

Посвящается академику РАН Н. С. Зефирову
по случаю юбилея

А. Г. Мажуга, Р. Б. Ромашкина, А. С. Кашаев, Р. Д. Рахимов,
Е. К. Белоглазкина*, Н. В. Зык

**НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ ТЕРПИРИДИНОВОГО РЯДА:
МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА,
ПОЛУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С Cu(I),
КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ**

Синтезированы органические лиганды, содержащие терпиридиновую и дисульфидную группировки, соединённые между собой связующим фрагментом $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n = 6, 12$). Методом Бруста получены наночастицы золота со средним размером 1.8 нм, модифицированные указанным лигандом. Методами электронной спектроскопии и циклической вольтамперометрии показана возможность образования на поверхности модифицированных терпиридиновым лигандом наночастиц Au координационных соединений при взаимодействии с $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$ и катализа полученными наночастицами реакции окисления 2,4-ди-*трет*-бутил-фенола в 3,3',5,5'-тетра(*трет*-бутил)бифенил-2,2'-диол.

Ключевые слова: дисульфиды, комплексы переходных металлов, медь(I), наночастицы Au, терпиридины, катализ, электрохимия.

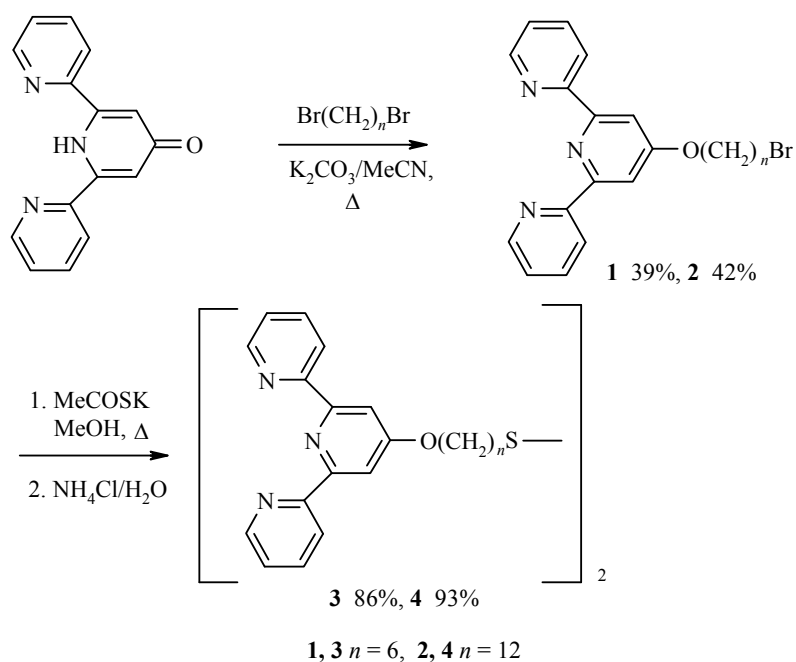
Актуальной задачей современной бионеорганической химии является поиск низкомолекулярных аналогов природных металлоферментов – катализаторов органических реакций. Медьсодержащие редокс-ферменты типа **3** (гемоцианин, тирозиназа и катехолоксидаза) способны обратимо связывать молекулярный кислород, выполняя в живых организмах функции переносчиков кислорода (гемоцианин), катализаторов гидроксирования фенолов в *o*-положение (тирозиназа) или окисления пирокатехинов в соответствующие *o*-хиноны (катехолоксидаза) [1–3]. Первые попытки имитировать монооксигеназную активность медьсодержащих ферментов типа **3** были предприняты в 50-х гг. XX века [4]. Тогда же было обнаружено, что простейшие соли одновалентной меди способны катализировать окисление фенолов. Позднее сходную каталитическую активность показали координационные соединения Cu(I) с пиридином и фенантролином [5–8]. Однако, как правило, реакции приводили к образованию смесей продуктов и механизм протекающих превращений оставался неясным. Примерно в то же время было показано, что комплексы меди(I) с органическими лигандами способны катализировать окисление пирокатехинов до *o*-хинонов [6]. Позднее Карлин с сотр. [9–11] синтезировали серию обратимо реагирующих с кислородом биядерных координационных соединений меди с триметилпиридиламином (ТМПА) и его производными. Активация кислорода биядерными комплексами

меди(I) была также осуществлена при помощи координационных соединений, содержащих *m*-ксилилтетрапиридильные группировки [12, 13], лиганды ряда имидазола [14], пиразола и диметилпиразола [15–18]. Последние из указанных соединений проявили высокую каталитическую активность в реакции окисления 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина до 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-хинона [16, 17]. Биядерные медьсодержащие комплексы бис-имидазолзамещённых дииминов проявляют монооксигеназную активность [19]. Лиганды ряда *N*-(2-гидроксибензил)аминокислот [20] образуют комплексы с ионами меди(I), проявляющие катехолоксидазную активность.

