

УДК 547.31.4:542.012.60

## Бифункциональные металлокомплексные катализаторы для процессов тонкого органического синтеза\*

З. П. ПАЙ

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: zpai@catalysis.ru

(Поступила 27.11.12)

### Аннотация

Рассмотрены современные подходы к разработке экологически и экономически приемлемых способов получения ряда промышленно важных продуктов. Показана перспективность применения метода межфазного катализа для реакций, протекающих в жидких двухфазных системах с использованием экологически благоприятного окислителя – пероксида водорода. Представлены результаты комплексных исследований структурных характеристик пероксополиоксометаллатов вольфрама, образующихся при взаимодействии водных растворов фосфорновольфрамовой гетерополиоксокислоты и пероксида водорода, с привлечением методов EXAFS, КР- и ИК-спектроскопии. Синтезированные катализаторы  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ , где  $Q_3$  – четвертичные аммонийные катионы, протестированы в реакциях окисления 30–35 % растворами  $H_2O_2$  различных органических субстратов.

**Ключевые слова:** пероксополиоксометаллаты, EXAFS, КР- и ИК-спектроскопия, межфазный катализ, тонкий органический синтез

### ВВЕДЕНИЕ

Существующие производства тонкого органического синтеза, как правило, являются многостадийными процессами и характеризуются большим количеством отходов. Значения E-фактора для отдельных отраслей промышленности приведены ниже:

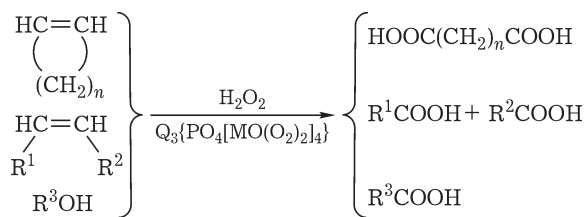
Отрасли	Тоннаж, т/год	E-фактор, кг отходов/кг продукта
Основная органическая химия	104–106	<1–5
Тонкая органическая химия	102–104	от 5 до >50
Фармацевтика	10–103	от 25 до >100

Применение метода межфазного катализа (МФК) в двухфазных жидких системах позволяет обеспечить экономию сырья, энергии и человеческих ресурсов [1].

Растущий интерес к этой области катализа во многом обусловлен созданием большого числа полиоксометаллатных (ПОМ) гомогенных катализаторов и открытием каталитических систем на основе пероксополиоксометаллатов (ППОМ), применяемых в сочетании с катализаторами межфазного переноса – четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) [2–6]. Такие каталитические системы, например  $Q_3\{PO_4[MO(O_2)_2]_4\}$  или  $Q_2\{HPO_4[MO(O_2)_2]_2\}$  и др., позволяют разрабатывать новые эффективные подходы к синтезу ряда практически ценных алифатических и ароматических эпоксидов, а также монокарбоновых (RCOOH) и дикарбоновых ( $HOOC(CH_2)_nCOOH$ ) кислот путем прямого окисления различных органических субстратов пероксидом водорода (рис. 1).

Комплексы молибдена и вольфрама для реакций окисления органических соединений успешно используются с давних пор [8]. На сегодняшний день разработано множество процессов окисления органических соедине-

\* Материалы “Всероссийской научной молодежной школы-конференции “Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии”, Чернолуцье (Омская обл.), 14–22 мая 2012 г.



$\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ;

$\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  или Ar

M = Mo, W и др.

Q =  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]^+$ ,  $[\text{MeN}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3]^+$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCet}]^+$  и т. п.

Рис. 1. Схема окисления органических субстратов [7].

ний с использованием в качестве окислителя 10–35 % водных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии пероксокомплексов (например, вольфрама), образующихся в условиях *in situ* в системах  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  [3],  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{--H}_2\text{O}_2$  [4] или  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--NH}_2\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$  [5]. В качестве катализаторов межфазного переноса используют ЧАС хлора, фтора, брома или гидросульфата, содержащие алкильные группы  $\text{C}_4\text{--C}_{18}$  или катионы типа  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N--C}_{16}\text{H}_{33}]^+$ . Известно, что в условиях *in situ* образуется смесь пероксополиоксокомплексов вольфрама, в том числе и каталитически неактивных.

Учитывая продолжающиеся споры о структуре активных окисляющих частиц, участвующих в процессе окисления пероксидом водорода органических субстратов, уточним, что при пероксометаллатном механизме степень окисления иона металла остается неизменной и в отсутствие  $\text{H}_2\text{O}_2$  не происходит стехиометрического окисления. Напротив, при протекании реакции по оксометаллатному пути степень окисления металла изменяется, и в отсутствие  $\text{H}_2\text{O}_2$ , когда катализатор находится в окисленной форме, наблюдается стехиометрическое окисление [9].

Следует иметь в виду, что для переходных металлов [9a, b, c], представляющих собой относительно слабые окислители, например Mo(VI), W(VI), Ti(IV), Re(VII), характерен пероксометаллатный механизм. Для переходных металлов, являющихся сильными окислителями в высших степенях окисления, например Cr(VI), Mn(V), Os(VIII), Ru(VI), Ru(VII), наблюдается оксометаллатный механизм. Ванадий (V) может катализировать реакцию окисления в зависимости от субстра-

та, как по пероксометаллатному (эпоксидирование олефинов), так и по оксометаллатному (окисление спиртов) механизму.

Относительно комплексов вольфрама можно отметить, что, согласно имеющимся данным, такие каталитические комплексы, скорее всего, находятся в растворе в полиядерном состоянии, предположительно в двухъядерном ( $\text{W}_2$ ) или четырехъядерном ( $\text{W}_4$ ), в зависимости от условий приготовления [3a, 4a]. В работе [3a] был синтезирован и выделен в кристаллической форме индивидуальный четырехъядерный комплекс, структура которого установлена методом монокристаллической дифрактометрии. К сожалению, авторы представили неполные структурные данные.

