

Трусов К.И.<sup>1</sup>, Юсевич А.И.<sup>1</sup>,  
Кириллов А.М.<sup>2</sup>, Кириллова М.В.<sup>2</sup>, В. Андре<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет  
<sup>2</sup>Высший технический институт  
Лиссабонского университета (Португалия))

## **НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ**

Разработка новых катализаторов для мягкой одностадийной селективной окислительной С-Н функционализации насыщенных углеводородов является предметом повышенного интереса для основного органического и нефтехимического синтеза. Насыщенные углеводороды широко распространены в природе (основные компоненты нефти и природного газа), являются относительно дешевым сырьем для получения ценных химических продуктов: спиртов, кетонов, карбоновых кислот. Однако высокая инертность алканов и циклоалканов создает определенные трудности для прямого синтеза из них оксигенатов в мягких условиях. Выбор подходящего катализатора на основе переходного металла и соответствующего окислителя вместе с тщательно подобранными условиями реакции позволяет решить эту проблему [1].

В качестве модельного субстрата для мягкого и селективного каталитического окисления удобно использовать циклогексан [2]. Окислением циклогексана получают циклогексанол и циклогексанон – промежуточные продукты при производстве капрона и найлона-6,6, которые выпускаются в крупных масштабах. Процесс окисления циклогексана воздухом в присутствии нафтената кобальта(II) в промышленности проводят в достаточно жестких условиях: при температуре 120–160°C и давлении 1–2 МПа. Степень конверсии циклогексана не превышает 5% при селективности 85% по спирту и кетону.

В связи с этим проводятся исследования по поиску более эффективных способов окисления циклогексана, а именно с применением пероксида водорода в качестве окислителя и каталитических систем на основе переходных металлов. Медьсодержащие катализаторы представляют большой интерес, так как медь широко распространена в природе, отличается относительно низкой стоимостью и низкой токсичностью, проявляет универсальные окислительно-восстановительные свойства [3]. Известно, что некоторые металлоорганические ко-

ординационные соединения меди позволяют окислять циклогексан в мягких условиях с выходом целевых продуктов до 15% [4].

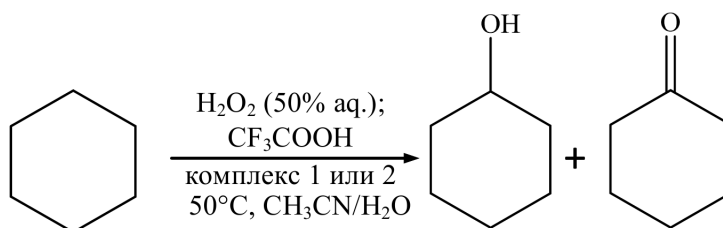
Помимо окисления среди различных реакций С-Н функционализации углеводородов особенно привлекательно их прямое гидрокарбоксилирование с образованием карбоновых кислот в одну стадию. Существующие методы синтеза кислот характеризуются рядом недостатков:

- использование олефинов и/или альдегидов в качестве исходного сырья, которые значительно более дорогие, чем насыщенные углеводороды и которые необходимо предварительно также получить;
- жесткие условия реакции (высокие температуры и давление);
- многоступенчатые преобразования и использование дорогостоящих металлических катализаторов;
- низкая степень конверсии, слабая избирательность [1].

Хотя процессы гидрокарбоксилирования могут протекать в присутствии каталитических систем, не содержащих металл, реакция может быть значительно улучшена за счет использования металлических катализаторов или промоторов. Среди испытанных катализаторов на основе Cu, Fe, V, Mn, Re, Cr и других переходных металлов, многоядерные комплексы или координационные полимеры меди, как правило, являются наиболее активными [5], поскольку увеличивают выход целевых продуктов в 2–5 раз по сравнению с каталитическими системами без металла. В этой связи, исследования, направленные на получение металлоорганических координационных соединений меди, способных катализировать реакции окислительной функционализации циклогексана, актуальны и важны.

В представленной работе обработкой тригидрата нитрата меди(II) аммиачной водой и нафталин-2-карбоновой, нафталин-2,6-дикарбоновой кислотой в водной среде при температуре  $\sim 25^\circ\text{C}$  по реакциям самосборки были получены 2 новых координационных соединения меди: комплексное соединение  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(2\text{-naphthenate})_2]$  (1) и металлоорганический координационный полимер  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(2,6\text{-dinaphthenate})^{2-}]_n$  (2). Координационные полимеры образуются за счет бифункциональности кислот. Полученные соединения были выделены в виде стабильных микрокристаллических продуктов и были изучены различными методами: рентгеновской дифракцией на монокристалле, инфракрасной спектроскопией, дифференциальной сканирующей калориметрией.