Координация ионов переходных металлов лигандами, закреплёнными на поверхности наночастиц благородных металлов, открывает путь к металлокомплексным катализаторам, сочетающим в себе достоинства гомогенного катализа (высокую активность и сравнительную простоту установления механизма реакции) с достоинствами гетерогенных катализаторов (лёгкостью отделения от продуктов реакции и возможностью повторного использования) [21]. В настоящее время в литературе описаны лишь отдельные примеры реакций, протекающих при катализе наночастицами, модифицированными металлокомплексами [22, 23].

Цель данной работы – синтез новых органических лигандов ряда терпиридина для стабилизации наночастиц золота и исследование их комплексообразования на поверхности Au с $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$, а также изучение каталитических свойств модифицированных таким образом наночастиц в реакции окисления 2,4-ди-*трет*-бутилфенола.

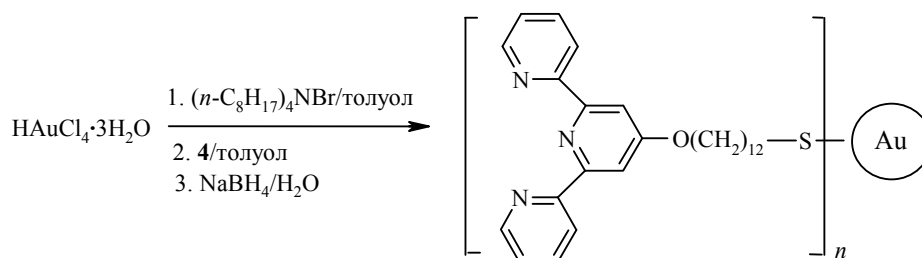
Для получения терпиридиновых производных **3**, **4** вначале были синтезированы бромалкилоксизамещённые терпиридины **1**, **2** алкилированием 2,6-дипиридилпиридоном α,ω -дибромалканами в MeCN в присутствии K_2CO_3 в качестве основания:



Для получения преимущественно продуктов моноалкилирования **1**, **2** и

подавления образования продуктов нуклеофильного замещения обоих атомов брома в дибромалкане в реакции был использован 3-кратный избыток алкилирующего реагента. Соединения **1** и **2** затем вводили в реакции нуклеофильного замещения с тиацетатом калия. После гидролиза, в ходе которого происходило окисление кислородом воздуха первоначально образующегося алкантиола до дисульфида, с высоким выходом были выделены дисульфиды **3** и **4**.

Синтез наночастиц золота, модифицированных лигандом **4**, проводили методом Бруста [24].



Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1), полученные наночастицы имеют средний размер 1.8 нм.

Для доказательства адсорбции терпиридинового производного **4** на поверхности золота и его взаимодействия с $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$ синтезированные наночастицы были исследованы методом ИК спектроскопии. В ИК спектре наночастиц золота, модифицированных дисульфидом **4**, наблюдаются полосы валентных колебаний групп $\text{C}=\text{C}(\text{Ar})$ и $\text{C}=\text{N}(\text{Ar})$

