевой черни, получены продукты гомо- и кросс-сочетания. Продукты реакции охарактеризованы ГХМС методом.

**Ключевые слова:** наночастицы Pd(0), гомо-сочетание, кросс-сочетание, реакция Хека, реакция Соно-гаширы, реакция Фаворского–Шостаковского

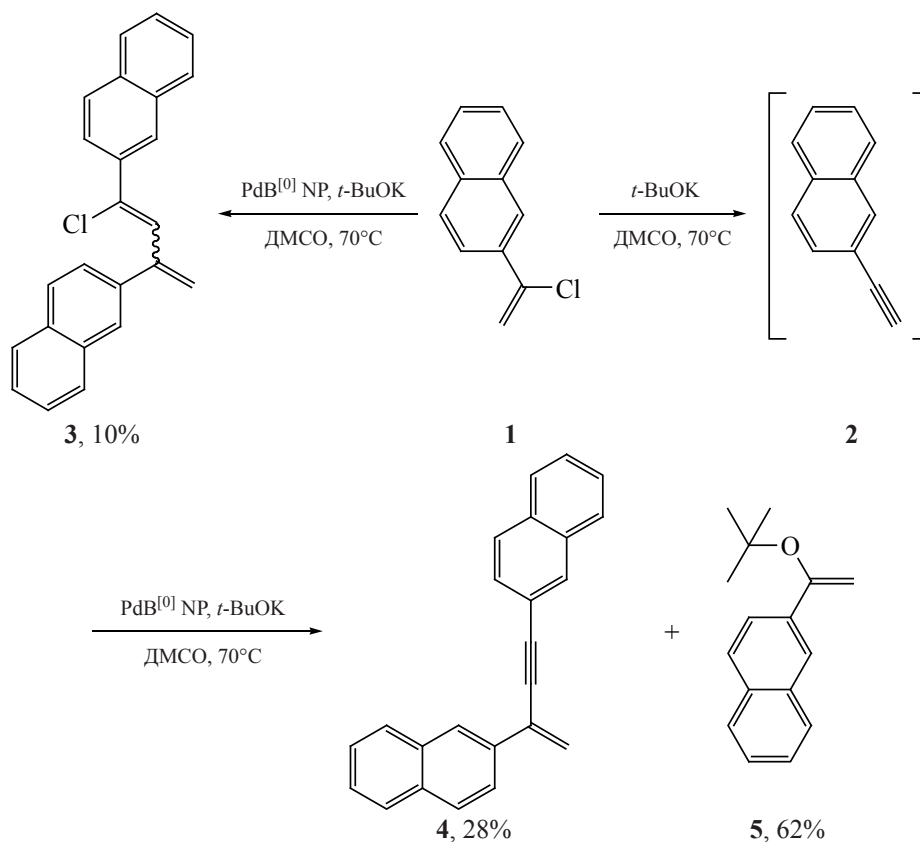
**DOI:** 10.31857/S0514749223070091, **EDN:** НТПРВН

В метал-катализируемых процессах повышение активности катализатора важно для уменьшения его загрузки, вплоть до следовых количеств, успешно катализирующих целевую реакцию [1]. Так, в статье [2] описано использование модифицированного серой стеклянной поверхности с закрепленными наночастицами палладия для использования в катализе многократно-повторяемого кросс-сочетания по Сузуки, причем поверхность катализатора содержала  $116 \pm 18$  мкг палладия. В наиболее типичном случае при многократном использовании одной и той же стеклянной посуды для реакций кросс-сочетания метал-катализируемая реакция легко протекает даже в отсутствие внешнего катализатора, так как следовое количество каталитически-активных частиц, например, нано-Pd(0) как наиболее типичного для реакций кросс-сочетания,

все еще удерживается на внутренней поверхности стекла. В идеальном случае стекло может выступать в качестве подложки для иммобилизации катализаторов на основе переходных металлов [3].