Четырехъядерную структуру подобных комплексов можно также предполагать, исходя из данных для пероксокомплекса молибдена [10] – кристаллохимического аналога вольфрама. Структурные данные для комплексного аниона  $\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{]}_4\}^{3-}$  опубликованы в полном объеме.

В работе [11] впервые сделана попытка применить метод EXAFS в совокупности с методами КР- и ИК-спектроскопии с целью выяснения состояния (локальной структуры) пероксокомплексов вольфрама в реакционных растворах.

В данной работе представлены основные результаты исследования структурных характеристик образующихся пероксокомплексов на примере  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{]}_4\}$ , а также данные тестирования синтезированных комплексных соединений вольфрама в качестве катализаторов для реакций окисления различных органических субстратов.

#### ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСОВ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ СИНТЕЗА ТЕТРА(ДИПЕРОКСОВОЛЬФРАМО)ФОСФАТ ТЕТРА-*n*-БУТИЛАММОНИЯ

##### Методики эксперимента

Предшественники пероксополиоксокомплексов ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , квалификация “х. ч.”,  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]\text{Cl}$  ( $\geq 95\%$ , Acros) и каталитические системы (ППОМ) на примере комплекса  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{]}_4\}$  исследованы с привлечением методов EXAFS, КР- и ИК-спектроскопии.

Рентгеновские спектры  $L_3$ -края поглощения вольфрама зарегистрированы на EXAFS-станции Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (Новосибирск) по стандартной методике [12] на пропускание. Спектры записаны при энергии электронов в накопителе ВЭПП-3, равной 2 ГэВ, и силе тока 80 мА. Спектрометр имеет двухкристальный разрезной монохроматор Si(111) и пропорциональные камеры в качестве детекторов.

Для всех образцов осциллирующая часть EXAFS-спектров функции  $\chi(\mathbf{k})$  анализировалась в виде  $k^2\chi(\mathbf{k})$  в интервале волновых чисел  $k = 3.0\text{--}14 \text{ \AA}^{-1}$ . Выделение осциллирующей части коэффициента поглощения и моделирование спектров для определения структурных данных производились с помощью программы Viper [13]. Квантово-химические параметры для моделирования рассчитывались с использованием программного пакета FEFF-7 [14].

Твердые образцы анализировались в виде таблеток с полипропиленом (фракция  $<0.25 \text{ мкм}$ ) с толщиной, обеспечивающей содержание вольфрама  $20 \text{ мг/см}^2$ . Растворы помещались в герметичные кюветы с «окнами» из полиэтилена, концентрация вольфрама в растворе составляла  $0.1 \text{ моль/л}$ .

Спектры комбинационного рассеяния твердых образцов и их растворов в области  $100\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  получены на Раман-Фурье-спектрометре RFS 100\S (Bruker). В качестве источника возбуждения использовали лазер Nd-YAG ( $\lambda = 1064 \text{ нм}$ ), мощность излучения которого составляла  $400 \text{ мВт}$ .

### Результаты и обсуждение

В целом, сопоставление кривых радиального распределения атомов (РРА) вокруг вольфрама в процессе приготовления индивидуального комплекса  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  (рис. 2) указывает на то, что при синтезе пероксокомплекса с использованием в качестве предшественника фосфорновольфрамовой гетерополикислоты ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) происходят два основных типа изменений в ее структуре. Во-первых, уменьшается ядерность комплекса, который исходно является структурой  $\text{W}_{12}$ , при этом расстояние  $\text{W}\text{--}\text{W}$  практически не изменяется и составляет около  $3.6 \text{ \AA}$ . Во-вто-

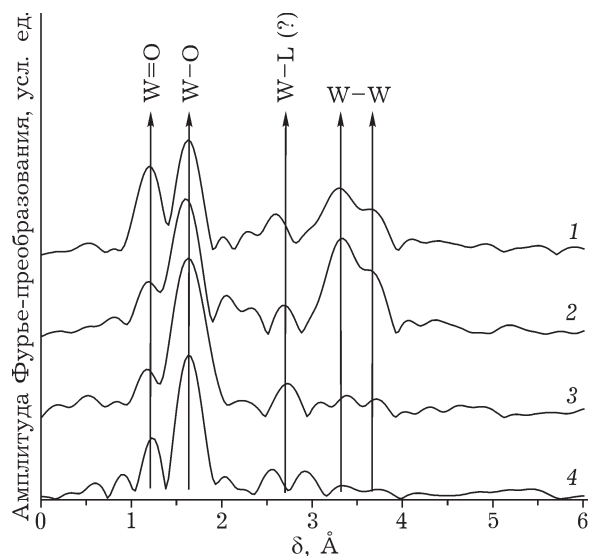


Рис. 2. Кривые РРА вольфрама К-края для образцов: 1 –  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  в твердой фазе; 2 – водный раствор  $0.17 \text{ М H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ; 3 – реакционная смесь (водный р-р  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  с добавлением 30 % водного р-ра  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] = 200$ ); 4 – фильтрат после выделения комплексной соли  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  [11].

рых, изменяется симметрия кислородного окружения вольфрама. Во всех случаях в окружении вольфрама имеется один атом кислорода, соединенный с вольфрамом двойной связью (с расстоянием  $1.64\text{--}1.74 \text{ \AA}$ ). Кроме того, отмечена группа расстояний в области  $1.9\text{--}2.0 \text{ \AA}$ , которая соответствует пероксогруппам, присоединенным к вольфраму. Обе эти группы хорошо выражены на кривых РРА пиками. Однако расстояния в области  $1.9\text{--}2.0 \text{ \AA}$  сливаются в один пик в силу недостаточной разрешающей способности метода. Интенсивности пиков изменяются вследствие изменения симметрии окружения вольфрама при сохранении общего координационного числа, равного шести.