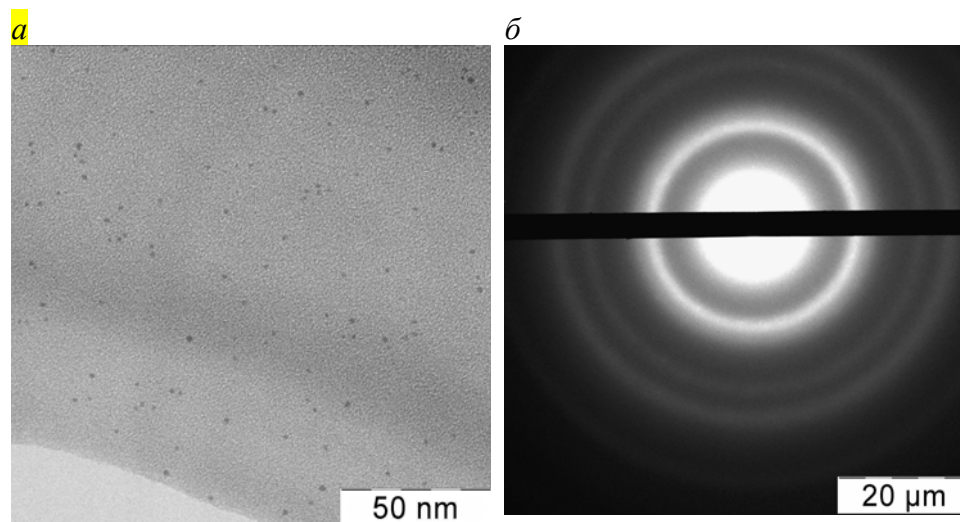


Рис. 1. Наночастицы золота, модифицированные дисульфидом **4**, по данным просвечивающей электронной микроскопии: *a* – электронная микрофотография; *б* – электронная дифрактограмма

при 1662, 1581 и 1562 cm^{-1} . При взаимодействии указанных наночастиц с

Cu(I) происходит сдвиг полос колебаний фрагментов C=C(Ar) и C=N(Ar) в область 1656, 1606 и 1565 cm^{-1} , что подтверждает образование координационного соединения на поверхности золота.

Изучение комплексообразования лиганда **4** на поверхности золотых наночастиц с $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$ в растворе MeCN и возможности связывания образующимся комплексом молекулярного кислорода было проведено методом оптической спектроскопии. Данный метод является одним из наиболее доступных и удобных для анализа наночастиц, позволяя косвенно оценить их размер, а также зафиксировать протекание комплексообразования и изменения в координационной сфере иона металла на поверхности наночастицы.

Электронные спектры интермедиатов, образующихся при связывании комплексами Cu(I) молекулярного кислорода, всегда содержат интенсивные максимумы поглощения, соответствующие переносу заряда $\text{O} \rightarrow \text{Cu}$. Положение этих максимумов поглощения является характеристическим и позволяет различать структурные типы образующихся комплексов (*транс*-1,2-пероксо-, $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -пероксо-, бис(μ -оксо)- и т. п.) [25–28].

В электронном спектре лиганда **4** имеется единственная полоса поглощения в УФ области при 261 нм; раствор $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$ также поглощает только в УФ области спектра (рис. 2). После смешивания растворов **4** и $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$ в спектре наблюдается незначительное смещение максимума поглощения лиганда в длинноволновую область спектра (258 нм). После пропускания в полученный раствор воздуха в течение 1 ч в спектре появляются два дополнительных максимума при 316 и 379 нм, которые не наблюдаются ни для свободного лиганда, ни для перхлората одновалентной меди. Данные полосы поглощения являются характерными для биядерных бис(μ -оксо)комплексов меди(III) [27, 28] (рис. 2).

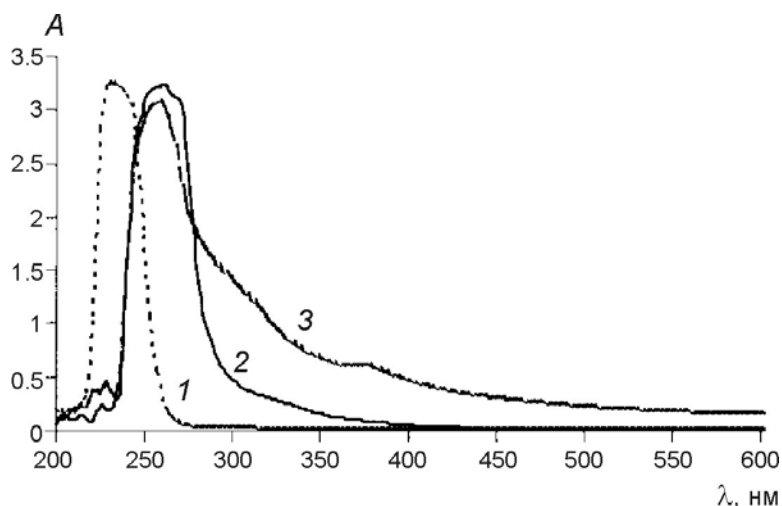
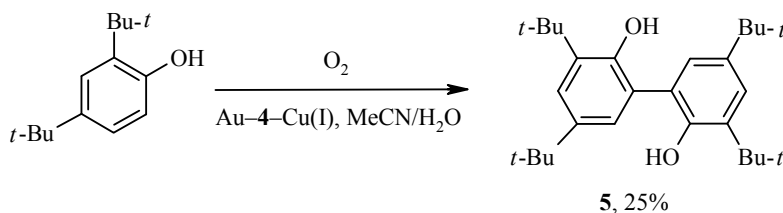


