

На правах рукописи

Евтушок Василий Юрьевич

**Селективное жидкофазное окисление ароматического ядра
алкиларенов пероксидом водорода, катализируемое
полиоксометаллатом $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\gamma\text{-HPV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$**

02.00.15 – кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук.

- Научный руководитель: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
по специальности 02.00.15
Холдеева Оксана Анатольевна
- Официальные оппоненты: Тарабанько Валерий Евгеньевич,
доктор химических наук, профессор,
Институт химии и химической технологии
СО РАН - обособленное подразделение
ФИЦ КНЦ СО РАН,
заведующий лабораторией;
- Шульпин Георгий Борисович,
доктор химических наук,
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова РАН,
ведущий научный сотрудник
- Ведущая организация: Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН

Защита состоится 20 февраля 2019 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090,
г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии
наук, адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

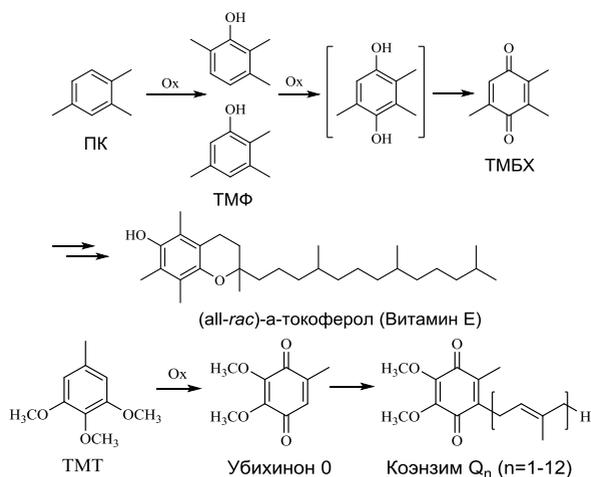
"27" декабря 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

_____/Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Алкилзамещенные фенолы и *para*-бензохиноны являются ценными продуктами и интермедиатами тонкого органического синтеза (ТОС). Наиболее эффективным путем введения атома кислорода в ароматическое ядро является селективное жидкофазное окисление алкиларенов. Так, ароматическое окисление псевдокумола (ПК) приводит к образованию триметилфенолов (ТМФ), которые дальше окисляются в триметил-*p*-бензохинон (ТМБХ, предшественник витамина Е), а окисление 3,4,5-триметокситолуола (ТМТ) является потенциальным путем получения убихинона 0 (коэнзима Q₀).



Традиционно хиноны получают путем окисления алкилзамещенных ароматических субстратов стехиометрическими количествами соединений хрома, марганца и др. В таких процессах образуется большое количество токсичных отходов. Применение «зеленых» окислителей, таких как молекулярный кислород и водный пероксид водорода, позволяет сделать процессы окисления атомно-эффективными, поскольку в качестве побочного продукта из них образуется только вода.

Главной проблемой в процессах ароматического окисления алкиларенов является достижение высокой селективности, поскольку алкильные заместители, с одной стороны, активируют ароматическое ядро благодаря своим электронодонорным свойствам, а с другой стороны, могут сами подвергаться окислению, давая продукты окисления боковой цепи. При окислении алкилфенолов в хиноны, как правило, имеют место побочные процессы окислительной димеризации и полимеризации. Ключевым фактором в достижении высокой селективности ароматического окисления является механизм активации окислителя. Необходимо, чтобы катализатор активировал окислитель по гетеролитическому механизму, поскольку только в этом случае удастся избежать образования свободных радикалов, инициирующих процессы окисления боковой цепи и ди(поли)меризации [1].

Металл-кислородные кластеры, или полиоксометаллаты (ПОМ), представляют большой интерес как катализаторы окислительных процессов, поскольку они термодинамически устойчивы к окислению. Ванадий-дизамещенный полиоксовольфрамат $\text{TbA}_4\text{H}[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ (V_2 -ПОМ; $\text{TbA} = (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$) обладает уникальной способностью эффективно катализировать перенос атома кислорода с молекулы H_2O_2 на органические субстраты [2]. Однако возможности его применения для окисления практически важных ароматических субстратов, таких как псевдокумол и триметокситолуол, а также механизм каталитического действия практически не изучены. Кроме того, большой интерес представляет разработка методов иммобилизации V_2 -ПОМ на твердом носителе с целью получения высокоактивного, селективного и устойчивого гетерогенного катализатора для процессов селективного окисления пероксидом водорода.

Цель и задачи работы. Основной целью данной работы было выяснение потенциала полиоксометаллата $\text{TbA}_4\text{H}[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ для ароматического окисления практически важных алкиларенов пероксидом водорода и

разработка высокоэффективного гетерогенного катализатора для синтеза алкилзамещенных *n*-бензохинонов.

В соответствии с данной целью были поставлены следующие задачи:

1. Изучение основных закономерностей окисления алкиларенов (ПК, ТМТ) пероксидом водорода в присутствии V₂-ПОМ.
2. Выяснение механизма каталитического действия V₂-ПОМ в реакциях ароматического гидроксирования.
3. Разработка эффективного способа иммобилизации V₂-ПОМ.
4. Создание гетерогенного катализатора для синтеза алкилзамещенных *n*-бензохинонов.

Научная новизна. Впервые установлены ключевые факторы, влияющие на выход продуктов ароматического окисления псевдокумола H₂O₂ в присутствии V₂-ПОМ, и предложен механизм гидроксирования.

Разработан новый метод получения убихинона 0 путем селективного окисления триметокситолуола 30 %-ным H₂O₂ в присутствии V₂-ПОМ.

Предложен новый метод приготовления гетерогенных катализаторов на основе полиоксометаллатов и допированных азотом углеродных наноматериалов (N-УНМ) – нановолокон (N-УНВ) и нанотрубок (N-УНТ).

Разработан новый метод получения ТМБХ с использованием гетерогенного катализатора V₂-ПОМ/N-УНТ и пероксида водорода в качестве окислителя.

