УДК 547.541.2.

Ахмедова А.М., *магистр*
Гасанов А.Г., *д-р хим.наук, профессор*
лаборатории «Циклоолефины»
Института Нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

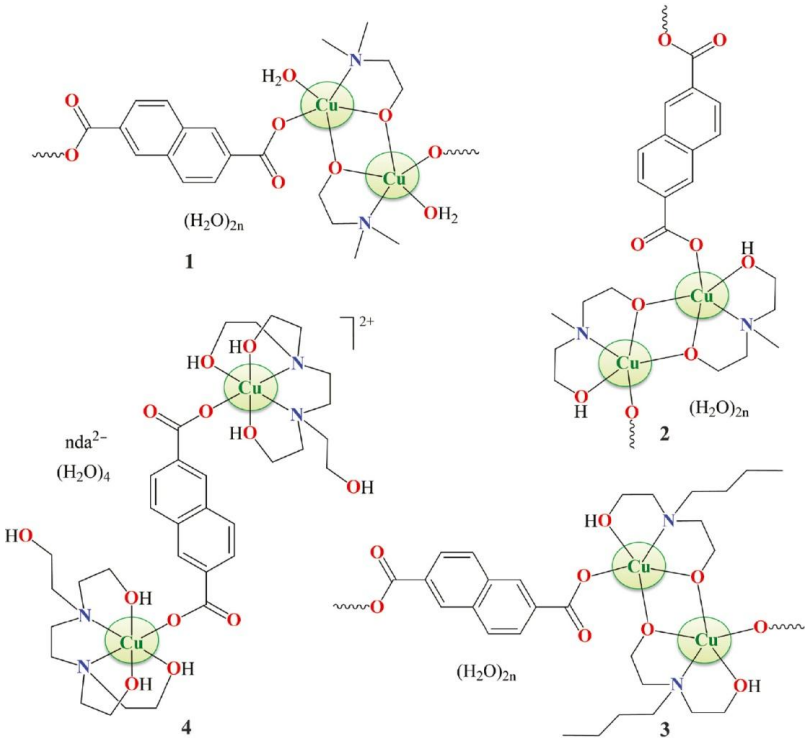
Аннотация. В предложенной статье рассмотрены результаты исследований в области окисления циклических углеводородов, показаны механизм реакции окисления основных цикланов и преимущественное образование спиртовых и кетоновых производных циклических углеводородов. Показаны основные закономерности протекания реакций. А также факторы, оказывающие влияние на выход целевых продуктов.

Ключевые слова: окисление, циклические углеводороды, спирты и кетоны, карбоновые кислоты, селективность и конверсия