Наиболее сложно установить природу пика с расстоянием в области  $3.3 \text{ \AA}$ . Этот пик присутствует во всех образцах и может быть интерпретирован и как расстояние между  $\text{W}\text{--}\text{O}$ , и как расстояние  $\text{W}\text{--}\text{P}$ . Отметим, что двухъядерные комплексные анионы  $\text{W}_2$  содержат, по крайней мере, два неэквивалентных атома вольфрама, различающихся структурой окружения. Раствор оксометаллата  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  может содержать как двухъядерные вольфрамовые комплексы, так и более слож-

ные образования, возникающие из-за координации двухъядерных частиц с группами  $\text{PO}_4^{3-}$ , которые находятся в растворе. Возможность образования в таком растворе и существования в равновесии ряда пероксокомплексов вольфрама разного состава отмечалась ранее нами и другими исследователями [3, 4, 6].

Для задач катализа интерес представляет именно координация двухъядерных остатков с  $\text{PO}_4^{3-}$ -группами, в связи с чем мы разделили образовавшиеся комплексы с помощью  $\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{NCl}$ . Из раствора был выделен комплекс  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , включающий фосфорсодержащие фрагменты, а маточный раствор стал объектом дальнейшего изучения. Из элементов, наблюдаемых методом EXAFS, в этом растворе присутствуют только вольфрам и кислород. Исходя из этого проведена интерпретация спектра. Кроме того, сохранение положения и формы пика, отвечающего расстоянию W–W в анионе  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , позволило предположить, что в анализируемом образце (рис. 3) он также соответствует расстоянию W–W.

Из данных рис. 3 следует, что выбранная модель строения приводит к хорошей воспроизводимости формы пика в интересующей нас области. Полученный в результате моделирования набор координационных сфер с меж-

атомными расстояниями и координационными числами соответствует структуре двухъядерного аниона  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . Таким образом, после удаления из раствора комплекса  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , содержащего фосфор, в растворе остается двухъядерный анион  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . Этот результат согласуется с данными работы [6], где при синтезе  $\text{Ce}_2\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  из маточного раствора путем добавления избытка KCl была выделена соль. Согласно данным [15, 16], ее ИК-спектр (полосы поглощения,  $\text{cm}^{-1}$ : 965, 952 (плечо), 835, 767, 616, 566, 552) соответствует спектру комплексной соли  $\text{K}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

На основании только данных EXAFS можно утверждать, что основу выделенного комплекса  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  составляют двухъядерные группировки  $\{[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2(\eta^1, \eta^2-\text{O}_2)_2\}$ . Однако однозначно установить, что эти фрагменты координируются на атоме фосфора с образованием четырехъядерного аниона, невозможно. Эта задача может быть решена с помощью метода КР-спектроскопии. Согласно данным [10], КР-спектры различных пероксокомплексов заметно отличаются. Следовательно, Раман-спектроскопию можно использовать для идентификации структуры таких комплексов. На рис. 4 приведены спектры выделенного комплекса  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  в твердом виде и рас-

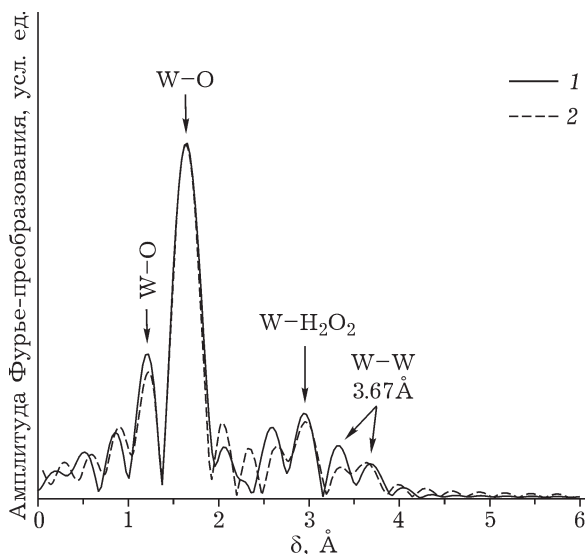


Рис. 3. Кривые РРА вокруг вольфрама для образца маточного раствора: 1 — экспериментальная, 2 — расчетная [11].

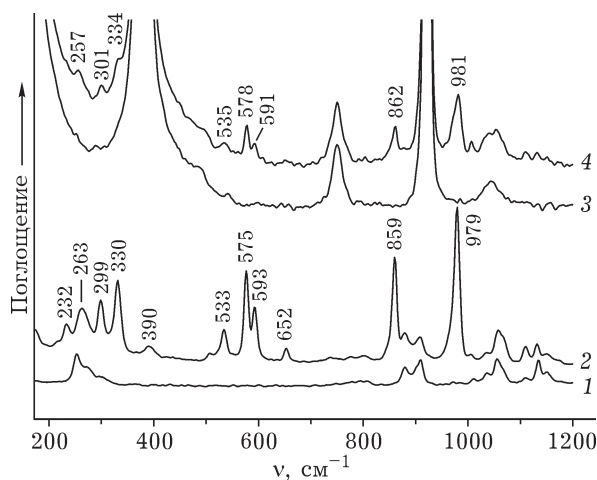


Рис. 4. КР-спектры: 1 — твердого  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]\text{Cl}$ , 2 — твердого комплекса  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , 3 —  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 4 — р-ра 0.1 М комплекса  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  в ацетонитриле [11].

творенного в ацетонитриле. Здесь же приведены спектры твердой соли  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]\text{Cl}$  и чистого ацетонитрила.

В спектре твердого комплекса  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , помимо линий, относящихся к колебаниям катиона, наблюдаются линии, связанные с колебаниями различных фрагментов атомов пероксокомплекса: 979 ( $\nu(\text{W}=\text{O})$ ), 859 ( $\nu(\text{O}-\text{O})$ ), 652, 593, 575 и 533 ( $\nu_{\text{as}}(\text{W}-(\text{O}_2))$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{W}-(\text{O}_2))$ ), а также 390, 330, 299, 263 и 232  $\text{cm}^{-1}$ . Последние, по-видимому, относятся к деформационным колебаниям различных фрагментов комплекса. Зарегистрированный нами спектр совпадает со спектрами комплекса с четырехъядерной структурой, приведенной в работе [3b]. К сожалению, в Раман-спектрах не удается зарегистрировать линии, непосредственно связанные с колебаниями фрагмента  $\{\text{PO}_4\}$ , вследствие их малой интенсивности. Частоты этих колебаний позволили бы однозначно установить, является ли данный комплекс двухъядерным ( $\text{W}_2$ ) или четырехъядерным ( $\text{W}_4$ ). С другой стороны, в ИК-спектрах этого комплекса полосы поглощения, относящиеся к колебаниям данного фрагмента, достаточно интенсивные [6].