Рис. 2. Электронные спектры растворов: 1 – $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$; 2 – лиганда **4**; 3 – лиганда **4** после добавления $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$ и пропускания воздуха в течение 1 ч ($c \cdot 10^{-3}$ моль/л, MeCN)

В электронных спектрах растворов наночастиц, модифицированных лигандом **4** (концентрация 10 мг/мл, толуол), наблюдается полоса

плазменного резонанса при 558 нм; после обработки этого раствора $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$ полоса плазменного резонанса смещается в длинноволновую область до 660 нм, что свидетельствует об образовании агрегатов большего размера.

Из литературных данных известно, что интермедиаты подобного строения могут быть использованы для катализа реакций окисления фенолов и пирокатехинов [13, 14]. Каталитические свойства наночастиц золота, модифицированных лигандом **4** в присутствии перхлората одновалентной меди, были исследованы нами на модельной реакции окисления 2,4-ди-*трет*-бутилфенола кислородом воздуха. После пропускания в течение 4 ч при комнатной температуре воздуха в раствор, содержащий 2,4-ди-*трет*-бутилфенол и наночастицы, модифицированные координационным соединением дисульфида **4** с $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$, по данным ГХ-МС, был получен 4,4',6,6'-тетра-*трет*-бутилфенил-2,2'-диол **5** с выходом 25%.



Отметим, что при этом не наблюдается образования других возможных продуктов окисления исходного фенола (*o*-хинонов, гидрохинонов и т. п.). Таким образом, образующийся комплекс селективно катализирует окисление 2,4-ди-*трет*-бутилфенола до соответствующего бифенила с умеренным выходом.

Комплексообразование между лигандом **4** и $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$ было исследовано нами также на поверхности золотого электрода методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Известно, что тиолы и дисульфиды образуют самоорганизующиеся монослои (СОМ) на поверхности благородных металлов [29]. Для получения СОМ соединения **4** на поверхности Au золотой электрод выдерживали в ацетонитрильном растворе лиганда ($c = 10^{-6}$ моль/л) в течение 12 ч. После этого электрод несколько раз промывали растворителем, ацетоном и записывали кривые ЦВА. Полученные результаты представлены в таблице и на рис. 3.

Лиганды **3** и **4** на поверхности Au электрода окисляются при 1.62 и 1.24 В, соответственно, а восстанавливаются в три стадии; для первой стадии восстановления $\Delta E = E_p^{\text{Red}} - E_p^{\text{Ox}}$ между прямым и обратным пиком составляет 150 и 270 мВ соответственно (см. таблицу).

После выдерживания Au электрода с адсорбированным на нём лигандом **4** в растворе $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$ в течение 12 ч кривые ЦВА изменяются (таблица и рис. 3). На анодной кривой наблюдаются три пика окисления. Пик А при 0.37 В, вероятно, соответствует окислению $\text{Cu}(\text{I})$

