

УДК 547.64+542.973

Экологически чистые методы получения витаминов и функционализированных хинонов

О. В. Заломаева, И. Д. Иванчикова, О. А. Холдеева, А. Б. Сорокин

ОЛЬГА ВАДИМОВНА ЗАЛОМАЕВА — кандидат химических наук, младший научный сотрудник группы гетерогенных катализаторов селективного жидкофазного окисления Института катализа СО РАН (ИК СО РАН). Область научных интересов: экологически безопасные процессы, селективное окисление замещенных фенолов, гетерогенный катализ.

ИРИНА ДМИТРИЕВНА ИВАНЧИКОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник группы гетерогенных катализаторов селективного жидкофазного окисления ИК СО РАН. Область научных интересов: тонкий органический синтез, химия хинонов, гетерогенный катализ.

ОКСАНА АНАТОЛЬЕВНА ХОЛДЕЕВА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель группы гетерогенных катализаторов селективного жидкофазного окисления ИК СО РАН. Область научных интересов: селективное жидкофазное окисление, катализ, механизмы каталитических реакций, экологически чистые процессы.

АЛЕКСАНДР БОРИСОВИЧ СОРОКИН — кандидат химических наук, сотрудник Института катализа НЦНИЛ (Виллербани, Франция). Область научных интересов: селективное окисление органических субстратов, комплексы фталоцианина. E-mail Alexander.sorokin@ircelyon.univ-lyon1.fr

630090 Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д. 5, ИК СО РАН, тел. (383)326-94-33, факс (383)330-95-73, E-mail khold@catalysis.ru

Введение

Селективное окисление ароматических соединений открывает доступ к большому числу полезных продуктов. Хиноны с различными функциональными группами являются важными интермедиатами в тонком органическом синтезе, поскольку хиноновые фрагменты часто присутствуют в сложных молекулах веществ, используемых в производстве витаминов и лекарственных препаратов [1—3]. Например, 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон (ТМБХ) является ключевым интермедиатом в синтезе витамина Е, а 2-метил-1,4-нафтохинон (МНХ, витамин К₃) — синтетический аналог витаминов группы К, которые широко применяются для улучшения свертываемости крови и играют важную роль в формировании костных тканей. Наличие двойных связей, карбонильной группы и присутствие в одной молекуле других функциональных групп (спиртовой, олефиновой и др.) увеличивает синтетический потенциал этих соединений.

В современной химической промышленности значительную часть продуктов получают каталитическим синтезом. В то же время, процессы тонкого органического синтеза до сих пор основаны, главным образом,

на «экологически грязном» стехиометрическом окислении такими окислителями, как оксиды хрома и марганца, бихроматы, перманганаты и др. с образованием большого количества вредных отходов. Так, витамин К₃ в промышленности получают стехиометрическим окислением 2-метилнафталина (МН) оксидом хрома(VI) с выходом около 40—60%, при этом на 1 кг продукта образуется 18 кг хромсодержащих сточных вод [4—6]. Очевидно, что с точки зрения экологии, этот процесс не является безопасным.

В литературе описаны различные способы получения витамина К₃. Большинство из них основано на 2-метилнафталине. В этих процессах используются токсичные окислители (H₂Cr₂O₇, H₅IO₆, (NH₄)₂S₂O₈) [7, 8] или гомогенные, загрязняющие продукт, катализаторы (Ce^{IV}, Cr^{VI}, CH₃ReO₃) [9—11]. Недавно было описано селективное окисление МН перекисью водорода в присутствии сильной минеральной кислоты [12]. Кроме того, были предложены различные каталитические способы окисления МН в МНХ [13, 14]. Следует отметить, что выход целевого продукта в окислении МН всегда невысок из-за большого числа побочных продуктов, таких как изомерный 6-метил-1,4-нафтохинон, продук-

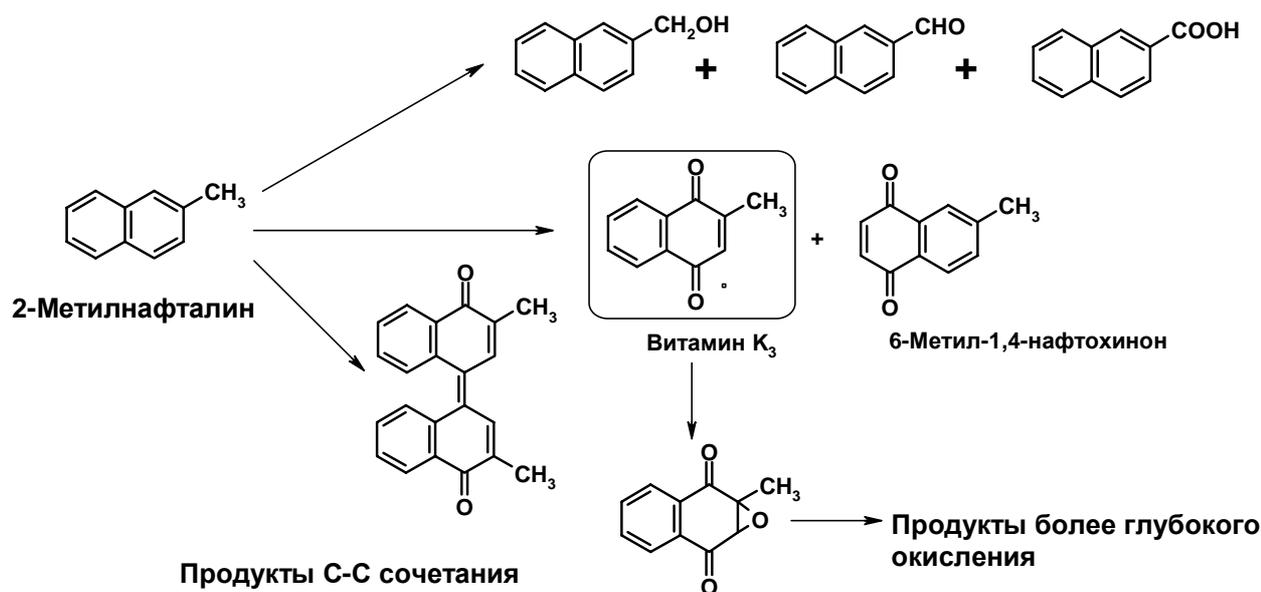


Схема 1. Различные пути окисления 2-метилнафталина

ты окисления метильной группы, динафтохинон, эпоксинон и другие продукты глубокого окисления (схема 1).