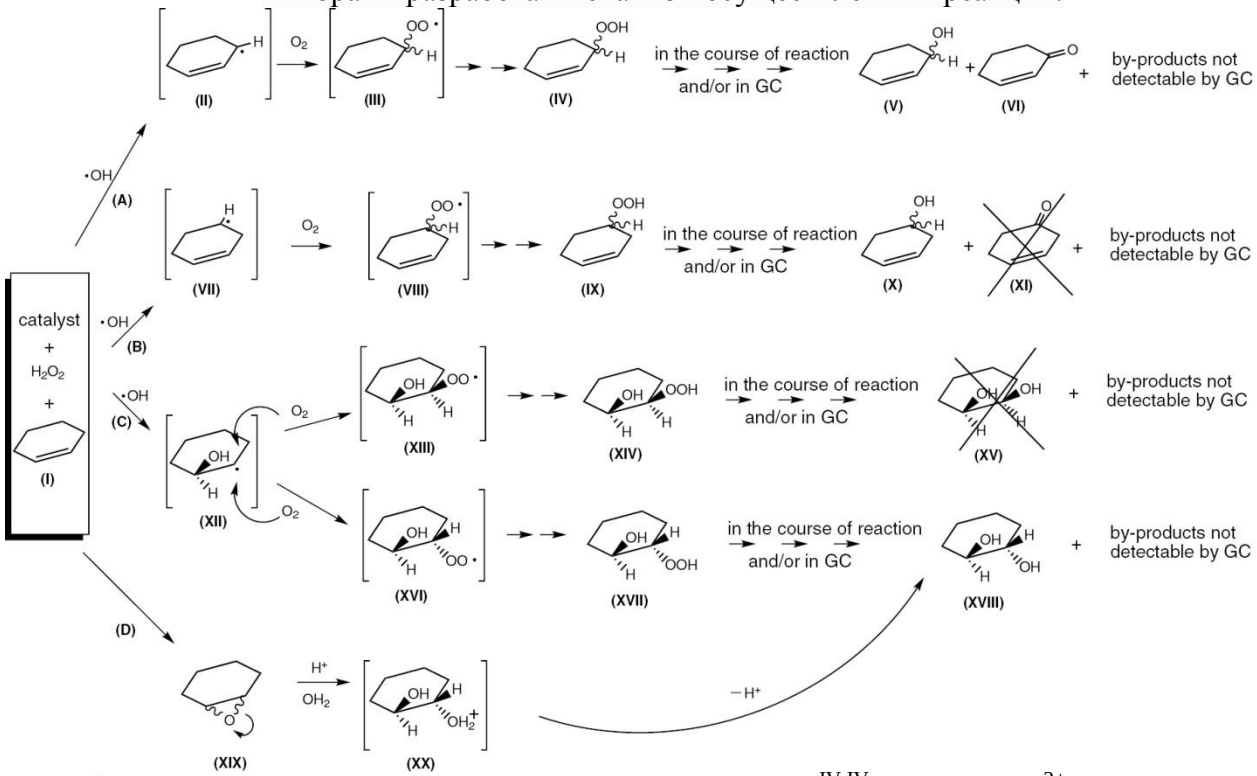
Окисление циклических углеводородов представляет собой промышленно важный химический процесс, поскольку он лежит в основе синтеза одного из важнейших синтетических волокон капролактама. В этой связи в представленной работе нами рассмотрены результаты исследований в области окисления циканов в присутствии различных катализаторов, осуществленных в последние годы.

Так, в работе [1] рассмотрены последние достижения и разработки в области катализаторов окисления циклогексана. Обсуждаются каталитические системы для окисления циклогексана, включая металлические носители, оксиды металлов, молекулярные сита, замещенные металлами полиоксометаллаты, фотокатализаторы, органокатализаторы, Gif-системы, металлоорганические катализаторы и металлопорфирины с особым акцентом на металлопорфириновые каталитические системы. Обобщены и проанализированы преимущества и недостатки этих методов. Наконец, рассмотрены тенденции развития технологии окисления циклогексана.

В работе [2] разработаны новые каталитические системы с медью (II) для мягкого окислительного C-H-функционализации циклоалканов и циклоалкенов, которые основаны на серии координационных полимеров аминоспиртов-дикарбоксилатов со смешанными лигандами (1-4), которые несут немного разные ядра аминоалкоголята димеди (II), а также на структурно отличном производном димеди (II). Эти соединения действуют как гомогенные катализаторы в трех типах модельных каталитических реакциях, протекающих в водно-ацетонитрильной среде в мягких условиях (50–60°C): 1) окисление циклогексана пероксидом водорода в циклогексилгидропероксид, циклогексанол и циклогексанон; 2) окисление циклоалкенов (циклогексена, циклооктена) перекисью водорода до смеси различных продуктов окисления; и 3) однореакторное гидрокарбоксилирование циклоалканов (циклопентан, циклогексан, циклогептан, циклооктан) окисью углерода, водой, и пероксодисульфатный окислитель в соответствующие циклоалканкарбоновые кислоты. Были исследованы состав катализатора и подложки, а также некоторые механистические особенности. Наибольшая каталитическая активность этих соединений наблюдается при гидрокарбоксилировании циклоалканов.