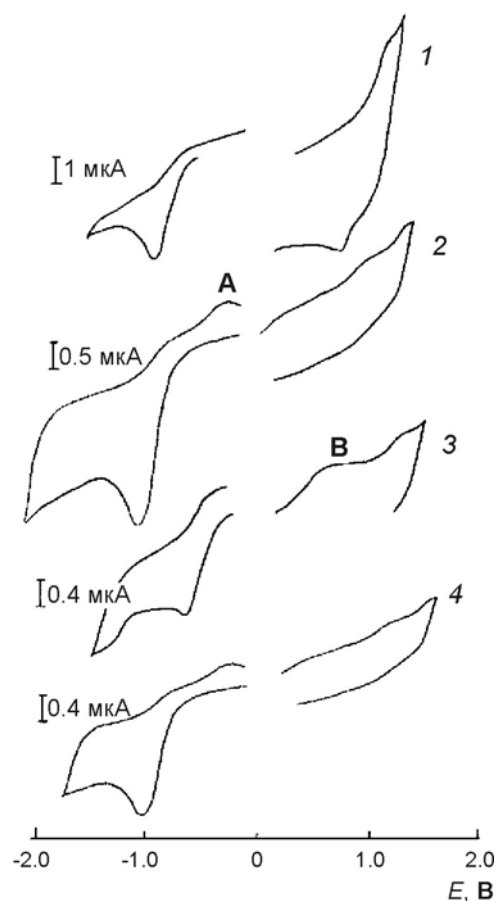


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (ДМФА, $c = 10^{-3}$ моль/л, 0.1 моль/л Bu_4NBF_4): 1 – лиганда 4, адсорбированного на Au электроде; 2 – лиганда 4, адсорбированного на Au электроде, после обработки $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$; 3 и 4 – лиганда 4 на Au электроде после последовательной обработки $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$ и продувки раствора кислородом в течение 40 мин: 1-е сканирование потенциала (3) и 4-е сканирование потенциала (4)

Потенциалы окисления и восстановления терпиридинов 3, 4, адсорбированных на Au электроде, и продуктов их взаимодействия с $\text{Cu}(\text{I})(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$, измеренные методом ЦВА (относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ насыщенный; ДМФА; 0.1 M Bu_4NBF_4)

Соединение	Окисление (обратные пики) E_p^{Ox} , В	Восстановление (обратные пики) E_p^{Red} , В
3	1.62 (1.18)	-0.74 (0.59); -1.68 (1.40)
4	1.24 (0.72)	-0.92 (0.65); -1.50
4 + $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$	0.37; 1.12; 1.36 [0.36; 1.15 В]*	-0.85 (0.12; 0.67); -1.56 [-0.82/-0.16; -0.62; -1.58]*
4 + $\text{Cu}(\text{MeCN})_4(\text{ClO}_4)$ после продувки раствора кислородом в течение 40 мин		
1-е сканирование потенциала	1.02 [1.14/0.6]*	-0.70 (0.50); -1.26; -1.59
4-е сканирование потенциала	0.44; 1.06	-1.00 (0.68); -1.60
$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$	0.46 (0.23); 1.20*	-0.32 (0.06)*

* Для раствора в MeCN.

в составе комплексного соединения с лигандом **4** до Cu(II). Для Cu(MeCN)₄ClO₄ окисление Cu(I) до Cu(II) в условиях исследования происходит при потенциале 0.46 В (см. таблицу).

Для доказательства связывания кислорода на поверхности электрода комплексным соединением меди(I) с лигандом **4** электрод, модифицированный последовательной обработкой лигандом **4** и Cu(MeCN)₄ClO₄, помещали в чистый фоновый раствор, через который в течение 40 мин пропускали ток кислорода (таблица и рис. 3). На кривой ЦВА окисления, снятой после пропуска кислорода, отсутствует анодный пик ($E_p^{Ox} \sim 0.4$ В), соответствовавший переходу Cu(I)/Cu(II). На анодной кривой наблюдается только пик **В** при 1.02 В, соответствующий окислению комплекса Cu(II). При многократном сканировании потенциала от 0.00 до 1.10 В в анодной области вновь появляется пик при ~ 0.4 В, т. е. регенерируется исходный комплекс Cu(I), который был окислен на поверхности золотого электрода кислородом воздуха до комплекса Cu(II). Полученные данные подтверждают возможность обратимого связывания молекулярного кислорода комплексом лиганда **4** с Cu(I) на поверхности золота.

Таким образом, мы показали возможность связывания молекулярного кислорода комплексом лиганда **4** с Cu(I) на поверхности как золотых наночастиц, так и золотого электрода. Наночастицы, модифицированные координационным соединением лиганда **4** с Cu(I), способны катализировать окисление фенолов в соответствующие дигидроксибифенилы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе UR-20. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на приборе Bruker Avance (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). Электронные спектры в УФ и видимой области регистрировали на приборе Hitachi U-2900. Анализ методом ГХ-МС проводили на хромато-масс-спектрометре Finnigan MAT SSQ 7000; энергия ионизации – 70 эВ, кварцевая капиллярная колонка OV-1 (25 м), температурный режим: 70 °С (2 мин) – 20 °С/мин – 280 °С (10 мин).