Более подходящим субстратом для получения МНХ является 2-метил-1-нафтол (МНЛ), применение которого позволяет избежать образования изомерного хинона, трудно отделяемого от основного продукта. Наиболее эффективный способ получения МНХ основан на окислении МНЛ Мо-V-P гетерополиоксидом (ГПО) с последующей регенерацией ГПО молекулярным кислородом [15]. Выход хинона в этом случае достигает 90% при полной конверсии субстрата. Однако, этот процесс не благоприятен с точки зрения экологии из-за использования большого количества ядовитой ванадийсодержащей ГПО (2,5 экв. по отношению к МНЛ).

Одной из актуальных задач современного тонкого органического синтеза является поиск и разработка экологически безопасных каталитических процессов с применением доступных и недорогих окислителей (молекулярного кислорода, пероксида водорода и алкилгидропероксидов) и гетерогенных катализаторов, которые легко отделяются от продуктов реакции.

Недавно нами были получены многообещающие результаты при окислении 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) в ТМБХ в присутствии двух типов катализаторов: мезопористого титан-силиката Ti-MMM-2 [16—20] и железосодержащего фталоцианина, закрепленного на силикагеле [21—25]. Металлсодержащие фталоцианины хорошо себя зарекомендовали в селективном окислении других органических субстратов [26—33]. Мы решили использовать эти катализаторы в окислении МНЛ и других фенолов со спиртовой или олефиновой группами. Хиноны с этими функциональными группами вызывают особый интерес, так как присутствие активных функциональных групп в хиноновой структуре расши-

ряет область их применения. Данные исследования были проведены в рамках Ассоциированной европейской лаборатории в Институте катализа им. Г.К. Борескова и Институте катализа CNRS (Виллербан, Франция) [34—39].

Методика эксперимента

Катализатор Ti-MMM-2 был синтезирован в слабокислых условиях (pH = 3,0) золь-мезофазным методом с использованием темплата $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, а Ti-MMM-3 — с использованием смеси ПАВ: 5% $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ и 95% Pluronic 123. Закрепление FePcS на SiO_2 (Aerosil) проводили новым методом ковалентного связывания активированных сульфогрупп с NH_2 -группами силикагеля [36].

Структура, текстура и морфология катализаторов были изучены методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота и лазерной дифракции. Состояние ионов титана и железа в образцах изучали методами оптической спектроскопии диффузного отражения (ДО) и РФЭС. Идентификацию продуктов реакций окисления проводили методами ГЖХ, ПМР, хромато-масс-спектрометрии (ХМС), масс-спектрометрии с химической ионизацией, масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом.

Каталитические эксперименты проводили в термостатированных стеклянных реакторах при интенсивном перемешивании при 30—80 °С. Скорость реакций не зависела от интенсивности перемешивания в диапазоне 200—1000 об./мин. Для иницирования реакций обычно добавляли 0,125—0,9 ммоль 30% водного раствора H_2O_2 или 0,125—1,1 ммоль 70% водного раствора третбутилгидропероксида (ТБГП) к реакционной смеси, содержащей 1 мл растворителя, 0,02—0,15 ммоль субстрата,

1,3—25,6 мг катализатора и внутренний стандарт (дифенил).

После реакций катализатор отфильтровывали, промывали, сушили при комнатной температуре, затем при 60 °С (FePcS/SiO₂) или 110 °С в течение 1—2 ч и прокалывали при 500—600 °С (Ti-МММ-2 и Ti-МММ-3) в течение 4—15 ч. После такой обработки катализатор использовали повторно.

Эксперименты с ловушками радикалов проводили путем добавления 0,088 ммоль Н₂О₂ или ТБГП к смеси, содержащей 0,025 ммоль 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) или МНЛ, 3 мг катализатора и 0,005 ммоль натриевой соли 3,5-дибром-4-нитрозобензол-1-сульфоновой кислоты (ДБНБС) в 250 мкл MeCN. Через 30—45 минут реакционную смесь помещали в кварцевую трубку для ЭПР и записывали спектр при комнатной температуре.

Физико-химические свойства катализаторов

Ti-МММ-2 и Ti-МММ-3

Структурные и текстурные характеристики титан-силикатов Ti-МММ-2 (образцы 1—4) и Ti-МММ-3 (образец 5) представлены в табл. 1. Все образцы характеризуются регулярной пористой структурой дальнего по-

рядка с гексагональной упаковкой унифицированных мезопор-каналов. Упорядоченность структуры подтверждается симметричной формой пиков на рентгенограммах с шириной на полувысоте (ШПВ) 0,2—0,8° 2θ; упорядоченность образцов уменьшается в ряду: 1 > 2 > 3, 4. Все материалы имеют большую площадь поверхности $A_{\text{Мез}}$ и объем мезопор $V_{\text{Мез}}$. По сравнению с Ti-МММ-2 диаметр мезопор ($d_{\text{Мез}}$) и толщина стенок (h_w) для Ti-МММ-3 больше в 2 и 4 раза, соответственно. Оптические спектры характеризуются полосой с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 204—213$ нм (табл. 1), что свидетельствует об изолированном состоянии ионов Ti(IV) в силикатной матрице. Размер частиц катализаторов составляет 5—10 мкм, объем микропор — 0,14 см³/г.

FePcS/SiO₂

Железосодержащий катализатор представляет собой фталоцианиновый комплекс, ковалентно связанный с SiO₂. Традиционно FePcS наносят на SiO₂ добавлением тетрасульфохлорофталоцианина к суспензии аминодифицированного носителя в пиридине при 20—80 °С. Нами разработан новый способ закрепления FePcS (схема 2) в более мягких условиях (CH₂Cl₂, 0—20 °С) с использованием трифлатного ангидрида и трифенил-

Таблица 1

Структурные и текстурные параметры Ti-МММ-2 и Ti-МММ-3

Образец	Содержание Ti, % (масс.)	Ширина пика рефлекса (100) на полувысоте, 2θ	$A_{\text{Мез}}$, м ² /г	$V_{\text{Мез}}$, см ³ /г	$d_{\text{Мез}}$, нм	h_w , нм	λ_{max} , нм
Ti-МММ-2							
1	1,68	0,19	1329	0,58	3,2	1,0	211
2	1,78	0,40	1119	0,57	3,2	1,2	206
3	2,16	0,80	922	0,46	3,2	1,0	204
4	2,01	0,80	813	0,39	3,2	1,0	213
Ti-МММ-3							
5	1,82	0,18	492	0,63	6,7	4,0	210