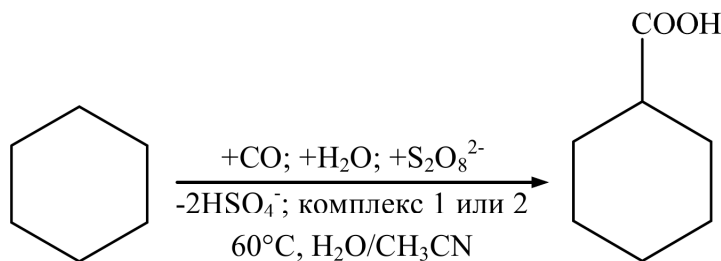
Соединения (1) и (2) были исследованы в качестве гомогенных катализаторов мягкого окисления циклогексана (рис. 1) согласно методике [3]:



**Рисунок 1 – Схема окисления циклогексана до циклогексанола и циклогексанона**

Установлено, что оба соединения катализируют мягкое окисление циклогексана пероксидом водорода в присутствии кислотного промотора (CF<sub>3</sub>COOH) с образованием циклогексанола и циклогексанона. Промотор, вероятно, активирует катализатор за счет частичного протонирования лигандов, облегчает перенос протонов и усиливает окислительные свойства H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Общий выход продуктов реакции окисления в присутствии соединений (1) и (2) составил 15% и 22% соответственно, что свидетельствует о большей каталитической активности соединения (2). Образец сравнения, нитрат меди (II), в тех же условиях проявляет значительно меньшую активность: общий выход продуктов не превышал 5%, тем самым указывая на уместность использования N, O-лигандов, которые, вероятно, участвуют в различных этапах переноса протона [1].

В дополнение к окислению циклогексана H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> была исследована каталитическая активность соединений (1) и (2) в мягком гидрокарбокислировании циклогексана с образованием карбоновой кислоты (рис.2) согласно методике [1]:



**Рисунок 2 – Реакция гидрокарбокислирования циклогексана**

Оба соединения проявили себя как эффективные катализаторы реакции гидрокарбокислирования циклогексана, причем в отличие от реакции окисления, гидрокарбокислирование не требует кислотного промотора. При этом циклические кетоны и спирты все же образуются в незначительном количестве в качестве продуктов конкурирующих реакций окисления циклогексана. Установлено, что в данных опытах не образуется дикарбоновая кислота. Выходы кислот для со-

единений (1) и (2) составили 31,3% и 37,9% соответственно по отношению к исходному циклоалкану. Большая каталитическая активность соединения (2) по сравнению с соединением (1) обусловлена тем, что структура (2) является металлоорганическим координационным полимером. Так, в работе [1] отмечается, что активность координационных структур, содержащих только один атом меди, как правило, уступает структурам, содержащим несколько атомов меди.

Таким образом, соединения (1) и (2) обладают каталитической универсальностью, поскольку способны эффективно катализировать две различные реакции окислительной функционализации циклогексана (окисление и гидрокарбокислирование), имеющей важное промышленное значение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, A. J. L. Pombeiro, Multicopper complexes and coordination polymers for mild oxidative functionalization of alkanes // *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 2741–2759

2. G. B. Shul'pin, Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: the dramatic role of additives: a review // *J. Mol. Catal., A: Chem.*, 189, 39–66

3. Trusau, K. Homogeneous oxidation of cyclohexane catalyzed by coordination compounds of copper (II), ammonia and naphtoic acids / K. Trusau, A. Kirillov, M. Kirillova, V. André, A. Usevich // *Технология органических веществ: тезисы докладов 82-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1-14 февраля 2018 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск: БГТУ, 2018. – С. 59–60.*

4. T. A. Fernandes, V. André, A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, Mild homogeneous oxidation and hydrocarboxylation of cycloalkanes catalyzed by novel dicopper(II) aminoalcohol-driven cores // *J. Mol. Catal., A: Chem.*, 426, 357–367

5. M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, M. L. Kuznetsov, J. A. L. Silva, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro, Alkanes to carboxylic acids in aqueous medium: metal-free and metal-promoted highly efficient and mild conversions // *Chem. Commun.*, 2009, 0, 2353–2355