

УДК 542.943.7

## ПАРЦИАЛЬНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ: КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ОБЗОР)

© 2018 г. А. Ю. Оленин<sup>1</sup>, \*, П. Г. Мингалев<sup>1</sup>, Г. В. Лисичкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

\*E-mail: olan@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 18.01.2018 г.

В обзоре рассмотрены выполненные в последнее десятилетие исследования в области селективного каталитического окисления первичных и вторичных спиртов в соответствующие карбонильные соединения. Представлены работы по катализаторам на основе свободных металлов и металлокомплексов. Особое внимание уделено реакциям окисления спиртов воздухом или молекулярным кислородом. Рассмотрено влияние природы спирта, окислителя, катализатора и растворителя на скорость реакции окисления и ее селективность.

**Ключевые слова:** парциальное окисление спиртов, катализаторы, альдегиды, кетоны, металлокомплексные катализаторы, благородные металлы, переходные металлы.

**DOI:** 10.1134/S0028242118040184

Прямое парциальное каталитическое окисление спиртов – важная область нефтехимического синтеза. Особый интерес представляет реакция селективного окисления спиртов в альдегиды. Так, в настоящее время мировое производство формальдегида окислением метанола превысило 40 млн т/год [1], а глиоксала окислением этиленгликоля – 1.5 млн т/год. [2]. Формальдегид служит сырьем для получения разнообразных пластиков (продукты конденсации с мочевиной, фенолами, меламином и т.д.); глиоксаль находит многообразные применения в целлюлозно-бумажной, текстильной, кожевенной промышленности, органическом синтезе, фармакологии. Несмотря на то, что промышленные процессы окисления некоторых спиртов освоены уже достаточно давно, усилия многочисленных исследователей [3, 4] направлены на их совершенствование и на расширение круга исходных спиртов, поскольку тонкий органический синтез и особенно фармацевтическая индустрия заинтересованы в различных исходных веществах, которые пока малодоступны в требуемых объемах.

Актуальность проблемы изыскания оптимальных катализаторов для окисления спиртов обусловлена также расширяющимся использовани-

ем возобновляемых источников химического сырья, прежде всего, растительной биомассы. Необходимые для производства уксусного и масляного альдегидов этиловый и *n*-бутиловый спирты получают путем этанольного или бутанольного сбраживания гидролизатов растительной биомассы. Этот процесс позволяет синтезировать такие перспективные альдегиды, как глутаровый, и глицериновый. Предшественник глутарового альдегида 1,5-пентандиол может быть получен путем жесткого гидрирования фурфурола, а этот последний – из отходов сельского хозяйства. Глицериновый альдегид в свою очередь можно получить при окислении глицерина, являющегося крупнотоннажным отходом производства биодизельного топлива.

В настоящем обзоре систематизированы результаты выполненных в последнее десятилетие исследований, направленных на изыскание новых и улучшение уже известных катализаторов парциального окисления спиртов.

### СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Цель селективного окисления спиртов – их превращение в карбонильные соединения. В литературе описаны многочисленные катализаторы окисления спиртов (как правило, гетерогенные), содержащих металлы или их комплексы. Меха-

Список сокращений: **CuPc** – фталоцианиновый комплекс меди, **НАР** – гидроксапатит, **ИЛ** – ионная жидкость, **ИЖ**, **ИИЖ** – имидазольная ионная жидкость, **ТВНР** – трет-бутилгидропероксид, **ТЕМРО** – (2,2,6,6-тетраметил-пиперидинил-1-ил)оксил.

низмы действия катализаторов обоих типов основаны на схожих принципах.

Металлы, как в неокисленном, так и в ионном состоянии содержат вакантные орбитали, по которым возможна координация соединений, имеющих фрагменты с повышенной электронной плотностью. Такими фрагментами могут быть гетероатом с неподеленной электронной парой, электронодонорная функциональная группа органического соединения и т.п.