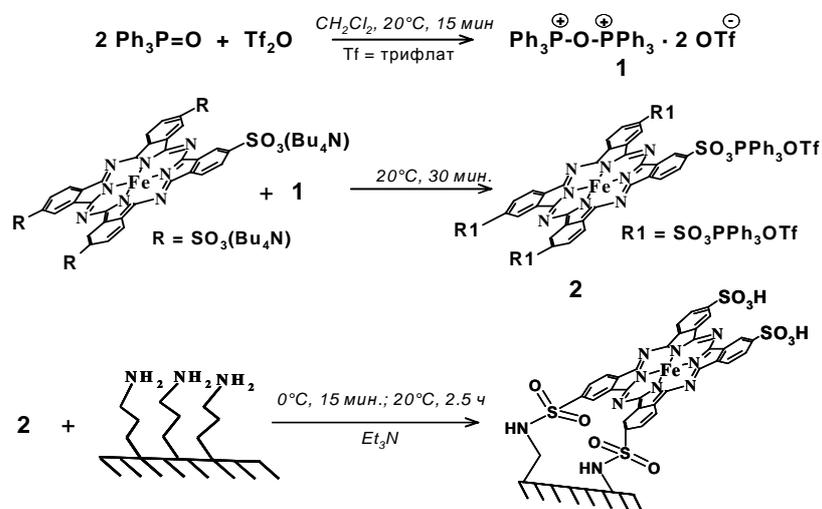


Схема 2. Ковалентное связывание FePcS с SiO₂-NH₂

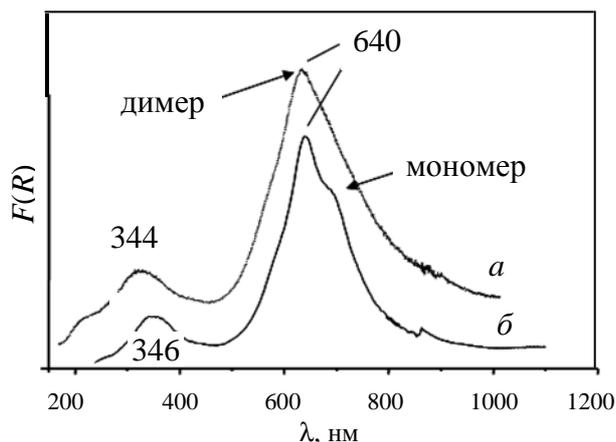


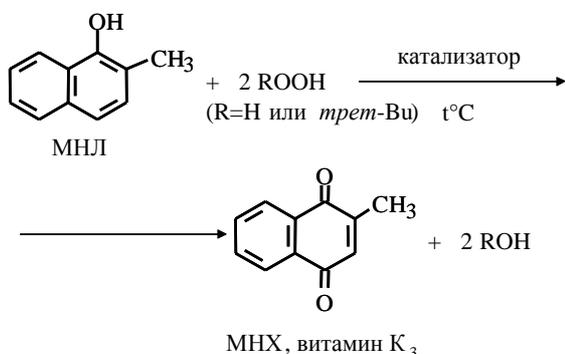
Рис. 1. Оптические спектры диффузного отражения FePcS/SiO₂, приготовленного (а) традиционным и (б) новым способом

фосфиноксида для активации сульфогрупп [36]. Содержание Fe в твердых образцах составляло 0,2—0,3% (масс.), удельная площадь поверхности — 185 м²/г, средний размер частиц — 12 нм.

На рис. 1 приведены оптические спектры диффузного отражения катализаторов, приготовленных традиционным и новым методами. Максимум в области 630—640 нм относят к димерной форме FePcS на поверхности SiO₂, а в области 680 нм — к мономерной. Видно, что независимо от способа нанесения в основном присутствует димерная форма с небольшой примесью мономерной.

Окисление 2-метил-1-нафтола пероксидом водорода и ТБГП

Оба типа катализаторов были исследованы в окислении МНЛ. Следует заметить, что в отсутствие катализатора с обоими окислителями конверсия МНЛ составляет около 50%, однако селективность по МНХ не превышает 3%. При использовании катализатора выход МНХ существенно увеличивается. Стехиометрическое количество пероксида, необходимое для окисления МНЛ в МНХ, равно 2.



Поскольку часть окислителя непродуктивно разлагается на катализаторе, для достижения полной конверсии субстрата необходим избыток окислителя. При оптими-

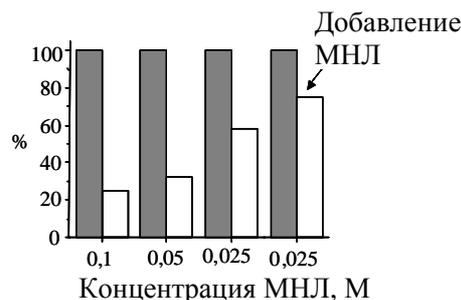


Рис. 2. Окисление МНЛ в системе Ti-MMM-2/H₂O₂:

[МНЛ]/[H₂O₂] = 1/5; Ti/МНЛ = 6% (мол.); MeCN 1 мл, 80 °С, 30 мин

■ Конверсия МНЛ, %
□ Селективность по МНХ, %

зации условий реакции окисления МНЛ варьировали такие параметры, как температура, природа растворителя, концентрации МНЛ, H₂O₂, ТБГП, количество катализатора, мольные соотношения реагентов, а также способ их смешения.

Ti-MMM-2/H₂O₂

Лучшим растворителем с точки зрения селективности при окислении МНЛ в системе Ti-MMM-2/H₂O₂ оказался ацетонитрил. Выход МНХ растет при увеличении температуры, мольного отношения [H₂O₂]/[МНЛ] и количества катализатора. Селективность по МНХ значительно увеличивается с уменьшением начальной концентрации МНЛ при постоянном мольном отношении [H₂O₂]/[МНЛ]/[Ti] и достигает 58% при [МНЛ] = 0,025 М (рис. 2). Постепенное добавление раствора МНЛ в реакционную смесь позволяет увеличить выход МНХ до 75%. Селективность по МНХ сначала растет с увеличением концентрации воды в MeCN, достигает максимума при [H₂O] = 2,4 М, а затем начинает снижаться. Образующийся МНХ достаточно устойчив к дальнейшему окислению в условиях реакции.

Упорядоченность структуры изученных мезопористых титан-силикатных катализаторов оказывает незначительное влияние на выход МНХ: на менее упорядоченном образце 3 удается получить МНХ с большим выходом (75%), чем в присутствии более упорядоченных образцов 1 и 2 (68 и 66%, соответственно). Ti-MMM-3 имеет больший размер мезопор (6—7 нм), чем Ti-MMM-2 (3 нм), однако в присутствии обоих катализаторов МНХ образуется с близким выходом: 75 и 78%, соответственно.