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Германия), рабочее ускоряющее напряжение 100 кВ. Образцы готовили нанесением 1–2 мкл раствора на покрытую формваром медную сетку ($d = 3.05$ мм), которую затем сушили на воздухе. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol.

Для электрохимических исследований использовали потенциостат ПИ-50-1.1, подключенный к программатору ПР-8. Рабочий электрод – золотой диск ($d = 1$ мм), фоновый электролит – 0.1 М раствор Bu₄NBF₄ в ДМФА, электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl (насыщенный), вспомогательный электрод – платиновая пластина. Скорость развертки потенциала 200 мВ/с, потенциалы приведены с учётом iR -компенсации. Все измерения проводили в атмосфере сухого аргона; образцы растворяли в заранее деаэрированном растворителе. ДМФА марки "ч" очищали, перемешивая со свежепрокалённым K₂CO₃ в течение 4 дн, с последующей перегонкой в вакууме сначала над P₂O₅ и затем над безводным CuSO₄.

2,6-Бис(2'-пиридил)-4-пиридон синтезировали по методике [30] из 1,5-ди-(2-пиридил)пентан-1,3,5-триона [30] и ацетата аммония.

Взаимодействие 2,6-бис(2-пиридил)-4-пиридона с α,ω -дибромалканами (общая методика). 2,6-Бис(2-пиридил)-4-пиридон растворяют в абсолютном ацетоне, к раствору добавляют α,ω -дибромалкан и карбонат калия. Реакционную смесь кипятят 12 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, растворитель удаляют в вакууме. Продукт реакции выделяют методом колоночной хроматографии в системе петролейный эфир–этилацетат, градиентное элюирование, начальное соотношение растворителей 4 : 1, конечное 2 : 1.

4'-(6-Бромгексилокси)[2,2';6',2'']терпиридин (1). В результате реакции 0.25 г (1 ммоль) 2,6-бис(2-пиридил)-4-пиридона, 0.49 г (2 ммоль) 1,6-дибромгексана и 0.28 г (2 ммоль) карбоната калия получают 0.16 г (39%) соединения **1** в виде бесцветного масла. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.55 (4H, м, $(\text{CH}_2)_2$); 1.90 (4H, м, $(\text{CH}_2)_2$); 3.44 (2H, т, $J = 6.7$, CH_2Br); 4.24 (2H, т, $J = 7.5$, CH_2O); 7.34 (2H, д, д, $J_1 = 3.9$, $J_2 = 7.2$, H-5, H-5" Py); 7.86 (2H, т, $J = 7.7$, H-4, H-4" Py); 8.03 (2H, с, H-3', H-5' Py); 8.63 (2H, д, $J = 7.9$, H-3, H-3" Py); 8.71 (2H, д, $J = 4.0$, H-6, H-6" Py).

4'-(12-Бромдодеканилокси)[2,2';6',2'']терпиридин (2). В результате реакции 0.34 г (1.4 ммоль) 2,6-бис(2-пиридил)-4-пиридона, 0.89 г (2.8 ммоль) 1,12-дибромдодекана и 0.37 г (2.8 ммоль) карбоната калия получают 0.28 г (42%) соединения **2** в виде белого порошка. Т. пл. 97–98 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.40 (14H, м, $(\text{CH}_2)_7$); 1.56 (2H, м, CH_2); 1.88 (4H, м, $(\text{CH}_2)_2$); 3.37 (2H, т, $J = 6.8$, CH_2Br); 4.26 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2O); 7.29 (2H, д, д, $J_1 = 4.7$, $J_2 = 7.4$, H-5, H-5" Py); 7.81 (2H, т, $J = 7.8$, H-4, H-4" Py); 8.04 (2H, с, H-3', H-5' Py); 8.62 (2H, д, $J = 7.5$, H-3, H-3" Py); 8.66 (2H, д, $J = 4.1$, H-6, H-6" Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 167.0, 156.6, 156.2, 148.7, 136.1, 123.3, 121.0, 107.5, 67.8, 33.0, 32.8, 29.5, 29.4, 29.1, 28.8, 28.2, 26.1. Найдено, %: С 65.56; Н 7.02; N 8.31. $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{BrN}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 65.32; Н 6.85; N 8.47.