Описаны многочисленные моно- и биметаллические нанесенные катализаторы реакции парциального окисления спиртов [5–9]. В большинстве случаев в качестве активного компонента используются металлы, содержащие вакантные *d*- и *f*-орбитали. По ним, как правило, происходит координация кислородсодержащих компонентов, участвующих в целевой реакции: спирта и окислителя. Наиболее часто используются два типа катализаторов: благородные металлы и неблагородные переходные металлы. Применительно к механизму каталитического акта эти катализаторы аналогичны, тем не менее, в силу традиционных взглядов на систематику отнесения металлов к тому или иному типу, их обычно различают. Разделение на классы биметаллических катализаторов, содержащих одновременно металлы обоих типов, достаточно условно. Если при введении благородного металла не происходит принципиального изменения каталитических свойств системы, то их можно отнести ко второму типу, в обратном случае — к первому.

### СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ НА НЕБЛАГОРОДНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Интерес к катализаторам, не содержащим драгоценных металлов, обусловлен, прежде всего, стремлением удешевить производство карбонильных соединений. Реакция окисления спиртов до альдегидов и кетонов на медных катализаторах является традиционной и хорошо изученной. Тем не менее, имеется обширная литература, посвящённая другим катализаторам парциального окисления спиртов. Так, в работе [10] была исследована реакция окисления бензилового спирта в бензальдегид (окислитель — молекулярный кислород), катализируемая интерметаллидами марганец-никель. Показано, что все исследованные интерметаллиды обеспечивают селективность окисления вплоть до 100%. При переходе от чистого марганца через ряд интерметаллидов к чистому никелю активность системы проходит через максимум, отвечающий интерметаллиду  $Mn_6Ni_4$ . В этом случае скорость реакции по сравнению с чистым никелем выше примерно в 1.5 раза, а по сравнению с чистым марганцем — в 8 раз.

В отсутствие катализатора реакция практически не идет.

В работе [11] было предпринято сопоставительное исследование медных и золотых катализаторов окисления спиртов. Наночастицы меди и золота, нанесенные на  $\gamma-Al_2O_3$ , способны к жидкофазному окислению бензилового спирта в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (ТВНР). Носитель в условиях эксперимента проявляет высокую селективность, но степень конверсии не превышает 8–9%. Монометаллические медь- и золотосодержащие катализаторы обеспечивают конверсию на уровне 70–74%. Введение ИЖ в состав катализатора повышает этот параметр до 80% при селективности по бензальдегиду до 97%. При этом эффективность катализаторов, содержащих золото, лишь немного выше, чем у медных аналогов, что делает сомнительным использование золотых катализаторов в сочетании с ТВНР. Для выявления оптимальной температуры проведения процесса окисления проводили в интервале температур 75–175°C с шагом 25°C. При повышении температуры реакции от 75 до 125°C наблюдалось увеличение конверсии, а в интервале температур от 125 до 175°C — ее постепенное снижение. Такая же тенденция наблюдалась и в [12] при газофазном окислении бензилового спирта. Этот эффект можно объяснить агломерацией частиц Cu и/или Au при температурах выше 125°C, что приводит к уменьшению их площади поверхности. Для исследованных Cu- и Au-содержащих катализаторов конверсия бензилового спирта на уровне 70–90% наблюдалась при температуре 125°C. Селективность по бензальдегиду уменьшалась с увеличением как времени реакции, так и температуры. Известно, что более высокая температура реакции способствует полному окислению бензилового спирта и приводит к образованию бензойной кислоты [12]. Более низкий выход бензойной кислоты и более высокий выход бензилбензоата, наблюдаемый при повышении температуры как для Cu-, так и для Au-катализаторов, указывает, что при появлении бензойной кислоты она немедленно реагирует с бензиловым спиртом с образованием бензилбензоата. Нагревание, особенно выше 125°C, способствует образованию бензилбензоата. Учитывая соотношение между конверсией бензилового спирта и селективностью по бензальдегиду, можно сделать вывод, что температура 125°C является оптимальной в исследуемой реакции [11].

Гетерогенные системы, содержащие мезопористую подложку SBA-15 с нанесенной на нее ИИЖ, в которой диспергированы наночастицы меди (Cu/ИИЖ-SBA-15), проявляют активность в реакции окисления бензилового спирта [13]. При конверсии 73% селективность по бензальдегиду составляет 54%. Каталитическая активность для Cu/ИИЖ-SBA-15 выше, чем для аналогич-

ных систем, полученных в [14] с наночастицами меди на полиакриламиде/SBA-15 в водной фазе (конверсия 10%), и полимерных L-валиновых комплексов меди(II) в присутствии  $H_2O_2$  (10.8% выхода бензальдегида) [15].