В ИК-спектре комплекса, Раман-спектр которого идентичен зарегистрированному, наблюдаются полосы поглощения 1085, 1052 и 1038  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$  [6]. Положение и количество этих полос указывает на то, что комплекс содержит фрагмент  $\{\text{PO}_4\}$  и его симметрия ниже  $\text{C}_{3v}$ , а это согласуется со структурой аниона  $(\mu_4-\text{PO}_4)\{[\text{WO}(\text{O}_2)]_4(\eta^1, \eta^2-\text{O}_2)_4\}^{3-}$ , предложенной в работе [3b]. Необходимо отметить, что в случае раствора комплекса в ацетонитриле анализ области 1100–1000  $\text{cm}^{-1}$  ИК-спектра комплекса невозможен из-за сильного поглощения растворителя. В то же время на КР-спектре ацетонитрила хорошо видны линии, относящиеся к колебаниям комплекса  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  (см. рис. 4). Положение линий, их относительные интенсивности и количество в КР-спектре раствора данного комплекса в ацетонитриле практически совпадают с параметрами спектра  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\text{Cl}$  в твердом состоянии (см. рис. 4, кривая 1). Сдвиги

частот не превышают 5  $\text{cm}^{-1}$ , что можно объяснить различием в межмолекулярных взаимодействиях в твердой фазе и в растворе ацетонитрила. Следовательно, четырехъядерная структура пероксокомплекса  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  сохраняется в растворе ацетонитрила.

В результате исследований структурных характеристик основных полиоксо- и пероксополиоксокомплексов вольфрама, образующихся при взаимодействии водных растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислоты и пероксида водорода, с помощью методов EXAFS, КР- и ИК-спектроскопии установлено следующее:

- в результате их взаимодействия уменьшается ядерность образующихся комплексов относительно предшественника –  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ;
- изменяется симметрия кислородного окружения вольфрама при сохранении расстояний W–W;
- в растворе после выделения комплекса  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  остается двухъядерный анион  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ .

Учитывая полученные результаты и имеющиеся литературные данные о том, что наибольшую каталитическую активность проявляет комплексный анион состава  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ , синтезирован ряд катализаторов, содержащих именно такой анион. Синтезы каталитических комплексов:  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,  $[\text{Me}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCet}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  и  $[\text{Et}_2\text{Bn}_2\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  – осуществляли по методикам, описанным в работе [6], используя для синтеза ЧАС фтора и хлора.

#### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

Синтезированные каталитические комплексы  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  протестированы в реакциях окисления пероксидом водорода различных органических субстратов с применением метода МФК.

#### Методики эксперимента

Реакции окисления проводили во встряхиваемом реакторе типа “каталитическая утка” (300–400 двойных качаний/мин), снабженном обратным холодильником и “рубаш-

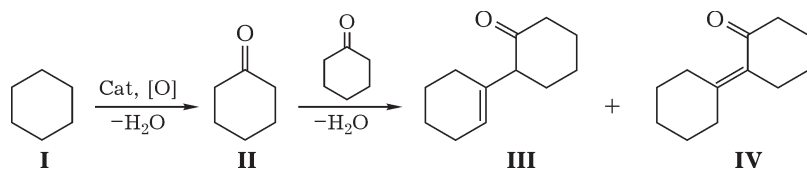


Схема 1. Каталитическое окисление кислородом воздуха циклогексана.

кой” для термостатирования. Температуру реакции поддерживали с помощью водяного термостата с точностью  $\pm 1.0$  °С.

Анализ субстратов и реакционных смесей проводили на хромато-масс-спектрометре “Сатурн 2000” фирмы Varian с ионной ловушкой. Хроматографировали на кварцевой капиллярной колонке длиной 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм, НЖФ CP-Sil 24 CB с программированием температуры от 50 до 250 °С (7 °С/мин), температура испарителя 300 °С. Применяли метод нормировки, описанный в работе [17]. Текущий контроль над конверсией субстратов проводили методом ТСХ на пластинках Sorbfil или Silufol на силикагеле с использованием соответствующих элюентов.

Идентификацию соединений осуществляли методом ГЖХ, используя аутентичные образцы Aldrich, и методом ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР записывали на приборе Bruker AC-200 в  $CDCl_3$  (рабочая частота 200.13 МГц для  $^1H$ , 50.32 МГц для  $^{13}C$ ). В качестве внутреннего стандарта использовался сигнал хлороформа ( $\delta H$  7.24 м. д.,  $\delta C$  76.90 м. д.).

#### Окисление $\alpha,\beta$ - и $\beta,\gamma$ -ненасыщенных циклических кетонов

В известных промышленных процессах получения капролактама, адипиновой кислоты и других веществ на стадии жидкофазного каталитического окисления циклогексана **I** кислородом воздуха образуется сложная многокомпонентная смесь (схема 1). Наряду с ос-

новным продуктом **II** в результате протекания реакции димеризации циклогексанона образуются  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -ненасыщенные циклические кетоны: 2-(1-циклогексенил)-1-циклогексанон **III** и 2-циклогексилиден-1-циклогексанон **IV**. Эти соединения входят в состав светлой фракции, которая получается путем перегонки X-масла под вакуумом [18]. Количество таких побочных продуктов составляет от 80 до 100 кг на 1 т переработанного сырья **I**. Кетон **III** термодинамически неустойчив и при 150 °С изомеризуется в соединение **IV**. Реакция изомеризации равновесная, поэтому в обычных условиях будет происходить образование смеси изомеров **III** и **IV** в соотношении 90 и 10 % соответственно [18, 19].