Получение дисульфидов 3, 4 (общая методика). К раствору 4'-(бромалкилокси)[2,2';6',2'']терпиридина в метаноле добавляют тиоацетат калия. Реакционную смесь кипятят 10–12 ч, после охлаждения к смеси добавляют 20 мл насыщенного раствора хлорида аммония и экстрагируют хлористым метиленом (3 \times 20 мл). Органические фракции сушат безводным сульфатом натрия, растворитель удаляют в вакууме.

Бис[6'-(1-([2,2';6',2'']терпиридил)окси)гексил]дисульфид (3). В результате реакции 0.16 г (0.39 ммоль) соединения **1** в 10 мл метанола с 0.13 г (1.2 ммоль) тиоацетата калия в течение 10 ч получают 0.12 г (86%) соединения **3** в виде розоватого масла. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.55 (4H, м, $(\text{CH}_2)_2$); 1.72 (2H, м, CH_2); 1.87 (2H, м, CH_2); 2.73 (2H, т, $J = 7.3$, CH_2S); 4.23 (2H, т, $J = 6.3$, CH_2O); 7.35 (2H, д, д, $J_1 = 4.8$, $J_2 = 6.8$, H-5, H-5" Py); 7.84 (2H, т, $J = 7.7$, H-4, H-4" Py); 8.02 (2H, с, H-3', H-5" Py); 8.62 (2H, д, $J = 7.9$, H-3, H-3" Py); 8.69 (2H, д, $J = 3.5$, H-6, H-6" Py).

Бис[12'-(1-([2,2';6',2'']терпиридил)окси)додеканил]дисульфид (4). В результате реакции 0.25 г (0.5 ммоль) соединения **2** в 15 мл метанола с 0.17 г (1.5 ммоль) тиоацетата калия в течение 12 ч получают 0.22 г (93%) соединения **4** в виде порошка розового цвета. Т. пл. 83–84 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.41 (14H, м, $(\text{CH}_2)_7$); 1.58 (2H, м, CH_2); 1.88 (4H, м, $(\text{CH}_2)_2$); 2.66 (2H, т, $J = 7.3$, CH_2S); 4.25 (2H, т, $J = 6.3$, CH_2O); 7.31 (2H, т, $J = 4.8$, H-5, H-5" Py); 7.83 (2H, т, $J = 7.7$, H-4, H-4" Py); 8.02 (2H, с, H-3', H-5' Py); 8.62 (2H, д, $J = 8.1$, H-3, H-3" Py); 8.68 (2H, д, $J = 4.0$, H-6, H-6" Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 167.2, 156.8, 156.2, 148.9, 136.4, 123.5, 121.2, 107.4, 68.0, 39.1, 34.0, 29.5, 29.3, 29.1, 28.4, 26.0, 24.6. Найдено, %: С 72.49; Н 7.85; N 9.23; S 6.95. $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 75.32; Н 7.59; N 9.38; S 7.14.

Синтез наночастиц, модифицированных бис[12'-(1-([2,2';6',2'']терпиридил)окси)додеканил]дисульфидом (4). Смесь 15 мл раствора 0.17 г (0.43 ммоль)

HAuCl₄·3H₂O в дистиллированной воде и раствора 0.26 г (0.47 ммоль) бромида тетраоктиламмония в 10 мл толуола интенсивно перемешивают для перевода HAuCl₄ в органическую фазу, которая изменяет цвет от светло-жёлтого до тёмно-коричневого. Водный слой отделяют, к органическому слою добавляют 0.035 г (0.04 ммоль) дисульфида **4** и при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям свежеприготовленный раствор 0.18 г (4.7 ммоль) NaBH₄ в 12 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь перемешивают 3 ч, органический слой отделяют, упаривают до 1/2 объёма, смешивают с 50 мл этанола и оставляют при –10 °С на 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают этанолом. Получают 0.2 г модифицированных наночастиц золота. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1662, 1581, 1562 (C=C(Ar), C=N(Ar)).