Практическая значимость. Выявлены оптимальные условия для ароматического окисления практически важных алкиларенов (ПК, ТМТ) пероксидом водорода в присутствии V₂-ПОМ. Предложен способ синтеза высокопротонированной формы V₂-ПОМ, обладающей высокой каталитической активностью. Разработаны новые способы получения важных продуктов ТОС – убихинона 0 и ТМБХ. Предложен новый метод

иммобилизации ПОМ на твердом носителе. Разработан высокоэффективный гетерогенный катализатор для синтеза ТМБХ.

Положения, выносимые на защиту:

- Основные закономерности и механизм гидроксирования псевдокумола пероксидом водорода в присутствии V₂-ПОМ.
- Происхождение региоселективности в гидроксировании ПК на V₂-ПОМ.
- Метод синтеза каталитически активной высокопротонированной формы V₂-ПОМ – TBA_{3.5}H_{1.5}[γ -PW₁₀V₂O₄₀].
- Каталитическая система для селективного ароматического окисления ТМТ и метод получения убихинона 0.
- Способ иммобилизации V₂-ПОМ на N-УНМ.
- Гетерогенный катализатор на основе V₂-ПОМ и N-УНМ для получения ТМБХ с применением водного пероксида водорода в качестве окислителя.

Личный вклад автора. Автор проводил синтез и характеристику катализаторов, основную часть каталитических и кинетических исследований; участвовал в постановке задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных, а также в подготовке статей и докладов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 15 конференциях, из которых автор лично представил 4 доклада на следующих международных конференциях: 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial level” (2015, Казань, Россия), X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (2016, Светлогорск, Россия), IV Scientific Conference BORESKOV READINGS dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Borekov (2017, Новосибирск, Россия), International Symposium on Metal-Oxo Cluster Sciences: Exploring Novel Possibilities (2018, Токио, Япония).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых международных журналах и получен 1 патент.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования. В **первой главе** приведен обзор литературных данных по механизмам жидкофазного окисления аренов и каталитическим методам ароматического окисления. Во **второй главе** представлена методическая часть работы, включающая процедуры синтеза V₂-ПОМ и гетерогенных катализаторов на его основе, а также методики проведения физико-химических исследований, каталитических, кинетических и адсорбционных экспериментов. В **третьей главе** изложены результаты исследования основных закономерностей реакции селективного окисления ПК пероксидом водорода в присутствии V₂-ПОМ и механизма гидроксирования. **Четвертая глава** посвящена изучению основных закономерностей окисления ТМТ пероксидом водорода в присутствии V₂-ПОМ и разработке нового метода синтеза убихинона 0. **Пятая глава** посвящена разработке методов иммобилизации V₂-ПОМ и изучению каталитических свойств гетерогенных катализаторов на основе V₂-ПОМ и углеродных наноматериалов для окисления алкилфенолов в *n*-бензохиноны. В **Приложении** представлен вывод закона скорости для реакции гидроксирования псевдокумола в присутствии V₂-ПОМ.

Работа изложена на 120 страницах (без учета Приложения), содержит 70 рисунков и 14 таблиц. Список литературы включает 211 источников.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальная часть (Глава 2)

Синтез и характеристика катализаторов. $\text{TbA}_4\text{H}[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ (V_2 -ПОМ) синтезировали по литературной методике [3] из Cs-соли дилакуарного фосфорвольфрамата $\text{Cs}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}]$ и метаванадата натрия в кислой среде ($\text{pH} = 0.8$) с последующим обменом Cs-катиона на TBA в водном растворе ($\text{pH} = 2$). Потенциометрическое титрование: 1 H^+ на 1 анион $[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$. ИК (KBr, cm^{-1}): 1096, 1062, 1039, 1001, 952, 870, 803, 766, 752, 534, 489. ^{31}P ЯМР (MeCN): -14.1 м.д. ^{51}V ЯМР (MeCN): -581 м.д. $\text{TbA}_{3.5}\text{H}_{1.5}[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ получали аналогично, но при $\text{pH} = 0.8$ на последней стадии. Потенциометрическое титрование: 1.5 H^+ на $[\gamma\text{-PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$. CHN анализ: рассчитано (%) C 19.4, H 3.7, N 1.4; найдено C 19.1, H 3.45, N 1.4. ^{31}P ЯМР (MeCN): -13.9 м.д. ^{51}V ЯМР (MeCN, 0.005 M): -579 м.д. ИК (KBr, cm^{-1}): 1623, 1481, 1380, 1097, 1061, 1039, 964, 911, 876, 805, 700, 535.

Гетерогенные катализаторы V_2 -ПОМ/(N)-УНМ синтезировали путем адсорбции V_2 -ПОМ на носитель из раствора в MeCN. Перед использованием все УНМ сушили в вакууме при 100°C . Для повышения адсорбционной емкости добавляли HClO_4 (1 экв. к ПОМ). Текстульные характеристики катализаторов определяли низкотемпературной адсорбцией азота (ASAP-2400). Сохранение структуры V_2 -ПОМ после иммобилизации подтверждали методом ИК спектроскопии (спектрометр Agilent 660 FTIR). Методом ПЭМ (микроскоп JEM-2200FS) исследовали распределение частиц ПОМ на поверхности (N)-УНМ. Состояние (N)-УНМ до и после катализа характеризовали методом РФЭС (спектрометр KRATOS ES300).

Каталитические реакции и анализ продуктов. Каталитические эксперименты проводили в термостатируемых стеклянных реакторах при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Продукты реакций идентифицировали методами ГХ, ГХ-МС, ВЭЖХ и ^1H ЯМР с

использованием реперных образцов. Количественный анализ продуктов проводили методом ГХ или ВЭЖХ с использованием внутреннего стандарта. Для определения природы катализа V₂-ПОМ/(N)-УНМ быстро удаляли из реакционной смеси горячим фильтрованием в ходе реакции и с помощью ГХ следили за превращением субстрата в фильтрате. Отсутствие превращения подтверждало гетерогенную природу катализа. Перед повторным использованием катализаторы отделяли фильтрованием, промывали MeCN, сушили на воздухе и активировали в вакууме при температуре 60 °С.