FePcS/SiO₂/ТБГП

При окислении МНЛ трет-бутилгидропероксидом в присутствии FePcS/SiO₂ выход МНХ также сильно зависит от природы растворителя: лучшим растворителем оказался дихлорэтан. Оптимальная температура реакции составляет 80 °С. Селективность по МНХ растет с увеличением концентрации МНЛ до 0,1 М (рис. 3), а затем

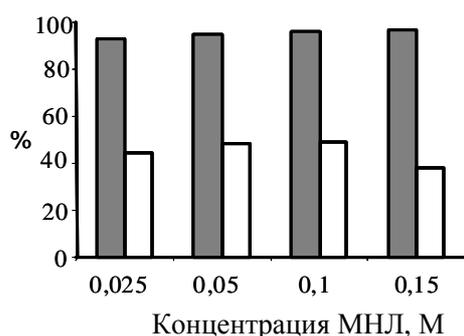


Рис. 3. Окисление МНЛ в системе FePcS/SiO₂/ТБГП:

[МНЛ]/[ТБГП] = 1/5; Fe/МНЛ = 0,5%(мол.); диэторэтан 1 мли80 °С и 1 ч

■ Конверсия МНЛ, %
□ Селективность по МНХ, %

падает. При увеличении мольного отношения [ТБГП]/[МНЛ] ≥ 9 также наблюдается небольшое снижение селективности, возможно, из-за дальнейшего окисления продукта. Оптимальная концентрация воды в системе — 1,9 М. Наиболее высокая селективность (58% при конверсии 100%) была достигнута при использовании 0,5%(мол.) Fe. В условиях, близких к оптимальным ([МНЛ] = 0,1 М, Fe/МНЛ = 0,5%(мол.), [МНЛ]/[ТБГП] = 1/9, дихлорэтан 1 мл, 80 °С, 1 ч), сравнивали свойства катализаторов, приготовленных традиционным методом и новым. Выход МНХ в обоих случаях одинаков и составляет 60—63% при конверсии 97—100% соответственно. Таким образом, катализаторы, приготовленные новым методом, не уступают по активности и селективности традиционным.

Анализ продуктов реакций методами масс-спектрометрии и ПМР показал, что в качестве побочных продуктов окисления МНЛ в присутствии Ti-МММ-2 образуются, главным образом, продукты С-С сочетания — 4,4-ди(2-метил-1-нафтол) (схема 3а) и 4,4-ди(2-метилнафтохинон) (схема 3б), а также небольшое количество 2-метил-2,3-эпокси-1,4-нафтохинона (схема 3в) и некоторое количество смол. При окислении МНЛ в присутствии FePcS/SiO₂ кроме эпоксида обнаружено неустойчивое вещество, которому, согласно данным ПМР и масс-спектрометрии, можно приписать одну из

двух структур, изображенных на схеме 3 (з и д). Образование димерных продуктов С-С сочетания в данной системе не происходит, что говорит о различии механизмов окисления МНЛ *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии FePcS/SiO₂ и пероксидом водорода в присутствии титан-силикатных катализаторов. Различные зависимости выхода МНХ от концентрации МНЛ и количества катализатора в изученных системах также указывают на различие в механизмах реакций.

Устойчивость катализаторов

Для оценки возможности многократного использования Ti-МММ-2 (образец 3), Ti-МММ-3 (образец 5) и FePcS/SiO₂, синтезированного новым методом, катализаторы тестировали в нескольких циклах реакций окисления МНЛ. Оказалось, что Ti-МММ-2 не теряет активности на протяжении как минимум трех циклов (рис. 4а). Ti-МММ-3 стабилен на протяжении двух циклов, а, начиная с третьего цикла, происходит небольшое снижение селективности по МНХ (рис. 4б). При повторном использовании FePcS/SiO₂ наблюдалось заметное снижение селективности (рис. 4в).

После обработки Ti-МММ-2 раствором H₂O₂ в MeCN в оптическом спектре ДО положение полосы остается неизменным, что указывает на то, что титан по-прежнему находится в изолированном состоянии (рис. 5а). В то же время в спектре Ti-МММ-3 (рис. 5б) появляется еще одна полоса в области 260—270 нм, которая свидетельствует о частичной олигомеризации титана. По-видимому, именно с этим связано снижение селективности при окислении МНЛ.

В спектре FePcS/SiO₂, обработанного избытком ТБГП (рис. 5в) значительно уменьшается интенсивность полосы в области 640 нм, что указывает на разрушение структуры комплекса фталоцианина и объясняет снижение активности катализатора. Элементный анализ показал, что вымывания активного металла (Ti и Fe) из катализаторов в реакционную среду не происходит.

Исследование механизма окисления функционализированных фенолов и нафтолов

Для выяснения механизма окисления МНЛ в системах FePcS/SiO₂/ТБГП и Ti-МММ-2/H₂O₂ было проведено исследование методом ЭПР спектроскопии с ловушкой радикалов — ДБНБС. При окислении МНЛ в присутствии FePcS сигналов ЭПР не зафиксировано. В то

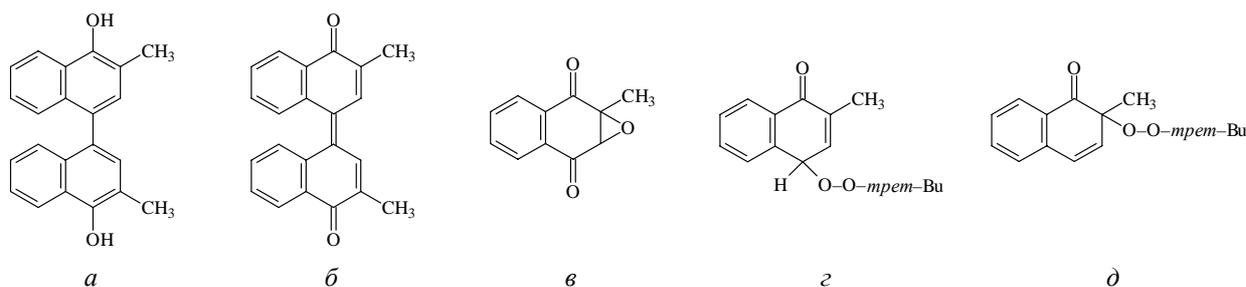


Схема 3. Побочные продукты окисления МНЛ в системах Ti-МММ-2/H₂O₂ и FePcS/SiO₂/ТБГП