Взаимодействие наночастиц золота, модифицированных бис[12'-(1-((2,2'; 6',2'')терпиридил)окси)додеканил]дисульфидом (4), с Cu(MeCN)₄ClO₄. К суспензии 0.1 г модифицированных лигандом **4** наночастиц золота в 10 мл абсолютного MeCN прибавляют 10 мг Cu(MeCN)₄ClO₄. Получившуюся смесь перемешивают при комнатной температуре 1 сут. Осадок отфильтровывают, промывают EtOH. Получают 0.08 г чёрного порошка. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1656, 1606, 1565 (C=C(Ar), C=N(Ar)).

Окисление 2,4-ди-*трет*-бутилфенола, катализируемое модифицированными наночастицами. Через раствор 0.05 г (0.2 ммоль) 2,4-ди-*трет*-бутилфенола в 2 мл смеси MeCN–H₂O, 1:1, в течение 4 ч пропускают ток воздуха в присутствии 1 мг наночастиц, модифицированных координационным соединением дисульфида **4** с Cu(MeCN)₄ClO₄ при комнатной температуре. Реакционную смесь промывают 2 мл концентрированного водного раствора аммиака, экстрагируют хлористым метиленом. Органическую фазу сушат безводным сульфатом натрия, растворитель удаляют в вакууме. Получают 0.025 г продукта реакции в виде масла, по данным ГХ-МС, представляющую собой смесь 4,4',6,6'-тетра-*трет*-бутилфенил-2,2'-диола (**5**) и исходного 2,4-ди-*трет*-бутилфенола в соотношении 1:1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Semeczi, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 814 (2006).
2. P. Gamez, P. G. Aubel, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 376 (2001).
3. L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, D. Stack, *Chem. Rev.*, **104**, 1013 (2004).
4. W. Brackman, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **74**, 937 (1955).
5. P. Capdevielle, M. Maumy, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1573 (1982).
6. M. M. Rogic, T. R. Demmin, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5472 (1978).
7. G. La Monica, M. A. Angaroni, F. Cariati, S. Cenini, A. Ardizzoia, *Inorg. Chim. Acta*, **148**, 113 (1988).
8. F. Chioccaro, P. Di Gennaro, G. La Monica, R. Sebastiano, B. Rindone, *Tetrahedron*, **47**, 4429 (1991).
9. D.-H. Lee, N. N. Murthy, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.*, **35**, 804 (1996).
10. N. Wei, N. N. Murthy, Z. Tyekliir, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.*, **33**, 1177 (1994).
11. Z. Tyekliir, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubietta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2611 (1993).
12. Z. Tyekliir, K. D. Karlin, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 241 (1989).
13. K. D. Karlin, S. Kaderli, A. D. Zuberbuhler, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 139 (1997).
14. M. E. Winkler, K. Lerch, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7001 (1981).
15. T. N. Sorrel, *Tetrahedron*, **45**, 3 (1989).
16. J. Ackermann, S. Buchler, F. Meyer, *C. R. Chimie*, **10**, 421 (2007).

17. L. Casella, M. Gullotti, G. Pallanza, L. Rigoni, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4221 (1988).
18. J. Reim, B. Krebs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3793 (1997).
19. S. Palavicini, A. Granata, E. Monzani, L. Cassela, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 18031 (2005).
20. N. N. Murthy, M. Mahroof-Tahir, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.*, **40**, 628 (2001).
21. P. K. Dhal, B. B. De, S. Siviram, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **177**, 71 (2001).
22. H. Li, Y.-Y. Luk, M. Mrksish, *Langmuir*, **15**, 4957 (1999).
23. K. Marubayashi, S. Takizawa, T. T. Kawakusu, T. Arai, H. Sasai, *Org. Lett.*, **5**, 4409 (2003).
24. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994).
25. P. K. Ross, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3246 (1991).
26. M. J. Baldwin, P. K. Ross, J. E. Pate, Z. Tyekla, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8671 (1991).
27. M. J. Henson, P. Mukherjee, D. E. Root, T. D. P. Stack, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10332 (1999).
28. H. Hayashi, S. Fujinami, S. Nagatomo, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2124 (2000).
29. A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996).
30. C. Cooper, J. MacDonald, E. Soto, W. McGimpsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1032 (2004).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Москва 119991, Россия
e-mail: bel@org.chem.msu.ru

Поступило 09.06.2010