Предлагаемый подход с применением МФК для каталитического окисления пероксидом водорода циклических кетонов **III**, **IV**, имеющих ненасыщенные связи  $C=C$  (схема 2), может быть использован для получения эпоксидов: 2-(7-оксабицикло[4.1.0]гепт-1-ил)циклогексанона **V** и 13-оксадиспиро[5.0.5.1]тридекан-1-она **VI** [19].

В качестве субстрата использовали смесь (плотность 1.1 г/см<sup>3</sup>), выделенную вакуумной перегонкой из “светлой” фракции X-масла производства циклогексанона (ОАО “Азот”, Кемерово). В качестве растворителя использовали дихлорэтан.

Проведенные эксперименты по каталитическому окислению субстрата, содержащего смесь кетонов **III**, **IV**, выявили различие в каталитической активности двух испытанных пероксополиоксовольфраматных комплексов в

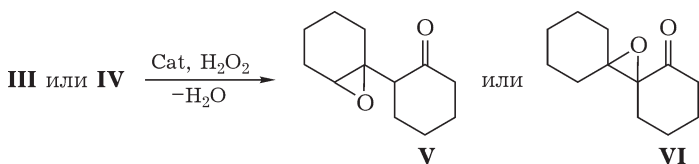


Схема 2. Каталитическое окисление циклических кетонов.

зависимости от используемого катализатора межфазного переноса [20, 21]. Наиболее активной каталитической системой оказался  $[C_5H_5NCet]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  – тетра(оксодипероксвольрамо)фосфат *N*-гексадецилпиридиния. В присутствии данной каталитической системы удается получить эпоксид 13-оксадиспиро[5.0.5.1]тридекан-1-он **VI** с выходом 73 %, при степени конверсии исходных веществ **III** и **IV**, равной 90 и 55 % соответственно. Пониженная активность катализатора  $[Bu_4^nN]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  согласуется с более низкой относительно *N*-гексадецилпиридиния липофильностью агента межфазного переноса  $[Bu_4^nN]^+$ .

В целом, установлено, что окисление пероксидом водорода 2-циклогексилиден-1-циклогексанона **IV** в присутствии бифункционального катализатора –  $[Bu_4^nN]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  или  $[C_5H_5NCet]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  – протекает с образованием эпоксида 13-оксадиспиро[5.0.5.1]-тридекан-1-она **VI**. Окисление 2-(1-циклогексенил)-1-циклогексанона пероксидом водорода в присутствии указанных катализаторов будет протекать преимущественно с образованием 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидродибензо[*b,d*]-фурана и циклопентанкарбоновой кислоты.

Таким образом, реакции окисления пероксидом водорода  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных циклических кетонов могут протекать в одну технологическую стадию в мягких условиях (атмосферное давление, температура 55–65 °С), при низких концентрациях катализатора

( $[Sub]/[Cat] = 200$ ) с получением полезных и востребованных продуктов из отходов производства капролактама – “светлой” фракции X-масел: эпоксидов, производных дибензофурана и карбоновых кислот.

#### Окисление ненасыщенных жирных кислот и их эфиров растительного происхождения

Потенциальные возможности использования в органическом синтезе продуктов растительного происхождения далеко не исчерпываются существующей сферой их применения. В первую очередь это касается ненасыщенных жирных кислот, выделяемых в больших количествах из хвойных, лиственных, ландшафтных и культивируемых растений. Особенно интересными в практическом плане представляются реакции окисления по двойным связям (C=C) указанных соединений, в результате которых образуются новые вещества, в том числе оптически активные.

Один из источников ненасыщенных жирных кислот – талловые масла, образующиеся в процессе переработки древесины. Талловые масла служат ценным источником смоляных кислот (канифоли). Кроме того, в них содержатся свободные ненасыщенные жирные кислоты (35–37 %): олеиновая, линолевая, линоленовая. На долю олеиновой (*цис*-9-октадеценовой) кислоты приходится примерно 80 % от указанных кислот [22, 23].

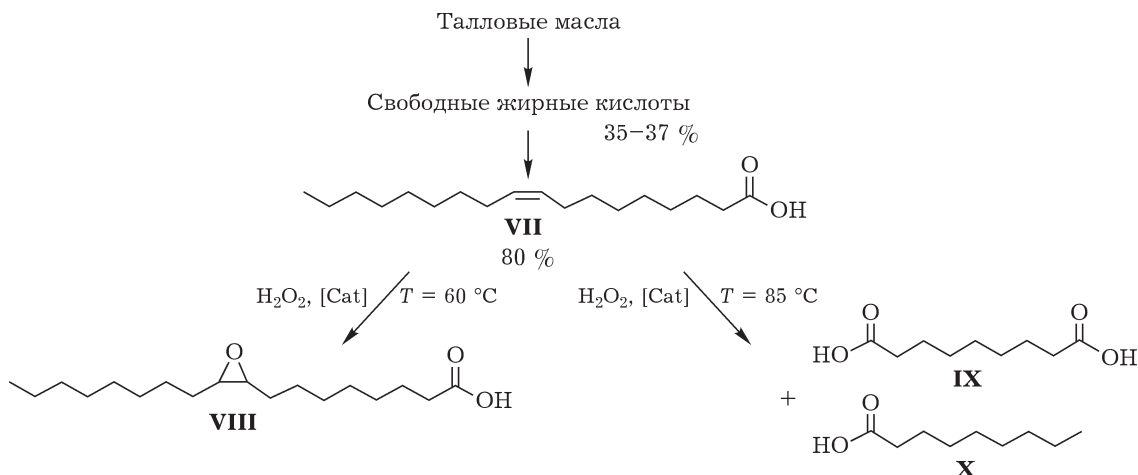


Схема 3. Каталитическое окисление пероксидом водорода олеиновой кислоты **VII**.