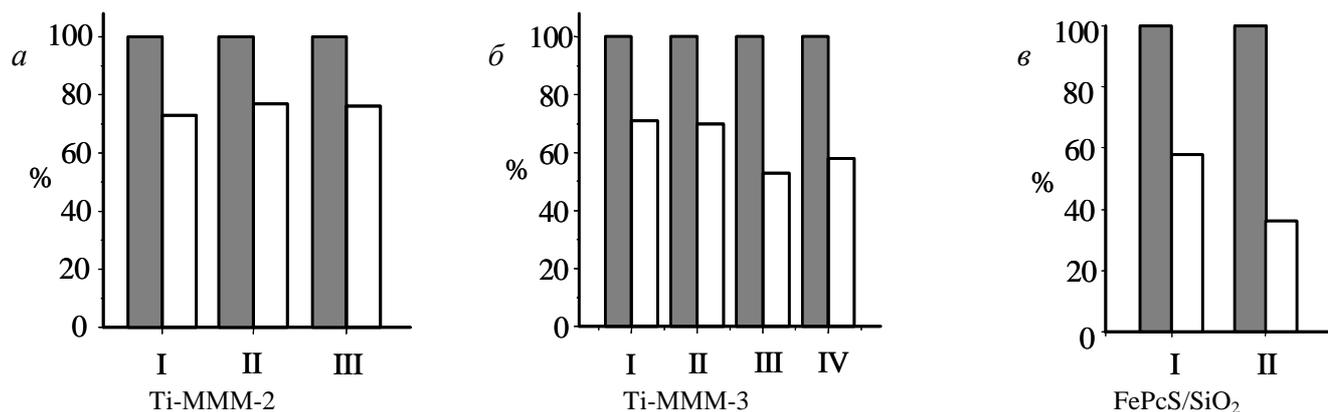


Рис. 4. Повторное использование катализаторов в окислении МНЛ:

а) Ti-MMM-2/H₂O₂; б) Ti-MMM-3/H₂O₂; [МНЛ]/[H₂O₂] = 1/5; [МНЛ] = 0,025 М; Ti/МНЛ = 6%(мол.); MeCN, 1 мл, 80 °С, 30 мин; в) FePcS/SiO₂/ТБГП; [МНЛ]/[ТБГП] = 1/9; [МНЛ] = 0,1 М; Fe/МНЛ = 0,5%(мол.); дихлорэтан, 1 мл, 80 °С, 1 ч

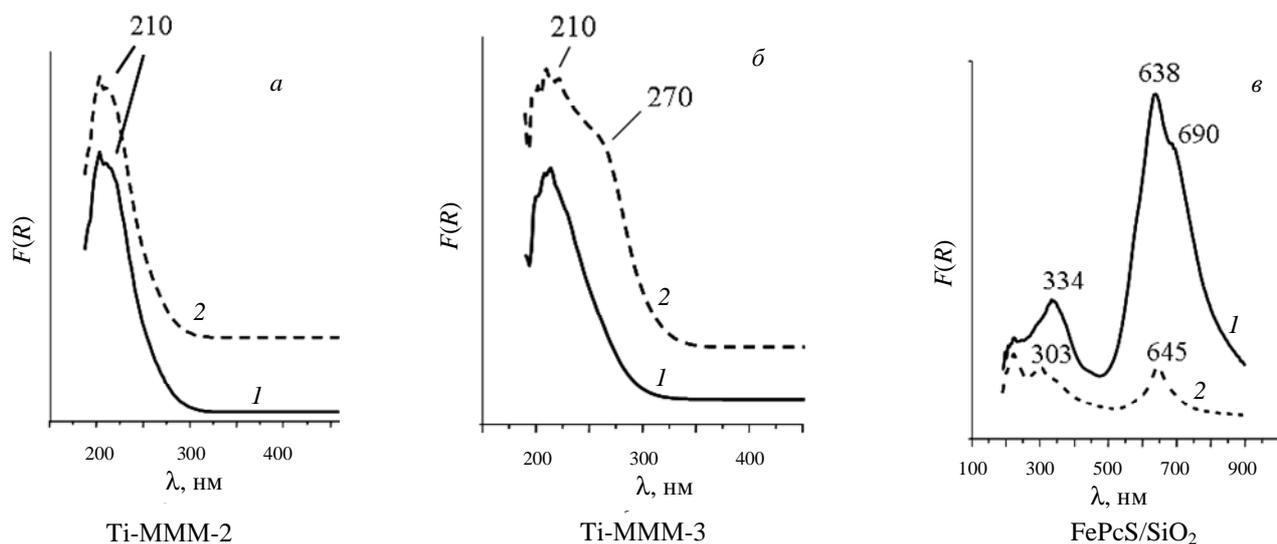


Рис. 5. Оптические спектры диффузного отражения катализаторов до (1) и после (2) обработки окислителем:

Условия обработки: а, б — катализатор 150 мг, H₂O₂ (30%) 0,7 М, MeCN 10 мл, 80 °С, 1 ч; в — катализатор 232 мг, ТБГП (70%) 0,9 М, дихлорэтан 10 мл, 80 °С, 1 ч

же время при окислении МНЛ пероксидом водорода в присутствии Ti-содержащих катализаторов наблюдается шестилинейчатый спектр — триплет дублетов (рис. 6а), свидетельствующий об образовании аддукта, в котором атом азота ловушки связан с атомом углерода нафтосильного радикала (схема 4а).

В спектре ЭПР при окислении ТМФ (рис. 6б), наблюдается 2 типа сигналов: шестилинейчатый спектр, который можно отнести к аналогичному аддукту (схема 4б), и триплет, наиболее вероятно, относящийся к аддукту, в котором атом азота ловушки связан с атомом кислорода феноксильного радикала (схема 4в).

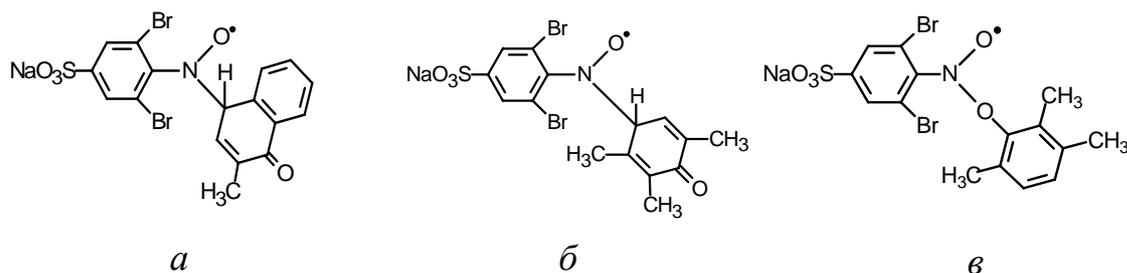


Схема 4. Радикальные аддукты ДБНБС, образующиеся при окислении МНЛ (а) и ТМФ (б) и (в)

