

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **031533**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.01.31

(21) Номер заявки
201700475

(22) Дата подачи заявки
2017.09.20

(51) Int. Cl. **C07C 2/76** (2006.01)
C07C 15/50 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)
B01J 31/06 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,4-ДИФЕНИЛБУТАДИИНА-1,3 РЕАКЦИЕЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ**

(43) **2018.11.30**

(96) **2017/EA/0074 (BY) 2017.09.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ
ФХП БГУ) (BY)**

(56) Б.А. ТРОФИМОВ и др.
Нанокompозиты Pd(0)-арабиногалактан как
катализаторы димеризации ацетиленовых
соединений// Доклады академии наук, 2007, т. 417,
№ 1, с. 62-64
ANTONIO LEYVA-PEREZ et al. Gold redox
catalytic cycles for the oxidative coupling of alkynes,
ACS Catalysis, 2012, 2, 121-126
JP-A-05086128

(72) Изобретатель:
**Зураев Александр Викторович,
Григорьев Юрий Викторович,
Григорьева Инна Михайловна,
Ивашкевич Олег Анатольевич (BY)**

(57) Изобретение относится к области органической химии и химического катализа, а именно к методам получения 1,4-дифенил-1,3-бутадиина реакцией кросс-сочетания. Задачей изобретения является разработка обеспечивающего высокий выход 1,4-дифенил-1,3-бутадиина способа кросс-сочетания фенилацетилен, а также не содержащего драгоценных металлов гетерогенного рециклируемого катализатора для его осуществления. Поставленная задача достигается тем, что в способе получения 1,4-дифенилбутадиина-1,3 реакцией кросс-сочетания в присутствии катализатора реакцию кросс-сочетания проводят в тетрагидрофуране при комнатной температуре, в качестве основания используют пиридин при мольном соотношении фенилацетилен:пиридин 1:1, а в качестве катализатора - медьсодержащий нанокompозит, получаемый термоллизом медной соли поли-5-винилтетразола при весовом соотношении фенилацетилен:катализатор 250:1-150:1.

B1**031533****031533****B1**

Изобретение относится к области органической химии и химического катализа, а именно к методам получения 1,4-дифенил-1,3-бутадиина реакцией кросс-сочетания.

1,4-Дифенилбутадиин-1,3 представляет собой мономер для синтеза парамагнитного полимера полидифенилбутадиина, находящего применение в качестве компонента фотопроводящих материалов и электрофотографических слоев [1]. Также 1,4-дифенилбутадиин-1,3 широко применяется в терморактивных композициях и в качестве прекурсора в синтезе природных и биоактивных соединений [2, 3].

Известно достаточно много методов получения 1,4-дифенил-1,3-бутадиина. Наиболее известными из них являются методы, основанные на реакциях окислительного кросс-сочетания терминальных ацетиленов: Глэйзера-Хэя [4], Кадио-Ходскевича [5] и Эглингтона [6]. Наиболее исследованной и популярной из этих реакций является реакция Глэйзера-Хэя, которая, по существу, представляет собой модификацию классической реакции окислительного кросс-сочетания Глэйзера, основанной на гомогенном катализе координационными соединениями Pd, Cu и Au [7-10]. Несмотря на высокую эффективность таких каталитических систем, их недостатками являются невозможность многократного использования катализатора, высокая стоимость используемых благородных металлов, а также необходимость использования труднодоступных лигандов.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения 1,4-дифенилбутадиина-1,3 путем реакции кросс-сочетания фенилацетилена с использованием в качестве гетерогенного катализатора Pd(0)-арабиногалактанового нанокompозита. Основными недостатками этого способа являются использование в качестве катализатора труднодоступного и дорогого палладийсодержащего катализатора, а также относительно невысокий (45%) выход целевого 1,4-дифенилбутадиина-1,3. К недостаткам этого способа можно также отнести необходимость использования повышенной температуры при проведении процесса [11].

Задачей настоящего изобретения является разработка обеспечивающего высокий выход 1,4-дифенилбутадиина-1,3 способа кросс-сочетания фенилацетилена, а также не содержащего драгоценных металлов гетерогенного рециклируемого катализатора для его осуществления.

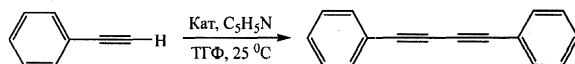
Поставленная задача достигается тем, что в способе получения 1,4-дифенилбутадиина-1,3 реакцией кросс-сочетания в присутствии катализатора реакцию кросс-сочетания проводят в тетрагидрофуране при комнатной температуре, в качестве основания используют пиридин при мольном соотношении фенилацетилен:пиридин 1:1, а в качестве катализатора - медьсодержащий нанокompозит, получаемый термолизом медной соли поли-5-винилтетразола при весовом соотношении фенилацетилен:катализатор 250:1-150:1.

Экспериментально было установлено, что при мольном соотношении фенилацетилен:пиридин 1:1 процесс протекает максимально эффективно. Отклонение от данного мольного соотношения приводит к снижению эффективности протекания реакции. Также экспериментально установлено, что использование фенилацетилена и катализатора в весовом отношении 300:1 приводит к значительному снижению выхода целевого продукта в реакции получения 1,4-дифенилбутадиина-1,3 (81%). При весовом соотношении фенилацетилен:катализатор 120:1 выход 1,4-дифенилбутадиина-1,3 остается таким же, как и при соотношении 150:1, что свидетельствует о нецелесообразности увеличения количества катализатора при проведении процесса.