В результате проведенных исследований [24, 25] по выяснению оптимальных условий окисления пероксидом водорода в двухфазной системе *цис*-9-октадеценовой кислоты с использованием каталитических систем на основе пероксополиоксвольфрамата (схема 3) установлено следующее:

– в реакциях эпексидирования и окислительного расщепления наибольшую активность в ряду испытанных каталитических комплексов  $[\text{Bu}_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,  $[\text{Me}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCet}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  проявляет тетра-(дипероксвольфрамо)фосфат метилтри-*n*-октиламмония;

– лучший результат наблюдается при соотношении  $[\text{Cat}]/[\text{Sub}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 1000 : 2000$ , в температурном диапазоне 50–60 °С реакция протекает за 5–7 ч со степенью конверсии 95 %, при этом результирующая реакционная смесь содержит до 90 % *цис*-9,10-эпоксидоктадекановой кислоты **VIII** и около 5 % продуктов олигомеризации и гидролиза оксиановой группы;

– реакцию эпексидирования *цис*-9-октадеценовой кислоты **VII** пероксидом водорода можно проводить без применения органического растворителя (получены одинаковые ре-

зультаты при проведении реакции в хлороформе, в 1,2-дихлорэтано и без растворителя);

– проведение реакции эпексидирования *цис*-9-октадеценовой кислоты **VII** пероксидом водорода в отсутствие катализатора при прочих равных условиях может привести лишь к 5 % выходу эпексиды **VIII**, наряду с образованием в значительных количествах высокомолекулярных продуктов пероксидного окисления [26].

Выбранный катализатор протестирован в реакции окислительного расщепления **VII** 35 % раствором пероксида водорода. Установлено, что для достижения высоких значений степени конверсии (95 %) и селективности (95–96 %) необходимо повышение температуры до 85 °С и увеличение концентрации катализатора не менее чем в два раза. В результате образуются 1,7-гептандикарбоновая (азелаиновая) **IX** и *n*-нонановая (пеларгоновая) **X** кислоты (см. схему 3).

Другой интересный объект для окислительной функционализации природных соединений с целью получения предшественников медицинских препаратов – (9*Z*,12*R*)-12-гидроксиоктадец-9-еновая (рицинолевая) кислота **XI**. Благодаря своей доступности (содер-

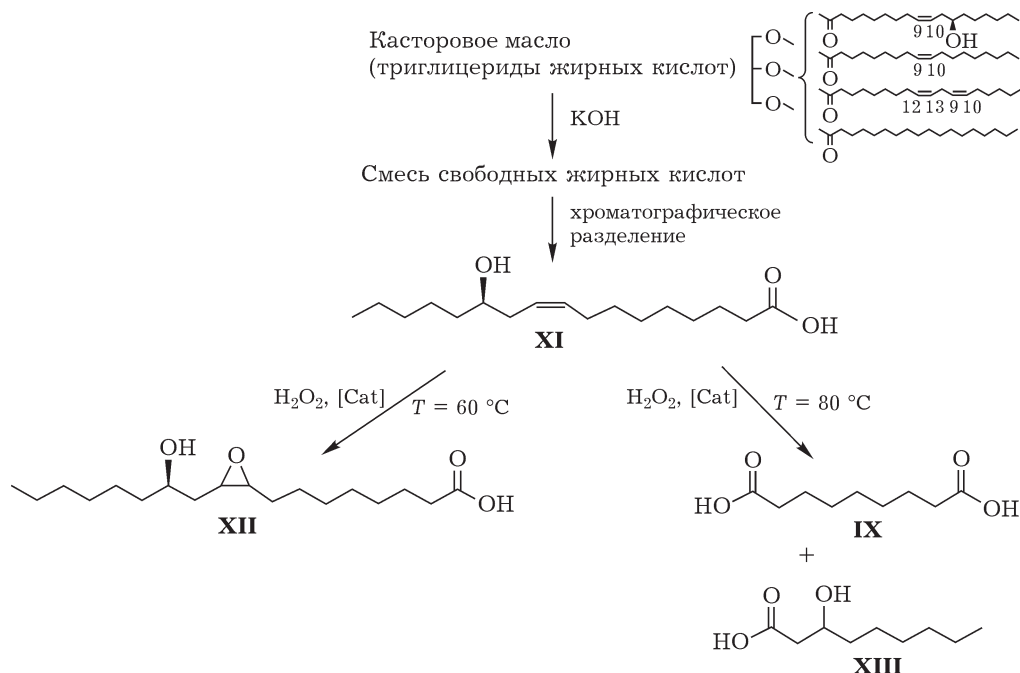


Схема 4. Каталитическое окисление пероксидом водорода рицинолевой кислоты **XII**.



жится в триглицеридах касторового масла) и асимметрическому (*R*)-центру в 12-м положении, она представляет собой перспективный синтон для получения хиральных полифункциональных соединений (схема 4). На основе рицинолевой кислоты получены соединения, обладающие противоопухолевой, противовирусной, противовоспалительной и противодиабетической активностью [27].

Рицинолевая кислота **XI** в условиях реакции окислительного расщепления **VII** с селективностью 84 % превращается в кислоты **IX** и 3-гидроксинонановую **XIII**, наряду с которыми также образуется около 4 % 12-гидрокси-9,10-эпоксиктадекановой кислоты **XII**.

Найденные оптимальные условия для эпоксицирования соединения **VII** успешно использованы для эпоксицирования рицинолевой кислоты, метиловых эфиров олеиновой и рицинолевой кислот. Так, при соотношении  $[\text{Cat}]/[\text{Sub}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 1000 : 2000$  и температуре 60 °С, без применения органического растворителя (роль органической фазы выполняет субстрат) с использованием катализатора  $[\text{Me}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  эпоксид рицинолевой кислоты **XII** получен со степенью конверсии 93 % и селективностью 84 %. Выход метилового эфира эпоксиоктадекановой кислоты составил 86 % при степени конверсии 94 %, а эпоксицирование метилового эфира рицинолевой кислоты прошло со степенью конверсии 96 % и селективностью 87 %.

#### Окисление бетулина и диацетата бетулина

К наиболее доступным тритерпеноидам лупанового ряда, обладающим разнообразной биологической активностью, относятся бетулин и его производные. Содержание бетули-

на во внешней коре березы (бересте) превышает 30 % от массы бересты. Производные бетулина проявляют выраженную антиВИЧ, гепатопротекторную, противовоспалительную, ранозаживляющую и иммуномоделирующую активность и антиартритное действие [28]. В связи с этим исследованы реакции окисления 35 % раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  бетулина и его диацетата в условиях МФК с целью получения их эпоксидов (схема 5).