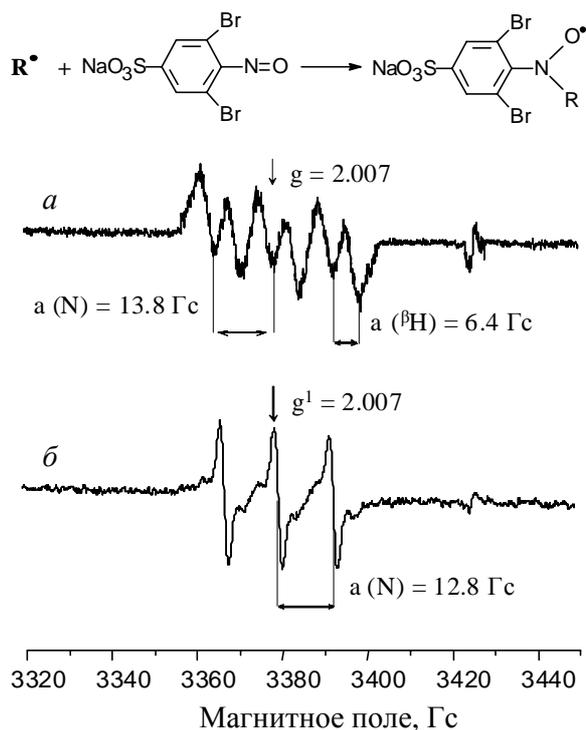


Рис. 6. Спектры ЭПР радикальных аддуктов ДБНБС, образующихся при окислении:

а) МНЛ (25 °С, 30 мин); б) ТМФ (50 °С, 45 мин)

Данные ЭПР согласуются с результатами анализа побочных продуктов и указывают на гомолитический механизм окисления замещенных фенолов в системе Ti-MMM-2/H₂O₂ и гетеролитический — в системе FePcS/SiO₂/ТБГП. Предполагаемые нами схемы механизмов образования МНХ показаны на схеме 5. Восстановленная форма катализатора регенерируется при взаимодействии с окислителем.

Окисление 2-гидроксиметилфенола пероксидом водорода и ТБГП

При окислении функционализированных фенолов, имеющих в своем составе спиртовые группы (особенно в бензильной позиции), обычно происходит окисление спиртовой группы в альдегидную без разрушения ароматического кольца. В качестве модельного субстрата нами был выбран 2-гидроксиметилфенол (2-ГМФ), для которого была проведена оптимизация реакционных условий в присутствии систем Ti-MMM-2/H₂O₂ и FePcS/SiO₂/ТБГП. В отсутствие катализатора реакция окисления не идет.

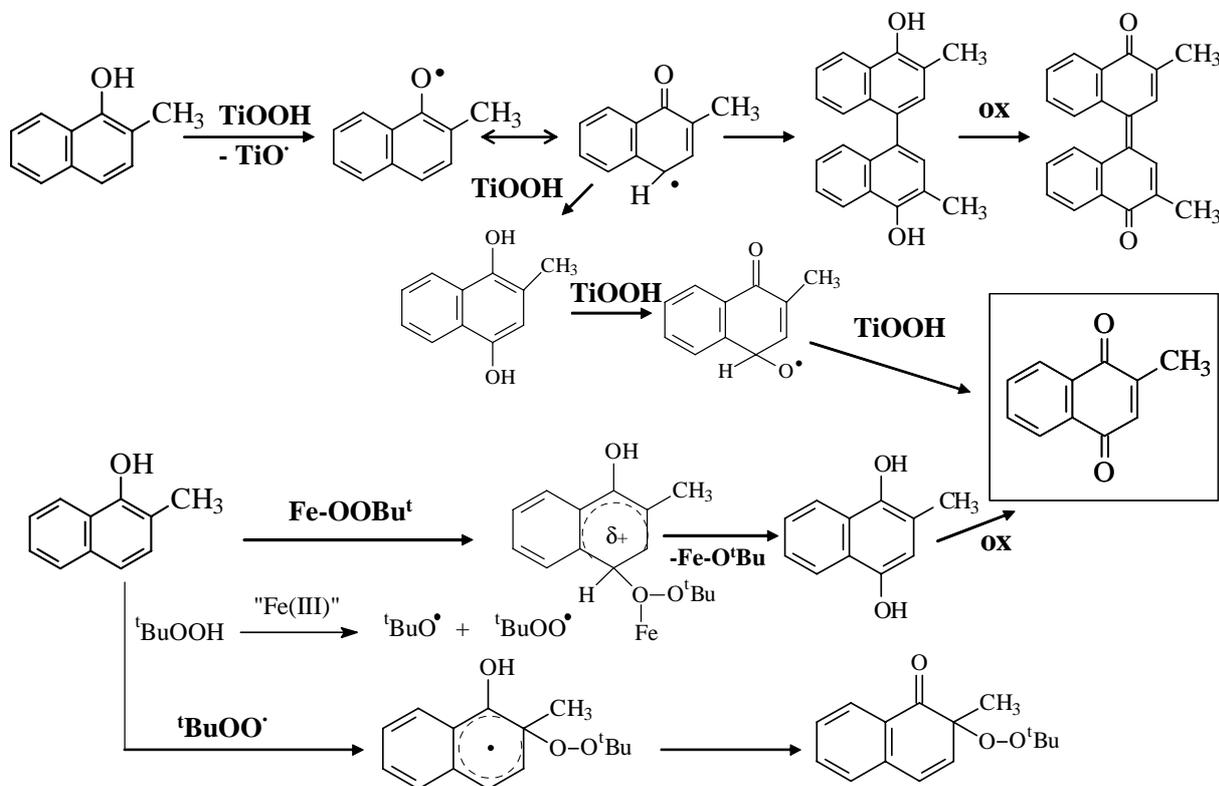
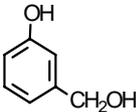
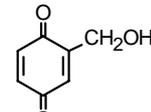
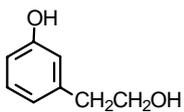
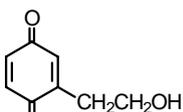
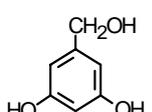
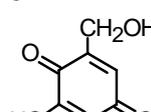
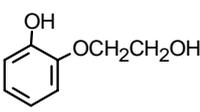
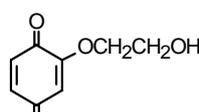
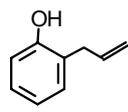
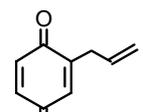
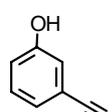
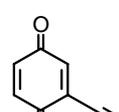
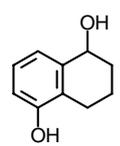
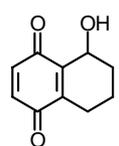
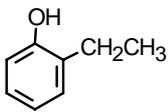
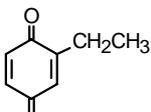
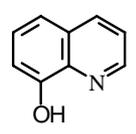
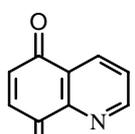


Схема 5. Предполагаемые механизмы окисления МНЛ в системах Ti-MMM-2/H₂O₂ и FePcS/SiO₂/ТБГП

