

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Разработка гетерогенного катализатора для синтеза алкилзамещенных п-бензохинонов»

Евтушок В. Ю., Субоч А. Н.

Введение

Алкилзамещенные п-бензохиноны присутствуют в качестве структурных элементов во многих биологически активных соединениях – витаминах, антибиотиках и др. Селективное окисление алкиларенов «зелеными» окислителями (например, H_2O_2) является актуальной и сложной задачей современного тонкого органического синтеза (ТОС) [1]. Главной проблемой является достижение высокой селективности процесса, поскольку алкильные заместители с одной стороны активируют ароматическое ядро аренов благодаря своим электронодонорным свойствам, а с другой стороны могут сами подвергаться окислению, давая побочные продукты. Диванадийзамещенный полиоксовольфрамат $[\gamma-PW_{10}O_{38}V_2(\mu-O)(\mu-OH)]^{4-}$ (**I**) обладает уникальным свойством катализировать гидроксильное окисление ароматического ядра алкилбензолов с необычно высокой регио- и хемоселективностью [2, 3]. Кроме того, **I** способен эффективно катализировать окисление алкилфенолов, например, окисление 2,3,6-триметилфенола (2,3,6-ТМФ) в триметил-п-бензохинон (ТМБХ, прекурсор витамина Е). [4]. Разработка гетерогенного катализатора на основе **I** является ключевым моментом в создании экологически безопасной и ресурсосберегающей технологии получения замещенных бензохинонов – важных интермедиатов ТОС.

Иммобилизация каталитически активных полиоксометаллатов на твердых носителях является сложной задачей. Ранее были исследованы гетерогенные катализаторы на основе ПОМ, нанесенного на оксид кремния, сибунит, модифицированный NH_2 оксид кремния и полимер терефталат хрома MIL-101 [5]. Иммобилизация **I** дополнительно осложнена тем, что для активности катализатора необходимо сохранение входящего в состав **I** протона, участвующего, наряду с диванадиевым центром, в активации H_2O_2 . Углеродные наноматериалы допированные азотом (N-УНМ) являются перспективными носителями для жидкофазного окислительного катализа и надежной иммобилизации заряженных частиц [6]. Катализаторы на основе N-УНМ отличаются высокой стабильностью и активностью в реакциях окисления органических соединений [7] [8]. Благодаря наличию различных типов азота на поверхности N-УНМ возможно прочное удерживание полианиона **I**. Использование N-УНМ для иммобилизации **I** представляется оптимальным способом получения гетерогенного катализатора окисления алкиларенов водным H_2O_2 .

Цель работы

Разработка гетерогенного катализатора на основе диванадийзамещенного полиоксовольфрамата **I** и азотсодержащих углеродных наноматериалов для синтеза алкилзамещенных п-бензохинонов путем селективного жидкофазного окисления алкиларенов водным H_2O_2 .

Основные задачи

1. Получение и характеристика образцов гетерогенных катализаторов на основе **I** и N-УНМ.
2. Испытание полученных катализаторов в реакциях окисления 2,3,6-ТМФ и 1,2,4-триметилбензола (псевдокумол, ПК) и выбор оптимального носителя и состава катализатора.
3. Оптимизация условий синтеза алкил-п-бензохинонов на лучшем катализаторе с целью получения максимального выхода целевого продукта и эффективности использования окислителя.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1. Синтез углеродных наноматериалов и азотсодержащих УНМ с управляемыми свойствами: структурой, количеством азота, соотношением форм и распределением азота в материале.
2. Исследование физико-химических свойств полученных УНМ и N-УНМ методами ПЭМ, РФЭС, РФА, EELS, спектроскопией КР.
3. Имобилизация **I** на N-УНМ и характеристика катализаторов физико-химическими методами.
4. Изучение стабильности и каталитических свойств в реакциях окисления 2,3,6-ТМФ и ПК.
5. Варьирование условий для получения оптимальных показателей катализатора в реакциях окисления 2,3,6-ТМФ и ПК.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

На сегодняшний день синтезирована лабораторная партия УНМ и допированных азотом УНМ: углеродных нановолокон и многостенных углеродных нанотрубок. Проведено исследование физико-химических свойств синтезированных УНМ и азотсодержащих УНМ [9, 10] На основе полученных данных наработана лабораторная партия УНМ с различным содержанием азота, морфологией, соотношением форм азота в материале. Были проведены успешные попытки закрепления **I** на полученных УНМ и получены образцы гетерогенных катализаторов [11]. В результате первого этапа исследования катализаторов в реакции жидкофазного окисления были получены предварительные результаты: образцы

гетерогенных катализаторов окисления алкиларенов по своим характеристикам сравнимы с гомогенным **I**. Полученные результаты показывают перспективность дальнейшего изучения возможностей применения УНМ и N-УНМ в качестве носителей для иммобилизации **I**.

Оборудование: установка по синтезу УНМ, газовый хроматограф Цвет-500 с пламенно-ионизационным детектором с кварцевой капиллярной колонкой заполненной ВРХ-5, ИК-спектрометр Varian 660, UV-Vis спектрометр Varian Cary 50, жидкостный хроматограф Agilent 1220 LC. Имеется доступ к ЯМР-спектрометру Bruker Avance-400, установлены тесные связи с физико-химическими лабораториями по исследованию свойств полученных УНМ и катализаторов методами: РФА, РФЭС, ПЭМ, EELS, спектроскопией КР.

Использованная литература

1. Kholdeeva, O. A.; Zalomaeva, O. V. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 302-330.
2. Kamata, K.; Yamaura, T.; Mizuno, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7275-7278.
3. Zalomaeva, O. V.; Evtushok, V. Yu.; Maksimov, G. M.; Kholdeeva, O. A. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *793*, 210-216.
4. Ivanchikova, I. D.; Maksimchuk, N. V.; Maksimovskaya, R. I.; Maksimov, G. M.; Kholdeeva, O. A. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2706-2713.
5. Kholdeeva, O. A.; Maksimchuk, N. V.; Maksimov, G. M. *Catal. Today* **2010**, *157*, 107-113.
6. Podyacheva, O. Yu.; Ismagilov, Z. R. *Catal. Today* **2015**, *249*, 12-22.
7. Ayusheev, A. B.; Taran, O. P.; Seryak, I. A.; Podyacheva, O. Yu.; Descorme, C.; Besson, M.; Kibis, L. S.; Boronin, A. I.; Romanenko, A. I.; Ismagilov, Z. R.; Parmon, V. *Appl. Catal. B Env.* **2014**, *146*, 177-185.
8. Sun, H.; Kwan, C.; Suvorova, A.; Ang, H. M.; Tadé, M. O.; Wang, S. *Appl. Catal. B Env.* **2014**, *154-155*, 134-141.
9. Suboch, A. N.; Cherepanova, S. V.; Kibis, L. S.; Svintsitskiy, D. A.; Stonkus, O. A.; Boronin, A. I.; Chesnokov, V. V.; Romanenko, A. I.; Ismagilov, Z. R.; Podyacheva, O. Yu. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **2016**, **Accepted** 02/06/2016
10. Субоч А. Н., Кибис Л. С., Стонкус О. А., Свинцицкий Д. А., Аюшеев А. Б., Подъячева О.Ю. *Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии* – **2016** (устный доклад)
11. Kholdeeva O. A., Evtushok V. Yu., Zalomaeva O. V., Ivanchikova I. D., Podyacheva O. Yu., Suboch A. N., Stonkus O. A. *11th international Congress on Catalysis and Fine Chemicals* – **2016**