Реакции проводили в трихлорэтилене с использованием 35 % раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  при температуре 70 °С и соотношениях  $[\text{Sub}]/[\text{Cat}] = 30$  и  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Sub}] = 18$ . Установлено, что наиболее эффективным катализатором в этих условиях является комплекс с метилтри-*n*-октил-аммонием  $[\text{Me}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ . Применение каталитической системы с данным катионом приводит к 100 % конверсии бетулина **XIV**, тогда как при использовании  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCet}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  превращение бетулина происходит лишь на 80 %, а при применении катализатора  $[\text{Bu}_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  степень конверсии не превышала 50 %. Во всех случаях образовывалась смесь из нескольких продуктов окисления в сопоставимых количествах в реакционной смеси. Отсутствие селективности в изучаемой реакции обусловлено наличием в молекуле **XIV**, по крайней мере, трех наиболее вероятных положений для окислительной модификации. В этой связи для изучения условий окисления ненасыщенной углерод-углеродной связи в качестве субстрата использован диацетат бетулина.

Диацетат бетулина **XV** получен непосредственно из коры березы новым способом, основанным на интеграции стадий выделения бетулина из бетулин-суберинового комплекса коры березы и его ацилирования при ки-

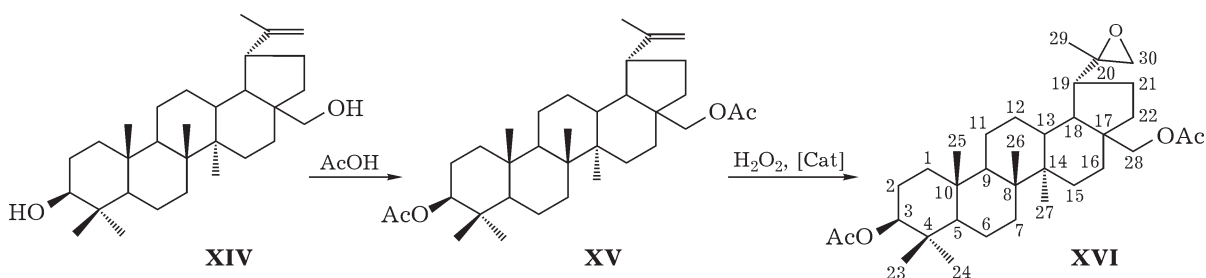


Схема 5. Синтез эпоксида диацетата бетулина **XVI**.

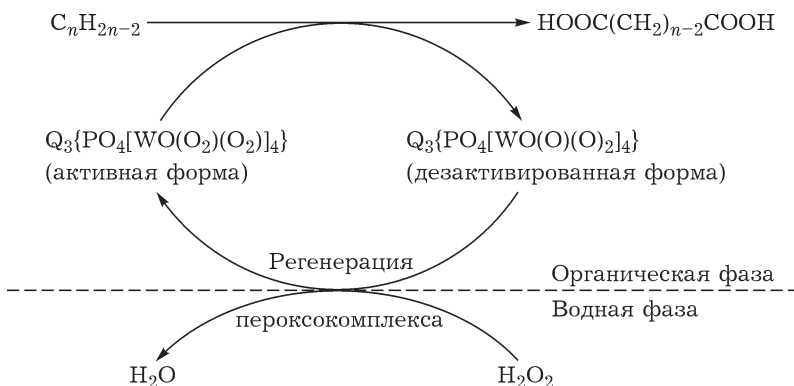


Рис. 5. Схема механизма реакций окисления органических субстратов пероксидом водорода в двухфазных системах.

пачении измельченной бересты в уксусной кислоте [29]. В качестве исходного сырья использовали бересту березы *Betula pendula* Roth., заготовленную в районе Красноярска.

Окисление **XV** проводили в растворе хлороформа 35 % пероксидом водорода в присутствии  $[\text{Me}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  при температуре 60 °С. Установлено, что 98 % степень конверсии диацетата бетулина достигается через 4 ч после начала реакции. При этом в качестве продукта реакции с селективностью 90 % образуется эпоксид диацетата бетулина **XVI**.

Продукт выделен из реакционной смеси перекристаллизацией из этанола и идентифицирован на основании данных ЯМР-спектроскопии (ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ).

В общем виде механизм двухфазного окисления пероксидом водорода органических субстратов, имеющих ненасыщенные углерод-углеродные связи, представлен на рис. 5. Реакция предпочтительно протекает в органической фазе через транспорт кислорода от пероксиокомплекса к субстрату. Последующая регенерация пероксиокомплекса пероксидом водорода протекает на границе раздела фаз. Следует отметить, что на каталитическую активность комплексов состава  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  существенное влияние оказывает природа четвертичного катиона Q. В случае, когда реакцию окисления осуществляют без применения органического растворителя, а роль органической фазы выполняет субстрат, отпадает необходимость выделения катализато-

ра из реакционной среды. Образующиеся продукты, например карбоновые кислоты, как правило, хорошо растворяются в воде, и их выделение может осуществляться из предварительно декантированной водной фазы. Катализатор при этом остается в органической фазе. Последующие циклы наработки продукта осуществляются добавлением новых порций субстрата и раствора окислителя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод МФК во многом способствовал успехам современного органического синтеза в области так называемой зеленой химии. В данной работе продемонстрированы возможности применения бифункциональных катализаторов, обладающих свойствами металлокомплексных и межфазных катализаторов.

Используя данный подход, показана возможность получения полезных и востребованных продуктов: эпоксидов, моно- и дикарбоновых кислот из отходов производства капролактама ("светлой" фракции X-масел); побочных продуктов переработки древесины (талловых масел); биологически активных компонентов возобновляемого сырья, выделяемых из касторового масла, бересты березы и др.