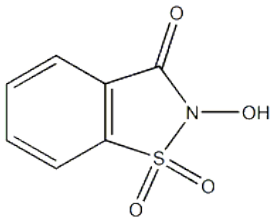
Авторами разработан механизм осуществленных реакций:



Марганец-содержащая каталитическая система $[Mn^{IV,IV}_2O_3(tmtacn)_2]^{2+}$/карбоновая кислота (где tmtacn = *N,N',N''*- триметил-1,4,7-триазациклононан), первоначально идентифицированный для *цис*-дигидроксилирования и эпоксидирования алкенов, применяется для широкого спектра окислительных превращений, включая окисление алканов, спиртов и альдегидов с использованием H_2O_2 как окислителя [3]. Исследуемые классы субстратов включают первичные и вторичные алифатические и ароматические спирты, альдегиды и алкены. Основное внимание уделяется не определению оптимальных условий для каждого отдельного субстрата, а пониманию различных

факторов, влияющих на реакционную способность каталитической системы Mn-tmtacn, и изучению того, какие функциональные группы окисляются предпочтительно. В этой каталитической системе, реакционную способность которой можно регулировать путем изменения карбоксилато-лигандов образованных *in situ* димеров $[Mn^{III,III}{}_2(O)(RCO_2)_2(tmtacn)_2]^{2+}$, используется H_2O_2 высокоэффективным способом. Кроме того, некоторые субстраты, содержащие более одной чувствительной к окислению группы, могут быть избирательно окислены, в некоторых случаях даже в отсутствие защитных групп.

В работе [4] показано аэробное окисление циклоалканов, спиртов и этилбензола в присутствии нового радикально-цепного промотора NHS (N-гидроксисахарина).

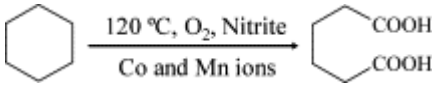


N-гидроксисахарин

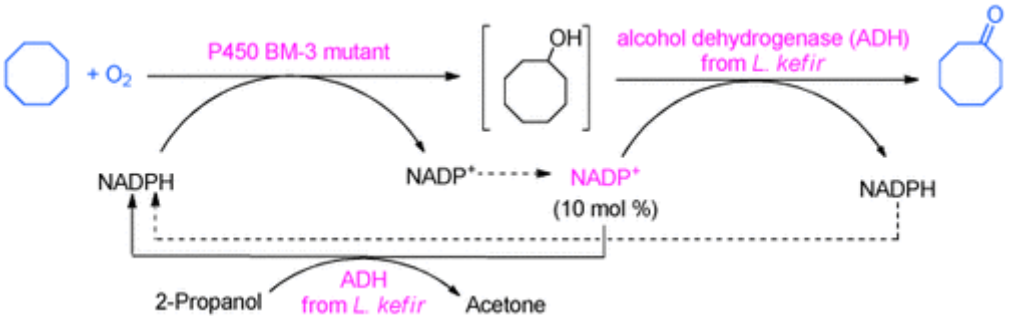
Такой метод в сочетании с солями металлов, особенно Co, или другими добавками обеспечивает селективное каталитическое автоокисление углеводородов, спиртов и алкилбензолов в мягких условиях (25–100°C, O_2 1 атм). Было исследовано влияние растворителя, температуры и природы добавок, чтобы получить оптимизированный метод окисления для различных систем. Комбинация NHS/Co была более реакционноспособной, чем NHPI/Co в автоокислении циклоалканов. Напротив, обратный порядок реакционной способности наблюдался при автоокислении этилбензола и спиртов. На основе соображений энергии диссоциации связи предполагается, что это является результатом изменения стадии, ограничивающей скорость, с использованием более реакционноспособных этилбензола и спиртовых субстратов. При автоокислении модельного циклоалкана, циклододекана, наилучшие результаты (90% селективность по отношению к смеси спирта и кетона 4:1 при конверсии 24%) были получены с NHS/$Co(acac)_3$ в $PhCF_3$ при 80°C. Конкурентные эксперименты показали, что, в отличие от общепринятого мнения, образование дикарбоновой кислоты путем раскрытия цикла не является результатом дальнейшего окисления кетонового продукта. Предполагается, что продукты с разомкнутым циклом являются результатом β-расщепления циклоалкоксирадикала, образующегося в результате (катализируемого металлом) разложения гидропероксида. Это подавляется в присутствии NHS (или NHPI), которые эффективно удаляют алкокси-радикалы. 135+ миллионов публикаций