Авторами [16] исследовано окисление бензильного спирта до бензальдегида на катализаторах, представляющих собой интеркалированные в гидроталькит медно–никелевые, золото–медные или золото–никелевые наночастицы. В качестве окислителя выступает кислород. Диаметр частиц составлял около 2.5 нм. Показано, что исследованные катализаторы обладают высокой активностью, в то время как аналогичные наночастицы меди и никеля существенно менее активны. Наилучшие характеристики показали катализаторы с медьсодержащими наночастицами – для них выходы бензальдегида были практически количественными.

Работа [17] посвящена исследованию Cu и Ag в реакции аэробного окисления этиленгликоля в глиоксаль. Показано, что оба металла активны в этой реакции, однако активность серебра выше – серебряный катализатор может обеспечить выход глиоксаля в 85%, тогда как для медного катализатора максимальный выход примерно вдвое ниже. Авторы отмечают, что катализаторы лучше работают в присутствии промоторов – соединений фосфора.

Катализаторы на основе меди активны также в окислении одноатомных алифатических спиртов [18]. Показано, что процесс окисления состоит из двух стадий – сначала происходит дегидрирование спирта в соответствующий альдегид, а затем адсорбированный водород взаимодействует с адсорбированным кислородом. Наиболее легко окисляющимся спиртом является этанол, по мере увеличения длины радикала скорость окисления падает.

### СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Устойчивость к окислению – основная причина того, что благородные металлы гораздо шире используются в катализе, в том числе и для реакций селективного окисления спиртов. Однако, высокая стоимость платины, рутения, родия и их аналогов существенно ограничивает область их применения. Чаще всего в состав традиционных катализаторов, используемых для данного типа реакций, входят серебро и палладий. В последнее время существенную конкуренцию им составляет золото.

Авторами [19] исследовано каталитическое аэробное окисление спиртов бензильного типа, в качестве катализатора выступал палладий на по-

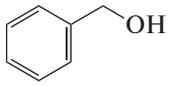
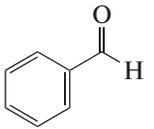
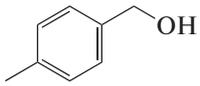
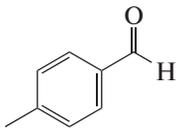
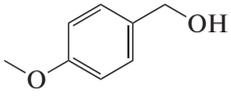
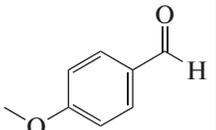
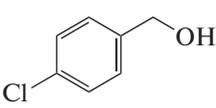
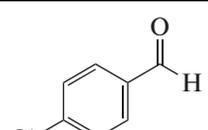
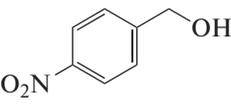
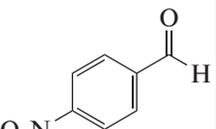
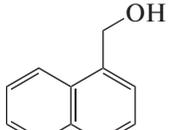
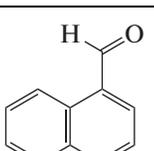
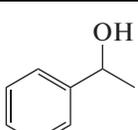
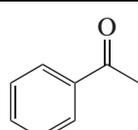
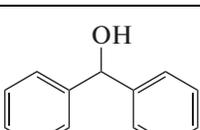
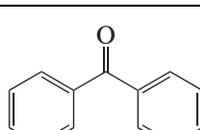
лимерной подложке (содержание 0.5 мас. %). Показано, что донорные заместители в бензильном ядре ускоряют реакцию, а акцепторные – замедляют. По-видимому, мезомерный эффект заместителя играет существенно более заметную роль, чем индуктивный, так как 1-(*n*-фторфенил)этанол окисляется существенно быстрее 1-фенилэтанола. Однако основное влияние на скорость окисления оказывают пространственные факторы – так, 3,4,5-триметоксибензиловый спирт окисляется в полтора раза, а 1-фенилэтанол, фенилэтилкарбинол и фенилпропилкарбинол – в 2.5 раза медленнее бензильного спирта.