Окисление фенолов с различными функциональными группами

Субстрат (S)	Продукт	Ti-MMM-2/H ₂ O ₂ ^{a)}			FePcS/SiO ₂ /ТБГП ^{b)}		
		Время, ч	Конверсия, %	Селективность, %	Время, ч	Конверсия, %	Селективность, %
		2	87	53	2,5	100	53
		3	82	71	1,5	100	56
		0,5 ^{b)}	100	41	3	84	54
		0,5	98	36	2,5	100	19
		6	84	36	2 ^{c)}	95	48
		2	24	—	2	32	52
		1	100	64	0,5	100	40
		2	84	73	2	92	47
		3	8	0	2	84	73

^{a)} Условия реакций: [S] = 0,04 М, [S]/[H₂O₂] = 1/9, Ti-MMM-2,6 мг (образец 4, Ti 6•10⁻⁶ моль, [Ti]/[S] = 6%(мол.)), CD₃CN 1 мл, 80 °С;

^{b)} Условия реакций: [S] = 0,02 М, [S]/[ТБГП] = 1/7, FePcS/SiO₂ 4,2 мг (Fe 1,6•10⁻⁷ моль, [Fe]/[S] = 0,8%(мол.)), ацетон 1 мл, 30 °С;

^{b)} Условия реакций: [S] = 0,02 М, [S]/[H₂O₂] = 1/7, Ti-MMM-2 3 мг (образец 4, Ti 3•10⁻⁶ моль, [Ti]/[S] = 6%(мол.)), CD₃CN 1 мл, 80 °С;

^{c)} Растворитель MeCN

При $[2\text{-ГМФ}] = 0,04 \text{ M}$, $[2\text{-ГМФ}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/9$, $\text{Ti}/2\text{-ГМФ} = 6\%$ (мол.), при 80°C в ацетонитриле 2-гидроксиметил-1,4-бензохинон (2-ГМБХ) образуется с селективностью 75% при конверсии 2-ГМФ 98% за 2 ч. В качестве побочных продуктов методом ХМС были идентифицированы салициловый альдегид, 2-гидроксиметил-1,4-гидрохинон, катехол и 2,5-дигидроксibenзальдегид (в следовых количествах). Возможно также образование смол.

При окислении 2-ГМФ в системе $\text{FePcS}/\text{SiO}_2/\text{ТБГП}$ в оптимальных условиях: 30°C , ацетон, 2 ч; $[2\text{-ГМФ}] = 0,02 \text{ M}$, $[2\text{-ГМФ}]/[\text{ТБГП}] = 1/7$, $\text{Fe}/2\text{-ГМФ} = 0,8\%$ (мол.). Селективность по 2-ГМБХ составила 62% при конверсии 84%. Кроме перечисленных выше побочных продуктов были также обнаружены продукты расщепления бензольного кольца.

Окисление других функционализированных фенолов пероксидом водорода и ТБГП

В табл. 2 представлены результаты окисления различных фенолов в системах $\text{Ti-МММ-2}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{FePcS}/\text{SiO}_2/\text{ТБГП}$. Выход соответствующих хинонов был определен методом ПМР, образование хинонов подтверждено методом ХМС.

Оба типа катализаторов активны в окислении большинства исследованных субстратов в хиноны (Ti-МММ-2 — кроме 3-этинилфенола и 8-гидроксихинолина). Селективность образования хинонов определяется строением фенольного субстрата и природой каталитической системы.

Заключение

Нами были приготовлены и охарактеризованы два типа твердофазных катализаторов: мезопористый титан-силикат Ti-МММ-2 и тетрасульфофталоцианин железа, закрепленный на SiO_2 ($\text{FePcS}/\text{SiO}_2$). Разработан новый метод закрепления тетрасульфофталоцианина железа на силикагеле за счет образования ковалентной связи между активированными сульфогруппами фталоцианина и NH_2 -группами на поверхности носителя в мягких условиях (CH_2Cl_2 , 25°C). Установлено, что железосодержащий комплекс находится как в мономерной, так и в димерной формах, прочно связан с поверхностью SiO_2 и проявляет высокую активность и селективность в реакции окисления МНЛ *трет*-бутилгидропероксидом.

Впервые были изучены физико-химические свойства нового мезоструктурированного титан-силикатного катализатора Ti-МММ-3 , приготовленного с использованием смеси ПАВ (95% неионогенного Pluronic 123 и 5% ионогенного $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$), и его каталитические свойства в реакции окисления МНЛ пероксидом водорода. Было показано, что Ti-МММ-3 так же активен и селективен, как и Ti-МММ-2 , однако менее устойчив к воздействию реакционной среды.

Каталитические свойства термогидростабильного Ti-МММ-2 и $\text{FePcS}/\text{SiO}_2$ исследованы в реакциях окисления 2-метил-1-нафтола в 2-метил-1,4-нафтохинон пероксидом водорода и *трет*-бутилгидропероксидом. В

ходе оптимизации реакций найдены условия получения МНХ с выходом 75 и 58% в системах $\text{Ti-МММ-2}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{FePcS}/\text{SiO}_2/\text{ТБГП}$, соответственно. Установлено, что в присутствии Ti-МММ-2 реакция протекает по гомоли- тическому механизму с образованием нафтоксильных радикалов, а в присутствии $\text{FePcS}/\text{SiO}_2$ — по гетероли- тическому механизму электрофильного переноса атома кислорода. Разработанный метод получения МНХ с использованием каталитической системы $\text{Ti-МММ-2}/\text{H}_2\text{O}_2$ является экологически чистой альтернативой существующим методам получения витамина K_3 .

Продемонстрирована возможность использования каталитических систем $\text{Ti-МММ-2}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{FePcS}/\text{SiO}_2/\text{ТБГП}$ для селективного окисления фенолов, содержащих высокорекреационноспособные группы (спиртовые, аллильные, этинильные и др.), в мономерные *пара*-бензохиноны. Предложены каталитические способы получения 2-гидроксиметил-1,4-бензохинона путем окисления 2-(гидроксиметил)фенола пероксидом водорода и *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии Ti-МММ-2 и $\text{FePcS}/\text{SiO}_2$. В ходе оптимизации реакций найдены условия получения 2-ГМБХ с выходом 73 и 52% в системах $\text{Ti-МММ-2}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{FePcS}/\text{SiO}_2/\text{ТБГП}$, соответственно. Результаты работы показали, что использование гетерогенных катализаторов на основе титана и железа и экологически чистых окислителей (H_2O_2 и ТБГП) представляет большой практический интерес.