Нами была предпринята попытка получить 2-этинилнафталин (**2**) из 2-(1-хлорэтенил)нафталина (**1**) в стандартных условиях реакции дегидрогалогенирования (*трет*-бутоксид калия в ДМСО при 90°C) (схема 1). Неожиданно, мы обнаружили несколько продуктов реакции, среди которых, по данным ГХМС целевой продукт **2** не был обнаружен. Однако в составе продуктов был обнаружен продукт кросс-сочетания по Хеку (*Z,E*)-2,2'-(1-хлоробута-1,3-диен-1,3-диил)динафталин (**3**). Очевидно, что данная побочная реакция произошла из-за присутствия на внутренней поверхности

Схема 1



сти стекла колбы nano-частиц палладия (0), так как ранее в данной колбе проводились реакции кросс-сочетания с использованием тетракис(трифенилфосфин)Pd(0). Приведенные выше факты побудили нас исследовать некоторые превращения 2-(1-хлорэтилен)нафталина (**1**) в присутствии наночастиц-Pd(0) на стеклянной подложке, полученного как описано ранее [4]. Так, соединение (**1**) вместо ожидаемого продукта **2** приводило к продуктам **3**, **4**, а также продукту **5**, структура которых была доказана методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ГХМС.

Наблюдаемые превращения можно объяснить протекающими в реакционной массе реакциями Pd-катализируемого гомо-сочетания соединения **1** по Хеку (продукт **3**), а также реакцией кросс-сочетания Соногаширы (продукт **4**) генерированного *in situ* 2-нафтилацетилена (**3**) [5]. Образование эфира **5** можно объяснить протеканием реакции Фаворского–Шостаковского [6] между **2** и  $t\text{-BuOK}$ , взятом в избытке.

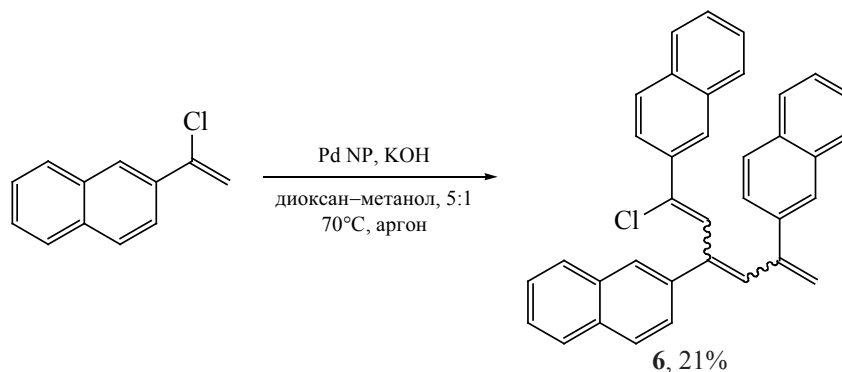
Нами была предпринята попытка провести реакцию с **1** в измененных условиях, для чего ис-

пользовался тот же стеклянный реактор, в качестве растворителя смесь (диоксан–метанол, 5:1, объемн.), в качестве основания твердая KOH. Реакция проводилась в атмосфере аргона при нагревании до  $70^\circ\text{C}$ . Смесь продуктов реакции выпала в виде масла. Реакционная масса была разбавлена водой и проэкстрагирована этилацетатом. Экстракт был исследован ГХМС методом. В результате были обнаружены два продукта превращения по Хеку, уже известный нам продукт **3** ( $m/z$  340), а также продукт более глубокого превращения, а именно 2,2',2''-(1-хлоргекса-1,3,5-триен-1,3,5-триил)тринафталин (**6**) ( $m/z$  492) (схема 2).

**2,2'-(1-Хлорбута-1,3-диен-1,3-диил)динафталин (**3**)**. Выход 72%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 5.23 с (1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.47 с (1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.28 с (1H), 7.46–7.83 м (7H), 7.96 м (2H), 8.10–8.27 м (4H), 8.35 с (1H). Масс-спектр (EI-MS),  $m/z$  ( $I$ , %): 340 (43) [ $M$ ] $^+$ .

**2,2-(Бут-3-ен-1-ин-1,3-диил)динафталин (**4**)**. Выход 28%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 5.52 с (1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.75 с (1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.24–7.75 м (7H),

Схема 2



7.87–8.15 м (6H), 8.22 с (1H). Масс-спектр (EI-MS),  $m/z$  ( $I$ , %): 304 (100)  $[M]^+$ .

**2-[1-(*трет*-Бутокс)винил]нафталин (5).** Выход 62%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.28 с [9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 4.31 с (1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.40 с (1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.51–8.15 м (6H), 8.23 с (1H). Масс-спектр (EI-MS),  $m/z$  ( $I$ , %): 226 (12)  $[M]^+$ .