Исследование основных закономерностей и механизма гидроксилирования алкиларенов в присутствии V₂-ПОМ (Глава 3)

Исследование состояния V₂-ПОМ в растворах MeCN методом ЯМР на ядрах ³¹P позволило идентифицировать три формы полианиона, различающиеся степенью протонирования: [γ-PV₂W₁₀O₄₀]⁵⁻ (**1**, δ -15.0 м.д.), [γ-HPV₂W₁₀O₄₀]⁴⁻ (**1H**, δ -14.1 м.д.) и [γ-H₂PV₂W₁₀O₄₀]³⁻ (**1H₂**, δ -13.7 м.д.). Равновесия протонирования показаны на Рисунке 1а.

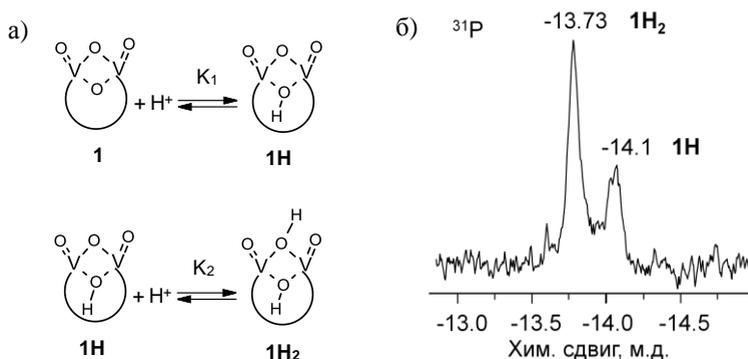


Рисунок 1. а) Равновесия протонирования [γ-PV₂W₁₀O₄₀]⁵⁻ (**1**) и б) ³¹P ЯМР спектр соли TBA_{3.5}H_{1.5}[γ-PV₂W₁₀O₄₀] (0.0015 М) в сухом MeCN.

С помощью модифицированной методики синтеза V₂-ПОМ была получена высокопротонированная форма **1H_{1.5}** общей формулы TBA_{3.5}H_{1.5}[γ-

PV₂W₁₀O₄₀], которая является смесью моно и дипротонированных форм **1H** и **1H₂**. В сухом разбавленном растворе MeCN можно наблюдать два отдельных сигнала в спектре ЯМР ³¹P, относящиеся к **1H** и **1H₂** (Рисунок 1б).

При добавлении в раствор V₂-ПОМ воды или *t*-BuOH наблюдается только один усредненный сигнал из-за быстрого обмена в масштабе времени ³¹P ЯМР (Рисунок 2). Константы протонирования K₁ и K₂ в смеси MeCN/*t*-BuOH (1:1 об./об.) были оценены из изменения положения сигнала ³¹P ЯМР при титровании **1H** основанием TBAOH (Рисунок 2а) и кислотой HClO₄ (Рисунок 2б). Оценочные значения K₁ и K₂ равны 2.5 × 10⁵ и 8.6 × 10³ M⁻¹.

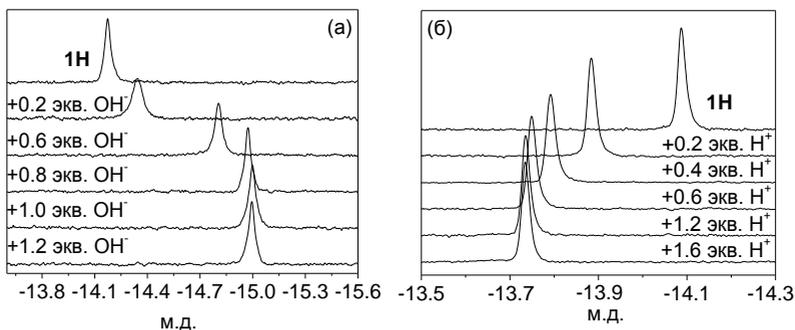
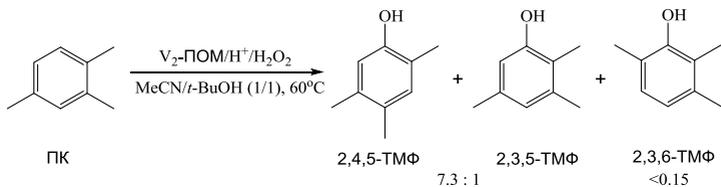


Рисунок 2. ³¹P ЯМР спектры TBA₄[γ-HPV₂W₁₀O₄₀] в *t*-BuOH/MeCN (1:1 об./об.) при добавлении TBAOH (а) и HClO₄ (б).

Изучение основных закономерностей гидроксирования ПК проводили в условиях избытка субстрата: [ПК] = 1.9 M, [H₂O₂] = 0.036 M, [**1H**] = 0.9 mM, [HClO₄] = 0.9 mM, MeCN/*t*-BuOH = 1:1, 60 °C. Реакция дает смесь изомеров ТМФ с выходом 64 % и селективностью по продуктам ароматического окисления >95 %. Продукты окисления метильных групп образуются в следовых количествах, что указывает на механизм электрофильного гидроксирования ядра ПК. Варьирование концентраций реагентов в широком диапазоне почти не влияет на соотношение изомеров ТМФ, которое остается примерно равным 7.3/1/<0.15. Высокая региоселективность по 2,4,5-

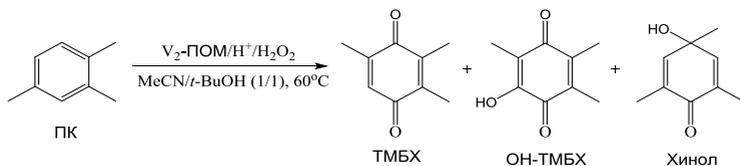
ТМФ позволяет предположить влияние стерических факторов на процесс гидроксирования.