Работа выполнена в рамках Ассоциированной европейской лаборатории между Институтом катализа им. Г.К. Борескова (Новосибирск, Россия) и Институтом катализа CNRS (Виллербан, Франция). Авторы выражают благодарность посольству Франции в Москве, CNRS и РФФИ (грант РФФИ-CNRS 05-03-34760) за поддержку исследований. Авторы благодарят к.х.н. М.С. Мельгунова за синтез Ti-МММ-2 , к.х.н. Н.Н. Трухан и д.х.н. Е.П. Талзи за проведение исследований методом ЭПР-спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schudel P., Mayer H., Isler O. The Vitamines. Eds. W.H. Sebrell, R.S. Harris. New York: Academic Press, 1972, v. 5, p. 165.
2. The Chemistry of Quinonoid Compounds. Eds. Patai S., Rapoport Z. New York: Wiley-Interscience, 1988.
3. Miyashita K., Imanishi T. Chem. Rev., 2005, v. 105, p. 4515—4536.
4. Sheldon R.A. Top. Curr. Chem., 1993, v. 164, p. 21—43.
5. Sheldon R.A., Dakka J. Catal. Today, 1994, v. 19, p. 215—246.
6. Bonrath W., Netscher T. Appl. Catal. A: Gen., 2005, v. 280, p. 55—73.
7. Yamazaki S. Tetrahedron Lett., 2001, v. 42, p. 3355—3357.
8. Chocron S., Michman M. Appl. Catal., 1990, v. 62, p. 119—123.
9. Skarzewski J. Tetrahedron, 1984, v. 40, p. 4997—5000.

10. Adam W., Herrmann W.A., Lin W., Saha-Moller Ch.R., Fischer R.W., Correia J.D.G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, v. 33, p. 2475—2477.
11. Herrmann W.A., Haider J.J., Fischer R.W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, v. 138, p. 115—121.
12. Bohle A., Schubert A., Sun Y., Thiel W.R. *Adv. Synth. Catal.*, 2006, v. 348, p. 1011—1015.
13. а) Takai T., Hata E., Mukaiyama T. *Chem. Lett.*, 1994, p. 885—888; б) Yamazaki S. *Tetrahedron Lett.*, 2001, v. 42, p. 3355—3357; в) Патент СССР ¹ 1121255, 1984; г) Adam W., Herrmann W.A., Lin J., Saha-Moller C.R., Fischer R.W., Correia J.D.G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, v. 33, p. 2475—2477; д) Yamaguchi S., Inoue M., Enomoto S. *Chem. Lett.*, 1985, p. 827—828; е) Skarzewski J. *Tetrahedron*, 1984, v. 40, p. 4997—5000; ж) Sorokin A.B., Mangematin S., Pergrale C. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, v. 182—183, p. 267—281; з) Barkanova S.V., Derkacheva V.M., Dolotova O.V., Li V.D., Negrimovsky V.M., Kaliya O.L., Luk'yanets E.A. *Tetrahedron Lett.*, 1996, v. 37, p. 1637—1640; и) Song R., Sorokin A., Bernadou J., Meunier B. *J. Org. Chem.*, 1997, v. 62, p. 673—678; к) Anunziata O.A., Pierella L.B., Beltramone A.R. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, v. 149, p. 255—261.
14. Shi F., Tse M.K., Beller M. *Adv. Synth. Catal.*, 2007, v. 349, p. 303—308.
15. Matveev K.I., Odjakov V.F., Zhizhina E.G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, v. 114, p. 151—160.
16. Trukhan N.N., Romannikov V.N., Paukshtis E.A., Shmakov A.N., Kholdeeva O.A. *J. Catal.*, 2001, v. 202, p. 110—117.
17. Kholdeeva O.A., Trukhan N.N., Vanina M.P., Romannikov V.N., Parmon V.N., Mrowiec-Bialon J., Jarzebski A.B. *Catal. Today*, 2002, v. 75, p. 203—209.
18. Kholdeeva O.A., Melgunov M.S., Shmakov A.N., Trukhan N.N., Kriventsov V.V., Zaikovskii V.I., Romannikov V.N. *Ibid.*, 2004, v. 91—92, p. 205—209.
19. Патент РФ № 2229930, 2004.
20. Maksimchuk N.V., Melgunov M.S., Mrowiec-Bialon J., Jarzebski A.B., Kholdeeva O.A. *J. Catal.*, 2005, v. 235, p. 175—183.
21. Sorokin A.B., Tuel A. *New J. Chem.*, 1999, v. 23, p. 473—476.
22. Sorokin A.B., Tuel A. *Catal. Today*, 2000, v. 57, p. 45—59.
23. Sorokin A.B., Mangematin S., Pergrale C. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, v. 182—183, p. 267—281.
24. Pergrale C., Sorokin A.B. *C.R. Acad. Sci. Série IIc*, 2000, v. 3, p. 803—810.
25. Sorokin A.B., Buisson P., Pierre A.C. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, v. 46, p. 87—98.
26. Pérollier C., Sorokin A.B. *Chem. Commun.*, 2002, p. 1548—1549.
27. Mangematin S., Sorokin A.B. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001, v. 5, p. 674—680.
28. Pérollier C., Pergrale-Mejean C., Sorokin A.B. *New J. Chem.*, 2005, v. 29, p. 1400—1403.
29. Beyrhouty M., Sorokin A.B., Daniele S., Hubert-Pfalzgraf L.G. *Ibid.*, 2005, v. 29, p. 1245—1248.
30. Sorokin A.B., Quignard F., Valentin R., Mangematin S. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2006, v. 309, p. 162—168.
31. Kachkarova-Sorokina S.L., Gallezot P., Sorokin A.B. *Chem. Commun.*, 2004, p. 2844—2845.
32. Sorokin A.B., Kachkarova-Sorokina S.L., Donzé C., Pinel C., Gallezot P. *Top. in Catal.*, 2004, v. 27, p. 67—76.
33. Gonzalez L.-M., Villa de P.A.L., Montes de C.C., Sorokin A.B. *Tetrahedron Lett.*, 2006, v. 47, p. 6465—6468.
34. Kholdeeva O.A., Zalomaeva O.V., Shmakov A.N., Melgunov M.S., Sorokin A.B. *J. Catal.*, 2005, v. 236, p. 62—68.
35. Zalomaeva O.V., Kholdeeva O.A., Sorokin A.B. *Green Chem.*, 2006, v. 8, p. 883—886.
36. Zalomaeva O.V., Sorokin A.B. *New J. Chem.*, 2006, v. 30, p. 1768—1773.
37. Kholdeeva O.A., Zalomaeva O.V., Sorokin A.B., Ivanchikova I.D., Pina C.D., Rossi M. *Catal. Today*, 2007, v. 121, p. 58—64.
38. Zalomaeva O.V., Kholdeeva O.A., Sorokin A.B. *C. R. Chim.*, 2007, v. 10, p. 598—603.
39. Zalomaeva O.V., Trukhan N.N., Ivanchikova I.D., Panchenko A.A., Roduner E., Talsi E.P., Sorokin A.B., Rogov V.A., Kholdeeva O.A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, v. 277, p. 185—192.