**2,2',2''-(1-Хлоргекса-1,3,5-триен-1,3,5-триил)тринафталин (6).** Выход 21%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 4.89 с (1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.63 с (1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.81 с (1H), 7.15 с (1H), 7.43–7.73 м (9H), 7.85–7.96 м (5H), 8.10–8.32 м (6H), 8.60 с (1H). Масс-спектр (EI-MS),  $m/z$  ( $I$ , %): 492 (63)  $[M]^+$ .

Исходные вещества были синтезированы по известным методикам, остальные исходные материалы коммерчески доступны. ТСХ анализ был выполнен на пластинках Merck silica gel 60  $F_{254}$  с применением УФ-света. Колоночная хроматография была проведена с использованием силикагеля Merck silica gel 60. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  были записаны на приборе Bruker DRX-400. Масс-спектры электронного удара записаны на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы нами установлено, что в присутствии наночастиц Pd(0) в условиях реакции дегидрогалогенирования 2-(1-хлорэтинил)нафталин превращается в продукты гомо- и кросс-сочетания по Хеку и Соногашире в зависимости от условий проведения реакции и используемого основания. При использовании *трет*-бутоксида калия также наблюдалась побочная реакция Фаворского-Шостаковского с участием промежу-

точно-образующегося 2-этинилнафталина с образованием 2-[1-(*трет*-бутокс)винил]нафталина.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2022-1118 от 29 июня 2022 г.).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зырянов Григорий Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9692-2346>

Чупахин Олег Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1672-2476>

Ковалев Игорь Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0537-3274>

Волкова Наталья Николаевна, <https://orcid.org/0000-0003-3252-184X>

Рану Бриндабан Чандра, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9020-1401>

Мохаммед Мохаммед Самир Мохаммед, ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-0038-3040>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li X., Zhang J., Zhao X., Zhao Y., Li F., Li T., Wang D. *Nanoscale*. **2014**, *6*, 6473–6477. doi 10.1039/c4nr01136h
- Xiao M., Hoshiya N., Fujiki K., Honma T., Tameno Y., Shuto S., Fujioka H., Arisawa M. *Chem. Pharm. Bull.* **2016**, *64*, 1154–1160. doi 10.1248/cpb.c16-00261

3. Elhage A., Wang B., Marina N., Marin M.L., Cruz M., Lanterna A.E., Scaiano J.C. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6844–6852. doi 10.1039/c8sc02115e
4. Nishiwaki N., Mori Y., Fukuoka E., Asahara H., Hirao S., Sawayama J., Saigo K., Konishi T., Shimoda M. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *608*, 340–343. doi 10.1016/j.cplett.2014.06.005
5. Trost B.M., Sorum M.T., Chan C., Harms A.E., Rüh-ter G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 698–708. doi 10.1021/ja9624937
6. Shostakovskii M.F., Trofimov B.A., Atavin A.S., Lavrov V.I. *Russ. Chem. Rev.* **1968**, *37*, 907–919. doi 10.1070/rc1968v037n11abeh001713

## Transformations of 2-(1-Chloroethenyl)naphthalene in the Presence of Pd(0) Nanoparticles on a Glass Substrate

M. S. Mohammed<sup>a</sup>, I. S. Kovalev<sup>a</sup>, N. N. Volkova<sup>a</sup>, G. V. Zyryanov<sup>a, b, \*</sup>,  
B. C. Ranu<sup>a, c</sup>, and O. N. Chupakhin<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, ul. Mira, 19, Yekaterinburg, 620002 Russia

<sup>b</sup> I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
ul. S. Kovalevskoy, 22/20, Yekaterinburg, 620137 Russia

<sup>c</sup> School of Chemical Sciences, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Kolkata 700032, India  
\*e-mail: gvzyryanov@gmail.com

Received February 1, 2023; revised February 12, 2023; accepted February 13, 2023

Homo- and cross-coupling products were obtained in an attempt to obtain 2-ethynyl-naphthalene from 2-(1-chloroethenyl)naphthalene in a glass reactor contaminated with palladium black nanoparticles on the inner wall. The structure of reaction products was characterized by the GC-MS method.

**Keywords:** Pd(0) nanoparticles, homo-coupling, cross-coupling, Heck reaction, Sonogashira reaction, Favorsky-Shostakovskiy reaction