Количество сокатализатора HClO_4 сильно влияет на выход фенолов. В отсутствие HClO_4 выход ТМФ составил только 24 %. При увеличении содержания HClO_4 выход значительно увеличивается и достигает максимума при 1 экв. HClO_4 . Природа растворителя также играет существенную роль: если в MeCN выход фенолов составил всего 4 %, то в смеси растворителей $t\text{-BuOH}/\text{MeCN}$ (1:1) их выход достигает максимального значения 64 %. При добавлении H_2O_2 в реакционную смесь порциями (5.5 мкмоль каждые 5 мин) выход ТМФ улучшается с 64 до 73 %.

Сохранение структуры $\text{V}_2\text{-ПОМ}$ после реакции было подтверждено методами ИК и ^{31}P и ^{51}V ЯМР спектроскопии. Повторное использование катализатора показало близкие скорости реакции и выход ТМФ.

При постепенном добавлении избытка H_2O_2 в реакционную смесь ПК может быть окислен в ТМБХ с селективностью 39 % при конверсии субстрата 46 %. Основными побочными продуктами являются 4-гидрокси-2,4,5-триметил-2,5-циклогексадиенон и 2-гидрокси-3,5,6-триметил-1,4-бензохинон.



Выявленные общие закономерности гидроксирования ПК в присутствии V₂-ПОМ позволили предложить общую схему механизма реакции (Рисунок 3), которая включает: 1) равновесия протонирования V₂-ПОМ, 2) образование активных частиц, а именно гидропероксокомплексов $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OOH})]^{4-}$ (**2**) и $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OOH})]^{3-}$ (**2H**) и пероксокомплекса $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-O})_2]^{3-}$ (**3**) и 3) перенос атома кислорода с активных пероксоформ на ароматическое кольцо.

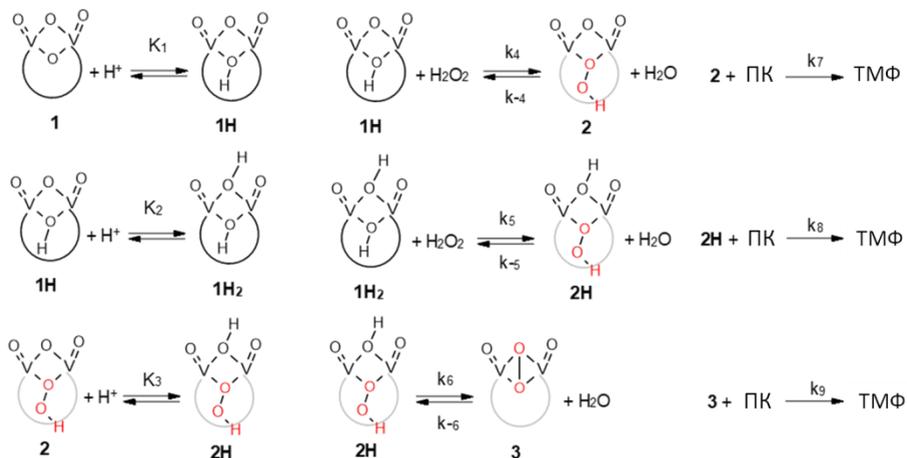


Рисунок 3. Предполагаемый механизм гидроксирования псевдокумола пероксидом водорода в присутствии V₂-ПОМ.

Закон скорости, выведенный для предполагаемого механизма, хорошо согласуется с зависимостями начальных скоростей образования ТМФ от концентраций всех реагентов (для H₂O₂ пример дан на Рисунке 4а). Вклад каждой пероксоформы в общую начальную скорость образования ТМФ был оценен из данных кинетического моделирования. Хотя доля каждой пероксоформы зависит от реакционных условий, пероксокомплекс **3** обычно

доминирует и его вклад в скорость составляет ~70 % в широком диапазоне концентраций реагентов (Рисунок 4б).

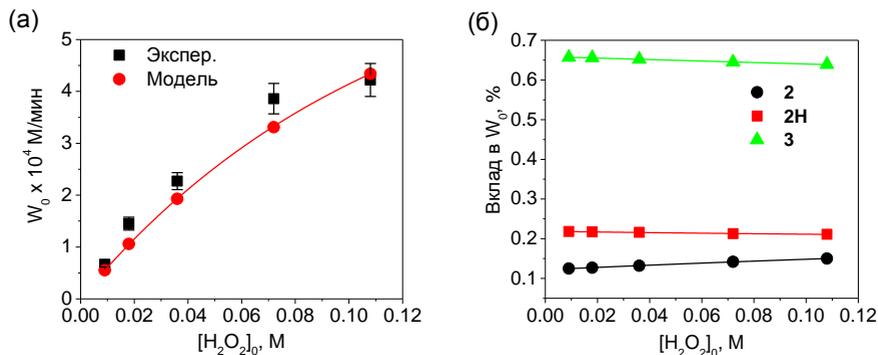


Рисунок 4. (а) Экспериментальные и рассчитанные значения начальных скоростей гидроксилирования ПК (0.0081 М **1Н**, 0.7 М H_2O , 0.009 М $HClO_4$, 0.8 М ПК, $MeCN:t-BuOH$ (1:1), 40 °С) и (б) рассчитанные вклады активных частиц в начальную скорость реакции.