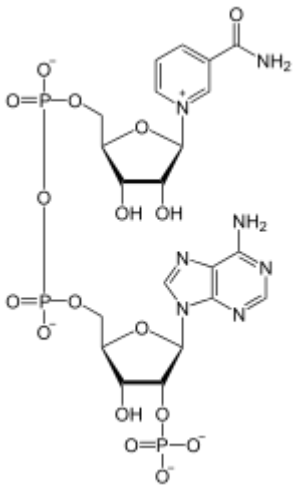
Комплекс рутения (II) цис-$[Ru(6,6'\text{-}Cl_2bpy)_2(OH_2)_2](CF_3SO_3)_2$ является сильным катализатором окисления по C-H-связи углеводородов, в том числе линейных алканов, с использованием трет-бутилгидропероксида в качестве терминального окислителя [5]. Спирты могут быть окислены по этому методу до соответствующих альдегидов/кетонов с высоким выходом продукта при температуре окружающей среды. Окисление катализатора Ce (IV) в водном растворе дает цис-$[Ru(VI)(6,6'\text{-}Cl_2bpy)_2O_2]^{2+}$, который выделяют в виде зелено-желтой перхлоратной соли (2). Полученный комплекс является мощным стехиометрическим окислителем для окисления циклоалканов в мягких условиях. Окисление цис-декалина сильно стереоретенционно; цис-декалинол получается с высоким выходом, а образования транс-декалинола не наблюдается. Механистические исследования, показывающие большой первичный кинетический изотопный эффект, предполагают путь отщепления атома водорода. Относительная реакционная способность циклоалканов по отношению к окислению с помощью исходного катализатора была исследована в конкурентных экспериментах, и представлены сравнения с процессами типа Gif.

В работе [6] исследовано окисление циклоалканов молекулярным кислородом с использованием изоамилнитрита в мягких условиях. Циклоалканы легко окисляются молекулярным кислородом с образованием соответствующих циклоспиртов, циклоалканонов и дикарбоновых кислот при температуре 120 С или ниже. Окислению циклоалканов способствовало добавление растворимых ионов Co и Mn.



Показано [7], что для непосредственного окисления циклоалканов до соответствующих циклических кетонов требуется совсем немного: молекулярный кислород - в качестве окислителя, вода – в качестве растворителя, кофактор НАДФ (и немного 2-пропанола для его восстановления), а также два каталитических фермента – гидроксилирование монооксигеназы P450 и алкогольдегидрогеназы.





НАДФ (никотинамидадениндинуклеотидфосфат)

Известно, что N-гидроксифталимид (NHPI) является эффективным катализатором окисления углеводородов. Каталитическая активность производных NHPI обычно увеличивают путем введения электроноакцепторной группы в бензольное кольцо. В предыдущем отчете были получены два производных NHPI, содержащие фторированную алкильную цепь, и исследована их каталитическая активность в реакции окисления циклоалканов. Было обнаружено, что фторированные производные NHPI демонстрируют лучшие выходы в реакции окисления. В продолжение исследований с фторированными производными NHPI целью работы [8] было исследование каталитической активности производных NHPI путем введения атомов фтора в бензольное кольцо NHPI. Получен 3,4,5,6-тетрафтор-N-гидроксифталимид (F_4-NHPI) и впервые исследована его каталитическая активность в окислении двух различных

циклоалканов. Было обнаружено, что F_4-NHPI показал более высокую каталитическую эффективность по сравнению с исходным катализатором NHPI в проведенных реакциях. Также было обнаружено, что присутствие фторированного растворителя и добавки ускоряет окисление.