В перспективе можно ожидать, что спрос на эпоксиды и карбоновые кислоты, полученные из растительного сырья, будет только возрастать. Указанные соединения относятся к малотоннажным продуктам, достаточное количество которых на отечественном рынке

определяет устойчивое развитие таких направлений, как создание новых медицинских препаратов и материалов с заданными свойствами, в том числе и для военно-промышленного комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00173-а) и Отделения химии и наук о новых материалах РАН (проект № 5.7.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Юфит С. С. Механизм межфазного катализа. М.: Наука, 1984. 264 с.
- 2 Venturello C., Ricci M. // *J. Org. Chem.* 1986. Vol. 51, No. 9. P. 1599.
- 3 a) Venturello C., Alneri E., Ricci M. // *J. Org. Chem.* 1983. Vol. 48. P. 3831; b) Venturello C., D'Aloisio R., Bart J. C. J., Ricci M. // *J. Mol. Catal. Ser. A, Chem.* 1985. Vol. 32. P. 107; c) Venturello C., Ricci M. // *J. Org. Chem.* 1986. Vol. 51, No. 9. P. 1599.
- 4 a) Matoba Y., Inoue H., Akagi J., Okabayashi T., Ishii Y., Ogawa M. // *Synth. Commun.* 1984. Vol. 14. P. 865; b) Ishii Y., Yamawaki K., Ura T., Yamada H., Yoshida T., Ogawa M. // *J. Org. Chem.* 1988. Vol. 53, No. 15. P. 3587; c) Sakaguchi S., Nishiyama Y., Ishii Y. // *J. Org. Chem.* 1996. Vol. 61. P. 5307.
- 5 Noyori R., Aoki M., and Sato K. // *Chem. Commun.* 2003. No. 16. P. 1977.
- 6 Пай З. П., Толстиков А. Г., Бердникова П. В., Кустова Г. Н., Хлебникова Т. Б., Селиванова Н. В., Шангина А. Б., Костровский В. Г. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2005. № 8. С. 1794 [*Rus. Chem. Bull.* 2005. Vol. 54, No. 9. P. 1794].
- 7 Пай З. П., Бердникова П. В., Толстиков А. Г., Хлебникова Т. Б., Селиванова Н. В. // *Катализ в пром-сти.* 2006. № 5. С. 12–23.
- 8 Payne G. B., Williams P. H. // *J. Org. Chem.* 1959. Vol. 24. P. 54.
- 9 a) Sheldon R. A., Arends I. W. C. E., Dijkstra A. // *Catal. Today.* 2000. Vol. 57, No. 1–2. P. 157; b) Sheldon R. A. // *Chemtech.* 1991. Vol. 21, No. 9. P. 566; c) Sheldon R. A. // *Top. Curr. Chem.* 1993. Vol. 164. P. 23.
- 10 Salles L., Aubry C., Touvenot R., Robert F., Chottard G., Thouvenot R., Ledon H., Bregeault J. M. // *New. J. Chem.* 1993. Vol. 17, No. 5. P. 367.
- 11 Pai Z. P., Kochubey D. I., Berdnikova P. V., Kanazhevskiy V. V., Prikhod'ko I. Yu., Chesalov Y. A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2010. Vol. 332, No. 1–2. P. 122–127.
- 12 Кочубей Д. И. EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: Наука, 1992.
- 13 Klementev K. V. // *Nucl. Instr. & Meth. in Physics Res. A.* 2000. Vol. 448. P. 299.
- 14 Rehr J. J. and Ankudinov A. L. // *Radiation Phys. Chem.* 2004. Vol. 70. P. 453.
- 15 Aubry C., Chottard G., Platzer N., Bregeault J.-M., Thouvenot R., Chauveau F., Huet C., Ledon H. // *Inorg. Chem.* 1991. Vol. 30. P. 4409.
- 16 Вольнов И. И. Пероксокомплексы хрома, молибдена, вольфрама. М.: Наука, 1989. 176 с.
- 17 Винарский В. А. // *Хроматография. Ч. 1.* Минск: Изд-во БГУ, 2002.
- 18 Красных У. Л., Глазко И. Л., Соколов А. Б., Леванова С. В., Тихонова И. А. // *Хим. пром-сть.* 2002. № 6. С. 53.
- 19 Пат. 2233852 РФ, 2004.
- 20 Пай З. П., Бердникова П. В., Носиков А. А. // *ЖПХ.* 2007. Т. 80, Вып. 12. С. 2022–2025.
- 21 Пай З. П., Бердникова П. В., Носиков А. А., Хлебников Б. М. // *Химия уст. разв.* 2008. Т. 16, № 4. С. 421–426.
- 22 Афанасьев Н. И., Макаревич Н. А., Селиванова Н. В., Селянина С. Б., Тельтевская С. Е., Труфанова М. В. // *Инновации.* 2003. № 4 (61). С. 67–70.
- 23 Селянина С. Б., Макаревич Н. А., Афанасьев Н. И., Тельтевская С. Е., Селиванова Н. В., Труфанова М. В. // *Материалы междунар. конф. "Экология северных территорий России".* Архангельск, 2002. Т. 2. С. 527–532.
- 24 Pai Z. P., Khlebnikova T. B., Mattsat Y. V., Parmon V. N. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. Vol. 98, No. 1. P. 1–8.
- 25 Khlebnikova T. B., Pai Z. P., Fedoseeva L. A., Mattsat Y. V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. Vol. 98, No. 1. P. 9–17.
- 26 Kozhevnikov I. V., Mulder G. P., Steveuink-de-Zoete V. C., Oostwal M. G. // *Mol. Catal. A, Chem.* 1998. Vol. 134. P. 223–228.
- 27 Давлетбакова А. М. Химические превращения метилового эфира рицинолевой кислоты: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа: ИОХ Уфим. ИЦ РАН, 2001.
- 28 Толстиков Г. А., Флехтер О. Б., Балтина Л. А. // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 6. С. 1–30.
- 29 Хлебникова Т. Б., Пай З. П., Кузнецов Б. Н., Матцат Ю. В., Кузнецова С. А., Бердникова П. В., Скворцова Г. П. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2008. Т. 1, № 3. С. 215–224.