Анализ механизма гидроксилирования псевдокумола методом теории функционала плотности (DFT), проведенный при сотрудничестве с лабораторией J.-М. Roblet (Университет Ровира и Виржили, Таррагона, Испания) показал, что перенос кислорода с пероксокомплекса **3** на ароматическое кольцо ПК с образованием 2,4,5-ТМФ более предпочтителен по сравнению с переносом кислорода с гидропероксокомплекса **2Н** и позволяет объяснить наблюдаемую региоселективность. Соответствующие переходные состояния для переноса кислорода показаны на Рисунке 5. Наименьшая энергия соответствует пути через $TS3-2,4,5$, за которым следует относительно низкоэнергетический путь через $TS3-2,3,5$ (выше на 0.6 ккал/моль). Путь через переходное состояние $TS3-2,3,6$ значительно выше по энергии (5.7 ккал/моль), что согласуется с отсутствием 2,3,6-ТМФ среди продуктов гидроксилирования ПК.

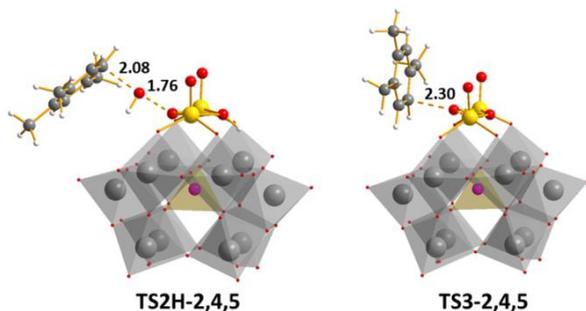
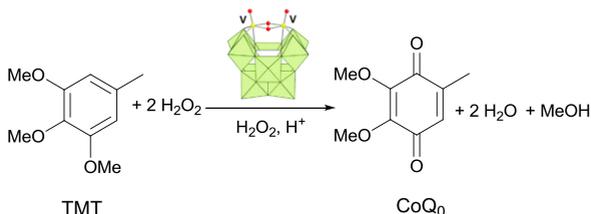


Рисунок 5. Рассчитанные методом DFT переходные состояния переноса кислорода с **2H** и **3** на ПК. Расстояния даны в Å.

Исследование закономерностей гидроксирования ТМТ в присутствии V₂-ПОМ и разработка метода синтеза убихинона 0 (Глава 4)

Для оценки возможности разработки нового метода синтеза убихинона 0 (коэнзима Q₀) каталитические свойства V₂-ПОМ были исследованы в окислении триметокситолуола.



Для образования убихинона важно присутствие как самого полианиона V₂-ПОМ, так и кислотного сокатализатора, в количестве необходимом для образования дипротонированной формы **1H₂**. Использование высокопротонированной формы V₂-ПОМ (**1H_{1,5}**) позволило снизить количество последнего в два раза (Рисунок б). В присутствии только кислоты конверсия ТМТ достигала 22 % за 40 мин при 60 °С, а выход убихинона не превышал 4 %.

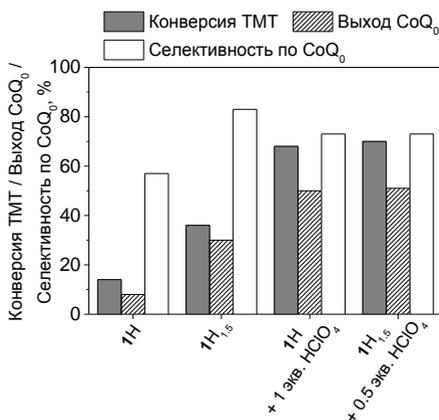
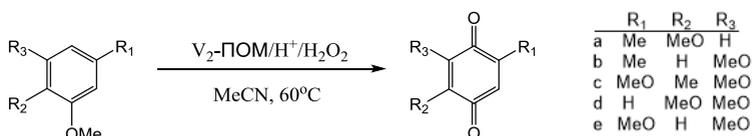


Рисунок 6. Окисление TMT в присутствии $1\mathbf{H}_n$ ($n = 1$ или 1.5). Условия реакции: TMT 0.1 М, H_2O_2 0.2 М, $1\mathbf{H}_n$ 2.5 мМ, MeCN 1 мл, 60 °С, 30 мин.

В оптимальных условиях (TMT 0.1 М, H_2O_2 0.2 М, $1\mathbf{H}_{1.5}$ 2.5 мМ, HClO_4 1.25 мМ, MeCN 1 мл, 60 °С, 30 мин) селективность по убухинону достигает 73 % при конверсии TMT 76 %. Реакция протекает через образование промежуточного продукта – 2,3,4-триметокси-6-метилфенола, что указывает на механизм электрофильного гидроксирования.

Катализатор $1\mathbf{H}_{1.5}$ можно отделять от реакционной смеси и использовать повторно в, как минимум, четырех операционных циклах практически без потери активности и селективности. Сохранение структуры V_2 -ПОМ подтверждается методами ^{31}P и ^{51}V ЯМР, а также ИК спектроскопии.

Для оценки потенциала каталитической системы $1\mathbf{H}_{1.5}/\text{H}_2\text{O}_2$ было изучено окисление ряда других метоксиаренов:



В зависимости от строения субстрата соответствующие хиноны образуются с выходами от умеренных до хороших (22-70 %) при конверсиях ≥ 74 %.

Разработка гетерогенного катализатора селективного окисления алкилфенолов в *n*-бензохиноны (Глава 5)

Завершающим этапом работы была разработка эффективного метода иммобилизации V_2 -ПОМ на твердом носителе и создание гетерогенного катализатора для селективного окисления алкилфенолов в *n*-бензохиноны пероксидом водорода. В качестве твердого носителя впервые были применены углеродные наноматериалы, в том числе допированные азотом.

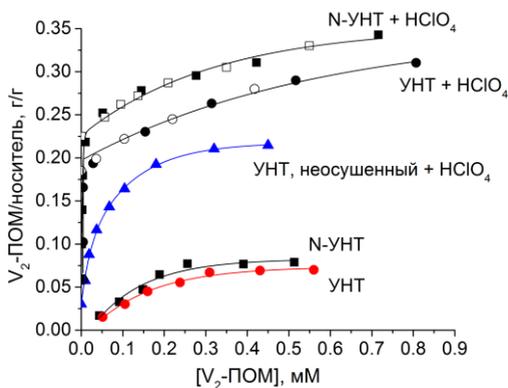


Рисунок 7. Адсорбция V_2 -ПОМ на УНТ и N-УНТ (4.8 ат.% N) из MeCN при 25 °С ($HClO_4$ 1 экв. к ПОМ). Изотермы десорбции показаны \square и \circ .