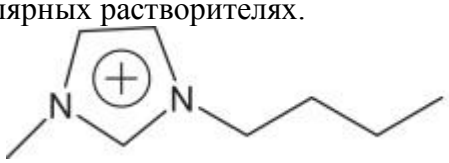
Таблица 1

Выход продуктов окисления циклогексана кислородом воздуха (10 атм.) при 100^0C в течение 6 ч в присутствии 0,025 ммоль катализатора, 0,02 ммоль $Co(OAc)_2\ 4H_2O$ и 0,01 ммоль $Mn(OAc)_2\ 4H_2O$

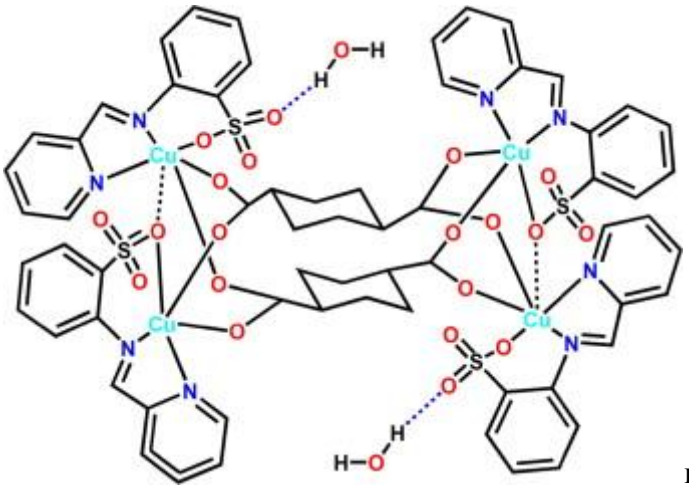
	Катализатор	Добавка $Zr(acac)_4$	Растворитель	Выход продукта, %			Общий выход, %
				спирт	кетон	дикарбоновая кислота	
1	NHPI	-	-	40	59	1	25,9
2	F_4-NHPI	-	-	48	50	2	33,8
3	NHPI	-	TFT	48	52	следы	17,4
4	F_4-NHPI	-	TFT	46	53	1	82,2
5	NHPI	-	AcOH	27	4	69	68,0
6	F_4-NHPI	-	AcOH	30	4	66	89,0
7	NHPI	0,01	-	47	52	1	38,1
8	F_4-NHPI	0,01	-	50	48	2	49,6
9	NHPI	0,01	TFT	52	48	Следы	22,2
10	F_4-NHPI	0,01	TFT	36	60	4	100
11	NHPI	0,01	AcOH	27	8	65	77,0
12	F_4-NHPI	0,01	AcOH	30	7	63	85,9

Смесь циклического кетона и спирта получают каталитическим окислением соответствующего циклоалкана или каталитическим разложением соответствующего гидропероксида циклоалкила [9]. Золото, нанесенное на пористый кристаллический силикат, содержащий менее примерно 2 мас. % алюминия или кристаллический фосфат используют в качестве катализатора. Материал носителя необязательно содержит один или несколько гетероатомов.

Каталитическое перекисное окисление (H_2O_2) циклогексана в ионной жидкости (ИЖ) с использованием комплекса тетрамеди (II) $[(CuL)_2(\mu_4\text{-}O,O',O'',O'''\text{-CDC})]_2 \cdot 2H_2O$ [HL= 2-(2-пиридилметиленамино)бензолсульфокислота, CDC = циклогексан-1,4-дикарбоксилат] в качестве катализатора изучено в работе [10]. Значительное улучшение каталитических характеристик с точки зрения выхода продукта (до 36%), общего выхода (до 529), времени реакции, селективности по отношению к циклогексанону и легкой рециркуляции (незначительная потеря активности после трех последовательных циклов) наблюдаются при использовании 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфата в качестве выбранной ИЖ вместо молекулярного органического растворителя, включая обычно используемый ацетонитрил . Обсуждается каталитическое поведение в ИЖ и в различных молекулярных растворителях.



ионная жидкость



катализатор

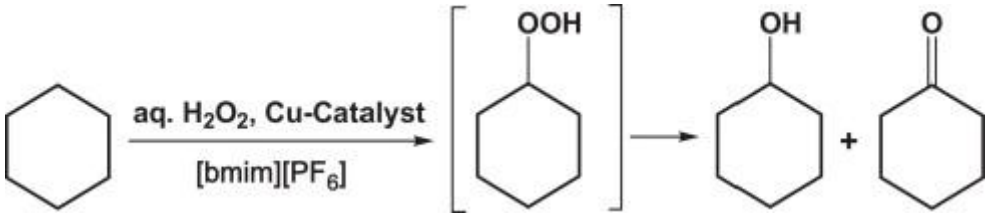


Таблица 2.