Медьсодержащий нанокompозит, применяемый в качестве катализатора, получают следующим образом: к перемешиваемому насыщенному водному раствору нитрата или хлорида меди(II) при комнатной температуре добавляют водный раствор натриевой соли поли-5-винилтетразола (ПВТ) при мольном соотношении полимер:соль меди 1:2. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 2 ч, после чего образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой, этиловым спиртом и сушат в вакууме при температуре не выше 90°C. Далее, полученную медную соль ПВТ термолизуют при температуре 300°C в течение 3-5 мин. В результате получают темно-коричневый пористый порошок, содержащий около 50 мас.% меди в виде наноразмерных (10-50 нм) частиц, инкорпорированных в полимерную матрицу.

Натриевую соль ПВТ получают растворением полимера в водном растворе гидроксида натрия при мольном соотношении щелочь:полимер 1:1.

Получаемый медьсодержащий нанокompозит проявляет высокую каталитическую активность в реакции кросс-сочетания фенилацетилена.



Результаты изучения возможности повторного использования медьсодержащего нанокompозита в качестве катализатора реакции кросс-сочетания фенилацетилена представлены в таблице.

Регенерацию катализатора после каждого реакционного цикла проводят следующим образом: отфильтрованный катализатор промывают этиловым спиртом, тетрагидрофураном и сушат до постоянной массы при 50°C, после чего используют в следующем каталитическом цикле.

Примеры, подтверждающие возможность осуществления изобретения с получением положительного эффекта при использовании всей совокупности существенных признаков изобретения, указанной в его формуле, приведены ниже.

Реакционный цикл	Время реакции, ч	Температура, °С	Количество катализатора, мол. %	Выход, %
1	14	25	0,5	98
2	14	25	0,5	98
3	14	25	0,5	96
4	14	25	0,5	96
5	14	25	0,5	96
6	14	25	0,5	94
7	14	25	0,5	94
8	14	25	0,5	93
9	14	25	0,5	89

Пример 1. Смесь фенилацетилена (1 мл, 9,1 ммоль), пиридина (0,73 мл, 9,1 мл), катализатора (4,7 мг) и 2 мл тетрагидрофурана перемешивают при комнатной температуре в течение 14 ч. По окончании процесса катализатор отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме и остаток перекристаллизовывают из 2-пропанола. Получают 0,9 г (98 %) 1,4-дифенил-1,3-бутадиина в виде бесцветных игольчатых кристаллов с температурой плавления 89°C.

Пример 2. Смесь фенилацетилена (1 мл, 9,1 ммоль), пиридина (0,73 мл, 9,1 мл), катализатора (6,2 мг) и 2 мл тетрагидрофурана перемешивают при комнатной температуре в течение 14 ч. По окончании процесса катализатор отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме и остаток перекристаллизовывают из 2-пропанола. Получают 0,9 г (98 %) 1,4-дифенил-1,3-бутадиина в виде бесцветных игольчатых кристаллов с температурой плавления 89°C.

Пример 3. Смесь фенилацетилена (1 мл, 9,1 ммоль), пиридина (0,73 мл, 9,1 мл), катализатора (3,7 мг) и 2 мл тетрагидрофурана перемешивают при комнатной температуре в течение 14 ч. По окончании процесса катализатор отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме и остаток перекристаллизовывают из 2-пропанола. Получают 0,88 г (96 %) 1,4-дифенил-1,3-бутадиина в виде бесцветных игольчатых кристаллов с температурой плавления 89°C.

Таким образом, заявляемый способ получения 1,4-дифенилбутадиина-1,3 реакцией кросс-сочетания позволяет получать 1,4-дифенилбутадиин-1,3 с высоким выходом по упрощенной технологии с использованием не содержащего драгоценных металлов гетерогенного рециклируемого катализатора.

Источники информации.

1. Авторское свидетельство СССР № 770085, МПК C08F 138/00, 23.07.81, бюллетень № 27.
2. G. Zeni, R.B. Panatieri, E. Lissner, P.H. Menezes, A.L. Braga, H.A. Stefani// *Org. Lett.*, 2001, 3, 819-821.
3. Патент СССР № 867317, МПК C08L 49/00, C08K 5/00, 23.09.81, бюллетень № 35.
4. P. Siemsen, R.C. Livingston, F. Diederich// *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 2632-2657.
5. B.W. Gung, G. Kumi// *J. Org. Chem.*, 2004, 69, 3488-3492.
6. G. Eglinton, A.R. Galbraith// *Chem. Ind. (London)*, 1956, 737-738.
7. R. Rossi, A. Carpita, C.A. Bigelli// *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 523-526.
8. A. Leyva-Perez, A. Domenech, S.I. Al-Resayes, A. Corma// *ACS Catal.*, 2012, 2, 121-126.
9. F. Toda, Y. Tokumaru// *Chem. Lett.*, 1990, 987.
10. R. Xiao, R. Yao, M. Cai// *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 4178.
11. B.A. Trofimov, B.G. Sukhov, V.V. Nosyreva, A.G. Mal'kina, G.P. Aleksandrova, L.A. Grishchenko// *Doklady Chemistry.*, 2007, 417, 62-64.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения 1,4-дифенилбутадиина-1,3 реакцией кросс-сочетания фенилацетилена в присутствии катализатора и основания, отличающийся тем, что процесс кросс-сочетания проводят в тетрагидрофуране при комнатной температуре, в качестве основания используют пиридин при мольном соотношении фенилацетилен:пиридин 1:1, а в качестве катализатора - медьсодержащий наноккомпозит, получаемый термоллизом медной соли поли-5-винилтетразола, при весовом соотношении фенилацетилен:катализатор 250:1-150:1.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2