Изучение адсорбции V_2 -ПОМ на УНТ и N-УНТ из раствора MeCN показало, что ключевыми факторами, влияющими на иммобилизацию, являются 1) добавка $HClO_4$ и 2) предварительная сушка носителя (Рисунок 7). Добавка $HClO_4$ значительно увеличивает максимальную адсорбцию V_2 -ПОМ, которая достигает 35 вес.% для N-УНТ и 31 вес.% для УНТ. Кроме того, кислота необходима для необратимой адсорбции V_2 -ПОМ, которая

составляет 22 и 17 вес.% для N-УНТ и УНТ, соответственно. Без предварительной сушки УНТ в вакууме максимальное значение адсорбции V_2 -ПОМ достигает только 21 вес.% даже в присутствии $HClO_4$. Аналогичные закономерности были выявлены для адсорбции V_2 -ПОМ на N-УНВ, однако максимальная величина адсорбции (~18 %) в целом оказалась ниже, чем для N-УНТ (~35 %).

Методом ИК спектроскопии было подтверждено сохранение структуры V_2 -ПОМ после иммобилизации на N-УНМ. Текстурные характеристики носителей практически не менялись после нанесения ПОМ.

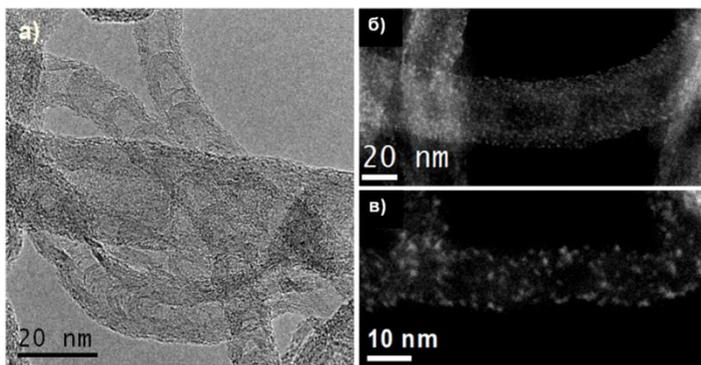


Рисунок 8. Изображения ПЭМ высокого разрешения (а) и HAADF-STEM (б и в) для 8 вес.% V_2 -ПОМ/N-УНТ (4.8 ат.% N).

На снимках ПЭМ высокого разрешения (Рисунок 8) в режиме HAADF-STEM можно различить индивидуальные частицы V_2 -ПОМ размером около 1 нм, что соответствует диаметру структуры Кеггина (1.2 нм). В то же время на изображениях HAADF-STEM катализатора, приготовленного нанесением V_2 -ПОМ на УНТ без азота, видно агрегацию частиц V_2 -ПОМ на поверхности. Таким образом, допирование азотом необходимо для квазимолекулярного распределения ПОМ на поверхности УНТ.

N-УНТ катализируют окисление 2,3,6-ТМФ пероксидом водорода, однако выход ТМБХ в этом случае не превышает 1-2 %. Нанесение V_2 -ПОМ

радикально меняет ситуацию: конверсия ТМФ и селективность по ТМБХ растут и достигают максимума для 15 вес.% V₂-ПОМ. Наличие азота в носителе по-разному влияет на свойства нанесенных катализаторов: если для УНТ наличие азота способствует росту селективности по ТМБХ (Рисунок 9а), то для УНВ наблюдается обратная зависимость (Рисунок 9б).

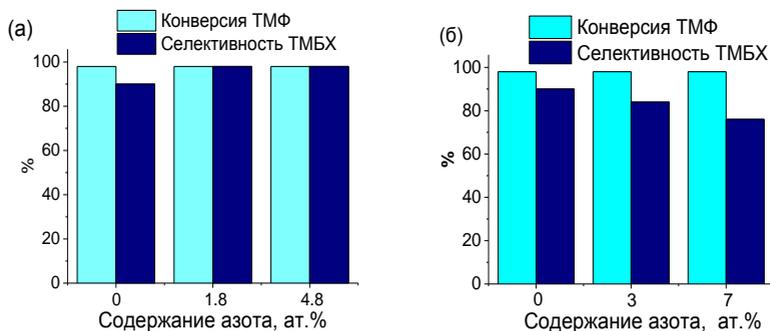


Рисунок 9. Влияние содержания N в носителе на окисление ТМФ на (а) 15 вес.% V₂-ПОМ/N-УНТ и (б) 15 вес.% V₂-ПОМ/N-УНВ. Условия реакции: 1.5 мМ V₂-ПОМ, 0.45 М H₂O₂, 0.1 М ТМФ, 1 мл MeCN, 60 °С.

Скорость разложения H₂O₂ линейно увеличивается с ростом содержания азота в N-УНТ (Рисунок 10а). Таким образом, для увеличения эффективности использования окислителя и снижения стоимости катализатора целесообразно использовать носитель с меньшим содержанием азота. На катализаторе оптимального состава (15 вес.% V₂-ПОМ и 1.8 ат.% N) эффективность по окислителю достигает 80 %, а выход ТМБХ практически количественный (Рисунок 10б).

Возможность многократного использования катализатора оптимального состава оценивали в стандартных условиях реакции. Катализатор не теряет активности и селективности в течение, как минимум, 6 операционных циклов (Рисунок 11а). После отделения катализатора горячим фильтрованием реакция в фильтрате полностью останавливается (Рисунок 11б), что

доказывает гетерогенную природу катализа. По данным элементного анализа количество V и W в фильтрате не превышало 1 м.д.