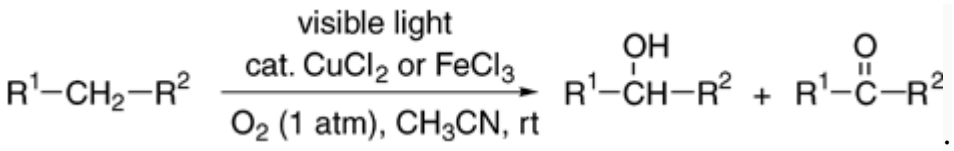
Влияние параметров реакции на выход целевых продуктов окисления циклогексана

	Количество катализатора, моль/л	Добавка (Ру), моль/л	Время, мин.	Выход продуктов, %		
				спирт	кетон	всего
1	$2\ 10^{-4}$	0,005	15	3,2	1,1	4,3
2	$2\ 10^{-4}$	0,005	60	9,8	2,4	12,2
3	$2\ 10^{-4}$	0,005	120	19,0	4,0	23,0
4	$2\ 10^{-4}$	0,005	240	15,2	5,1	20,3
5	$2\ 10^{-3}$	0,005	15	5,0	1,8	6,8
6	$2\ 10^{-3}$	0,005	60	10,2	3,9	14,1
7	$2\ 10^{-3}$	0,005	120	25,3	8,9	34,2
8	$2\ 10^{-3}$	0,005	240	22,0	9,0	31,0
9	$2\ 10^{-2}$	0,005	15	7,3	1,5	8,8
10	$2\ 10^{-2}$	0,005	60	14,8	3,2	18,0
11	$2\ 10^{-2}$	0,005	120	28,9	7,1	36,0
12	$2\ 10^{-2}$	0,005	240	23,6	9,7	33,3
13	$2\ 10^{-2}$	0,005	120	7,7	4,3	12,0
14	$2\ 10^{-2}$	0,005	120	7,9	5,3	13,2
15	$2\ 10^{-2}$	0,005	120	8,6	7,3	15,9
16	$2\ 10^{-2}$	0,005	120	24,8	6,6	31,4
17	$2\ 10^{-2}$	0,005	120	15,7	7,7	23,4
18	$2\ 10^{-2}$	0,005	120	0,7	0,1	0,8
19	$2\ 10^{-2}$	0,005	120	2,7	1.2	3,9

В работе [11] циклоалканы и арилалканы превращаются в родственные им спирты и кетоны с выходами и селективностью от умеренных до высоких при комнатной температуре с перйодатом натрия в присутствии тетраарилпорфириновых

комплексов марганца(III), связанных с имидазолом и бромидом тетра- *н*- бутиламмония в CH_2Cl_2–H_2O растворе.

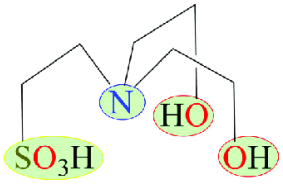
Облучение видимым светом алканов и циклоалканов в ацетонитриле с катализаторами $CuCl_2$ и $FeCl_3$ в атмосферном кислороде эффективно давало соответствующие спирты и кетоны; в этих реакциях общая селективность по продуктам не так сильно снижалась с увеличением конверсии алкана. Например, циклогексанол и циклогексанон были образованы с приблизительной селективностью 70% при конверсии 50%, так как переокисление продуктов происходит медленнее, чем окисление циклогексана. Значения относительной реакционной способности циклоалканов увеличивались по мере уменьшения размеров их колец. Установлено, что при окислении гексана отношение реакционной способности C^1-C^2-C^3-H составляет 1,0/1,4/1,8 с $CuCl_2$ и 1,0/4,6/6,6 с $FeCl_3$ соответственно. Толуол и дифенилметан оказались более реакционноспособными, чем циклогексан, с $FeCl_3$, как и ожидалось, тогда как алкан окислялся быстрее, чем бензильные соединения в раздельной реакции с $CuCl_2$. Кроме того, окисление алкана можно было бы проводить сравнимым образом с солнечным светом вместо искусственной лампы [12]



Окисление циклоалканов или алкиларенов молекулярным кислородом и ацетальдегидом в качестве расходуемого совосстановителя эффективно протекает в сжатом (сверхкритическом) диоксиде углерода ($scCO_2$) в мягких многофазных условиях [13]. Катализатор не требуется, а онлайн-измерения методом ATR-FTIR высокого давления показывают, что путь радикальной реакции гетерогенно инициируется нержавеющей сталью стенок реактора. Для вторичных атомов углерода наблюдаются высокие отношения кетона к спирту (3,5-7,9), скорее всего, из-за быстрого последовательного окисления спиртовых интермедиатов. Поскольку реакции расщепления С– С обнаруживаются лишь в очень небольшой степени, третичные атомы углерода превращаются в соответствующие спирты с высокой селективностью. Детальный анализ распределения продуктов и других механистических данных позволяет предположить, что ацетальдегид действует не только как жертвенный акцептор кислорода, но также как эффективный донор атома водорода для пероксо- и оксо-радикалов и как важнейший восстановитель для гидропероксо-интермедиатов. Было показано, что по сравнению с другими инертными газами, такими как сжатый N_2 или Ar, использование диоксида углерода увеличивает выход оксигенатов алканов при идентичных условиях реакции.

Три новых координационных соединения тетрамеди (II) были легко получены из $Cu(NO_3)_2$, трифункциональной аминоспиртовой сульфокислоты (H(3)bes, N,N-бис(2-гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфокислота) в качестве основного строительного блока и бензолкарбоновой кислоты в качестве поддерживающего лиганда (т.е. бензойной (Hba), 4-гидроксибензойной (Hfba) или 3-гидроксибензойной (Hthba) кислотой). Получены микрокристаллические продукты [Cu-4(mu-Hbes)(3)(mu-H(2)bes)(mu-L)]$_2H_2O$ (L=ba(-) (1), fhba(-) (2) и thba(-) (3)), были полностью охарактеризованы с помощью FTIR (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье), элементного анализа, ESI-MS (масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением) и рентгеновской дифракции монокристаллов. методы. Соединения 1-3 применялись в качестве эффективных гомогенных катализаторов в окислительной С-Н-функционализации алканов (циклоалканов и пропана). Были исследованы две различные модельные реакции: (1) мягкое окисление алканов перекисью водорода с образованием спиртов и кетонов и (2)

мягкое карбоксилирование алканов монооксидом углерода, водой и пероксодисульфатом калия с получением карбоновых кислот. Для этих реакций изучалось влияние различных параметров, а также механистических и селективных характеристик.



катализатор N,N-бис(2-гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфокислота)

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 3

Таблица 3.

Влияние природы катализатора на выход продуктов окисления циклоалканов

Субстрат	Катализатор	Выход, %		
		спирт	кетон	всего
Циклопентан	1	6,1	7,2	13,3
	2	4.0	5,0	9,0
	3	2,6	4,3	6,9
Циклогексан	1	8,9	6,9	15,8
	2	7,6	5,3	12,9
	3	7,8	4,3	12,1
Циклогептан	1	13,1	12,8	25,9
	2	13,4	12,6	26,0
	3	9,6	13,2	22,8
Циклооктан	1	9,7	16,3	26,0
	2	6,5	13,1	19,6
	3	6,%	13,2	19,6

ЛИТЕРАТУРА

1. Hui L. Advances and perspectives in catalysts for liquid-phase oxidation of cyclohexane / L. Hui, S. Yuanbin, T. Wang // Frontirers of Chemical Science and Engineering. – 2012. – Vol. 6. – pp. 356-368.