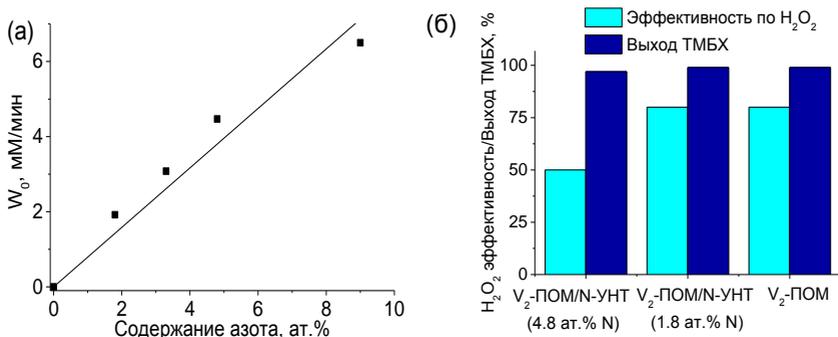


Рисунок 10. Влияние содержания азота в N-УНТ на (а) скорость разложения H_2O_2 и (б) эффективность использования H_2O_2 и выход ТМБХ.

ИК спектры отделенного после реакции катализатора подтверждают сохранение структуры V_2 -ПОМ. По данным РФЭС соотношение О/С практически не меняется после катализа, то есть в изученных условиях поверхность N-УНТ устойчива к окислению.

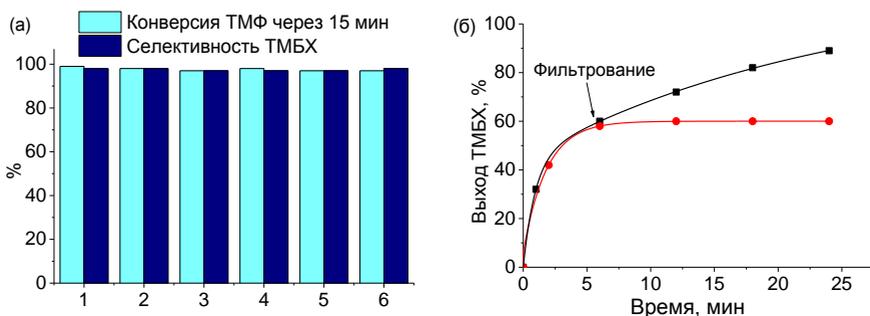


Рисунок 11. (а) Повторное использование катализатора V_2 -ПОМ/N-УНТ в окислении ТМФ. (б) Тест на проверку гетерогенности катализа.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что окисление псевдокумола 30 %-ным H_2O_2 в присутствии полиоксометаллата $\text{TBA}_4\text{H}[\gamma\text{-PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ в условиях недостатка окислителя приводит к образованию триметилфенолов (ТМФ) с селективностью $>95\%$ и выходом 73% в расчете на окислитель. Процесс ароматического гидроксирования протекает с необычной региоселективностью и дает 2,4,5- и 2,3,5-ТМФ в соотношении 7.3:1. Ключевыми факторами, влияющими на выход продуктов ароматического окисления, являются концентрация H_2O и кислотного сокатализатора (HClO_4), а также использование смешанного растворителя – $t\text{-BuOH/MeCN}$. В условиях избытка окислителя триметил-*n*-бензохинон может быть получен с селективностью 39% при конверсии псевдокумола 46% .

2. Методом ЯМР на ядрах ^{31}P в растворе $\text{MeCN}/t\text{-BuOH}$ идентифицированы три формы полиоксометаллата $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$: непротонированная $\text{TBA}_5[\gamma\text{-PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$, монопротонированная $\text{TBA}_4\text{H}[\gamma\text{-PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ и дипротонированная $\text{TBA}_3\text{H}_2[\gamma\text{-PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$; оценены константы равновесий протонирования. На основании результатов кинетических и расчетных методов предложен механизм гидроксирования псевдокумола, включающий стадии протонирования полианиона $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$, взаимодействия протонированных форм с пероксидом водорода и электрофильного переноса кислорода с пероксованадиевых комплексов на псевдокумол. Показано, что наиболее активной формой катализатора является пероксокомплекс $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)]^{3-}$, образующийся при дегидратации гидропероксокомплекса $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OOH})]^{3-}$, который в свою очередь образуется из дипротонированной формы $\text{TBA}_3\text{H}_2[\gamma\text{-PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ при взаимодействии с H_2O_2 . Региоселективность гидроксирования псевдокумола определяется стерическими факторами.

3. Разработан новый способ получения убихинона 0 путем селективного окисления триметокситолуола 30 %-ным H_2O_2 в присутствии $TVA_4H[\gamma-PW_{10}V_2O_{40}]$. В оптимальных условиях селективность по целевому продукту достигает 73 % при 76 % конверсии арена. Для эффективного осуществления процесса необходимо добавление кислотного сокатализатора в количествах необходимых для образования дипротонированной формы $TVA_3H_2[\gamma-PW_{10}V_2O_{40}]$. Предложен метод синтеза высокопротонированной соли $TVA_{3.5}H_{1.5}[\gamma-PW_{10}V_2O_{40}]$, применение которой позволяет снизить в два раза количество сокатализатора. Данная каталитическая система может быть использована для окисления различных ди- и триметоксиаренов в соответствующие *n*-бензохиноны с хорошими выходами.

4. Изучены закономерности процесса иммобилизации полиоксометаллата $TVA_4H[\gamma-PW_{10}V_2O_{40}]$ на углеродных нанотрубках (УНТ) и нановолокнах (УНВ). Прочное закрепление полианиона достигается при адсорбции из раствора $MeCN$ в присутствии кислоты $HClO_4$ на предварительно осушенный в вакууме носитель. После иммобилизации сохраняется структура ПОМ и текстурные характеристики носителя. Допирование азотом углеродных наноматериалов обеспечивает квазимолекулярное распределения ПОМ на поверхности носителя.