2. Kirillov M.V. Mixed-ligand aminoalcohol-dicarboxylate copper(II) coordination polymers as catalysts for the oxidative functionalization of cyclic alkanes and alkenes / M.V. Kirillova, P. Paiva, W. Carvalho, D. Mandelli // Pure and Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 89, N 1. – pp. 61-73.

3. Saisaha P. Selective Catalytic Oxidation of Alcohols, Aldehydes, Alkanes and Alkenes Employing Manganese Catalysts and Hydrogen Peroxide / P. Saisaha, M. van der Meer, M. Hage, B. Feringa // Advanced Synthesis and Catalysis. – 2013. – Vol. 355, N 13. – pp. 2591-2603.

4. Baucherel X. Aerobic Oxidation of Cycloalkanes, Alcohols and Ethylbenzene Catalyzed by the Novel Carbon Radical Chain Promoter NHS (N-Hydroxysaccharin) / X. Baucherel, L. Gonsalvi, I. Arends, S. Ellwood // Advanced Synthesis and Catalysis. – 2004. – Vol. 346, N 2-3. – pp. 286-296.

5. Che C-M. Stoichiornetric and catalytic oxidations of alkanes and alcohols mediated by highly oxidizing ruthenium-oxo complexes bearing 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine / C-M. Che, K-W. Cheng, M. Chan, T. Low // Journal of Organic Chemistry. – 2000. – Vol. 65, N 23. – pp. 7996-8000.

6. Suzuki Y. Direct oxidation of cycloalkanes with molecular oxygen to dicarboxylic acids using isoamyl nitrite / Y. Suzuki, E. Harada, K. Nakamura, Y. Takeda // Journal of Molecular Catalysis A. Chemical. – 2007. – Vol. 276, N 1-2. – pp. 1-7.

7. Staudt S. Direct oxidation of cycloalkanes to cycloalkanones with oxygen in water / S, Staudt, E. Burda, C. Giese, C. Muller // Angewandte Chemie Inter. Edit. – 2013. – Vol. 52, N 8. – pp. 2359-2363.

8. Guha S. An Efficient Method for the Catalytic Aerobic Oxidation of Cycloalkanes using 3,4,5,6-Tetrafluoro-N-Hydroxyphthalimide (F_4-NHPI) / S. Guha, Y. Ishli // Egyptian Journal of Chemistry. – 2022. – Vol 65, N 2. – pp. 327-335.

9. Patent US 0920021, 2004. – Catalysts for cycloalkanes oxidation and decomposition of cycloalkyl hydroperoxide / J. Tullar /.

10. Ribeiro A. Catalytic oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide and a tetracopper(II) complex in an ionic liquid / a. Ribeiro, L. Martins, S-H. Armando, J. Pombeiro // Comtes Rendus Chimie. – 2015. – Vol, 18, N 7. – pp 758-765.

11. Mohajer D. Oxidation of Cycloalkanes and Arylalkanes with Sodium Periodate Catalysed by Manganese Porphyrins / D. Mohajer, R. Tayebee, H. Goudarziafshar // Journal of Chemical Research, Synopses. – 1998. – Vol. 5, N 12. – pp. 822-823.

12. Takai K. Photocatalytic Oxidation of Alkanes with Dioxygen by Visible Light and Copper(II) and Iron(III) Chlorides: Preference Oxidation of Alkanes over Alcohols and Ketones / K. Takai, J. Yamamoto, K. Kimihiro, K. Tomonori // Bulletin of Chemical Society of Japan. – 2004. – Vol. 77, N 12. – pp. 2251-2255.

13.Theyssen N. Selective oxidation of alkanes with molecular oxygen and acetaldehyde in compressed (supercritical) carbon dioxide as reaction medium / N. Theyssen, Z. Hou, W. Leitner // Chemistry. – 2006. – Vol. 12, N 12. – pp. 3401-3409.

14. Costa I. Tetracopper(II) Cores Driven by an Unexplored Trifunctional Aminoalcohol Sulfonic Acid for Mild Catalytic C–H Functionalization of Alkanes / I. Costa, M.V. Kirillova, V. Andre, T. Fernandes // Catalysis. – 2019. – Vol. 9, N 4. – pp. 321-327.