5. Разработанный гетерогенный катализатор $TVA_4H[\gamma-PW_{10}V_2O_{40}]/N$ -УНТ (15 вес.% V_2 -ПОМ и 1.8 ат.% N) по своим характеристикам не уступает гомогенному катализатору $TVA_4H[\gamma-PW_{10}V_2O_{40}]$ и позволяет получать триметил-*n*-бензохинон с селективностью 99 % при 100 % конверсии 2,3,6-триметилфенола и 80 % эффективности использования пероксида водорода. Катализатор не подвергается вымыванию активного компонента в условиях реакции и может быть использован многократно без потери активности и селективности.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Zalomaeva O.V., Evtushok V.Yu., Maksimov G.M., Kholdeeva O.A. Selective Oxidation of Pseudocumene and 2-Methylnaphthalene with Aqueous Hydrogen Peroxide Catalyzed by γ -Keggin Divanadium-Substituted Polyoxotungstate // J. Organomet. Chem. – 2015. – Vol. 793. – P. 210-216.
2. Zalomaeva O.V., Evtushok V.Yu., Maksimov G.M., Maksimovskaya R.I., Kholdeeva O.A. Synthesis of Coenzyme Q₀ through Divanadium-Catalyzed Oxidation of 3,4,5-Trimethoxytoluene with Hydrogen Peroxide // Dalton Trans. – 2017. – Vol. 46. – P. 5202-5209.
3. Skobelev I.Y., Evtushok V.Yu., Kholdeeva O.A., Maksimchuk N.V., Maksimovskaya R.I., Ricart J.M., Poblet J.M., Carbó J.J. Understanding the Regioselectivity of Aromatic Hydroxylation Over Divanadium-Substituted γ -Keggin Polyoxotungstate // ACS Catal. – 2017. – Vol. 7. – P. 8514–8523.
4. Evtushok V.Yu., Suboch A.N., Podyacheva O.Yu., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Chesalov Y.A., Kibis L.S., Kholdeeva O.A. Highly Efficient Catalysts Based on Divanadium-Substituted Polyoxometalate and N-Doped Carbon Nanotubes for Selective Oxidation of Alkylphenols // ACS Catal. – 2018. – Vol. 8 – P. 1297–1307.
5. Холдеева О.А., Заломеева О.В., Евтушок В.Ю. Способ получения 2,3-диметокси-5-метил-1,4-бензохинона. RU2628457C1, опубликован 17 авг. 2017 г., Заявка 2016127323 от 6 июля. 2016 г.
6. Evtushok V.Yu., Zalomaeva O.V., Skobelev I.Y., Maksimov G.M., Kholdeeva O.A. Selective Oxidation of Pseudocumene with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Divanadium-Substituted γ -Keggin Polyoxometalate. // CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial level / 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (ISCC-2015), Kazan, 2015. – P. 77-78.
7. Evtushok V.Yu., Skobelev, I.Y., Maksimchuk, N.V., Carbo, J.J., Poblet, J.M., Kholdeeva O.A. Mechanistic Studies of Selective Oxidation of Alkylarenes with H₂O₂ Catalyzed by γ -Keggin Divanadium-substituted Phosphotungstate // X International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-X), Svetlogorsk, 2016. – P. 77.
8. Evtushok V.Yu., Suboch A.N., Stonkus O.A., Kibis L.S., Chesalov Y.A., Podyacheva O.Yu., Kholdeeva O.A. Heterogeneous Catalysts Based on Divanadium-

Substituted Polyoxotungstate in Liquid-Phase Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol with Hydrogen Peroxide // IV Scientific Conference dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov: Abstracts, Novosibirsk, 2017. – P. 105.

9. Evtushok V.Y., Suboch A.N., Podyacheva O.Y., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Chesalov Y.A., Kivis L.S., Kholdeeva O.A. Divanadium-Substituted Polyoxometalate Supported on N-Doped Carbon Nanomaterials for Selective Oxidation of Alkylphenols // International Symposium on Metal-Oxo Cluster Sciences: Exploring Novel Possibilities, Program and Abstracts, Japan, Tokyo, 2018. – P. 46.

Список цитируемой литературы

1. Kholdeeva O. A. in Arene chemistry: reaction mechanisms and methods for aromatic compounds / Mortier J. – John Wiley & Sons, 2015.
2. Kamata K., Yamaura T., Mizuno N. Chemo- and Regioselective Direct Hydroxylation of Arenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Divanadium-Substituted Phosphotungstate // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51. – № 29. – P. 7275-7278.
3. Domaille P. J., Hervé G., Téazé A. // *Inorg. Synth.* – 1990. – Vol. 27. – P. 96-104.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Холдеевой О.А. за руководство и помощь в ходе выполнения работы; к.х.н. Максимову Г.М. за синтез предшественника V_2 -ПОМ – $Cs_7[PW_{10}O_{36}] \cdot H_2O$; к.х.н. Заломоевой О.В. за помощь в исследовании реакций селективного окисления ПК и ТМТ; к.х.н. Скобелеву И.Ю. за проведение кинетического моделирования и теоретических расчетов для процесса гидроксирования ПК; д.х.н. Подъячевой О.Ю. и Субоч А.Н. за синтез и характеризацию образцов УНМ; к.х.н. Максимовскую Р.И. и к.х.н. Максимчук Н.В. за проведение измерений методом ^{31}P и ^{51}V ЯМР; к.х.н. Кибис Л.С. за анализ нанесенных катализаторов методом РФЭС; к.х.н. Зайковского В.И. и к.х.н. Стонкус О.А. за электронно-микроскопические исследования катализаторов.

Работа выполнялась в рамках бюджетного проекта АААА-А17-117041710080-4 и была поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (18-33-00764).

ЕВТУШОК Василий Юрьевич

**Селективное жидкофазное окисление ароматического ядра алкиларенов
пероксидом водорода, катализируемое полиоксометаллатом**

$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\gamma\text{-HPV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 20.12.2018. Заказ №63. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5