В [20] рассмотрено окисление первичных спиртов аллильного и бензильного типа в альдегиды в присутствии катализатора, представляющего собой наночастицы интерметаллида состава  $Pd_{48}Co_{52}$ , осажденные на дисперсный азот–углеродный материал, полученный высокотемпературным разложением ацетонитрила. Показано, что для спиртов аллильного типа конверсия составляет практически 100%, однако селективность окисления несколько ниже, чем для бензильных спиртов. Для последних выходы весьма высоки, однако введение в бензильное ядро заместителей с положительным мезомерным эффектом (хлор, бром, гидроксильные группы) снижает конверсию примерно на 10%. Введение акцепторных заместителей (нитро) не влияет на величину выхода; бензиловый и *n*-нитробензиловый спирты окисляются в соответствующие альдегиды практически с количественным выходом.

Авторами [5] описаны эффективные Pd/C-катализаторы окисления ароматических спиртов молекулярным кислородом. В ряде случаев достигнуты высокие значения степеней конверсии, селективности реакции, числа каталитических циклов в единицу времени. Несомненно, что основной вклад в каталитическую активность вносит металлический палладий. Вместе с тем, по мнению авторов, важную роль играет и углеродный носитель. Степень конверсии, число оборотов, а иногда и селективность существенно различаются для активированного угля и графена в качестве подложек (табл. 1). Катализатор на основе графена во всех случаях превосходит катализатор на основе активированного угля по всем исследованным параметрам (кроме немногих случаев, когда оба катализатора обеспечивают практически 100% конверсию или селективность).

Эффект влияния подложки на реакцию окислительного дегидрирования этиленгликоля исследован в [21]. Авторами рассмотрена реакция получения глиоксаля. Катализатор – серебро, нанесенное на допированный соединениями Al и Zr нитрид кремния. Преимущества нитрида кремния, используемого в качестве носителя, состоят в его высокой химической и термической ста-

**Таблица 1.** Влияние подложки на характеристики нанесенных палладиевых катализаторов в реакции окисления ароматических спиртов кислородом (110 °С, 6 ч) [5]

Сырье	Продукт	Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %	Число оборотов, моль/(ч моль Pd) <sup>-1</sup>
		Pd/графен	75.2	98.3	30137
		Pd/C <sub>акт</sub>	28.7	88.2	11267
		Pd/графен	78.2	97.8	32415
		Pd/C <sub>акт</sub>	35.8	90.3	14054
		Pd/графен	80.9	83.2	33627
		Pd/C <sub>акт</sub>	41.2	82.9	16175
		Pd/графен	35.4	95.2	14717
		Pd/C <sub>акт</sub>	8.1	91.3	3180
		Pd/графен	16.7	99.1	6943
		Pd/C <sub>акт</sub>	5.1	98.5	2003
		Pd/графен	79.6	96.4	33089
		Pd/C <sub>акт</sub>	26.3	91.6	10324
		Pd/графен	18.9	>99.9	7856
		Pd/C <sub>акт</sub>	3.2	>99.9	1256
		Pd/графен	1.6	>99.9	666
		Pd/C <sub>акт</sub>	1.2	>99.9	472

бильности, что позволяет использовать этот носитель в жестких условиях. Добавки оксидов Zr и Al повышают каталитическую активность за счет улучшения морфологии поверхности носителя. Максимально достигаемые выходы глиоксаля составляют 40%.

Аналогичная система изучена в [22]. Катализатор реакции окислительного дегидрирования этанола представлял собой высокодисперсное се-

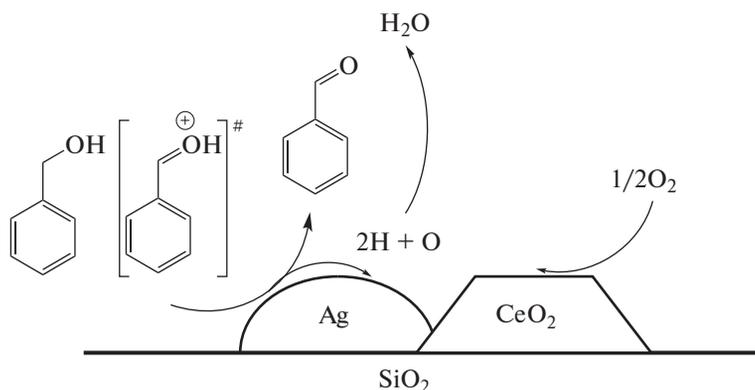
ребро, нанесенное на подложку из нитрида кремния. Авторами показано, что наличие в подложке железа благотворно сказывается на свойствах катализатора. Серебро и железо по отдельности также проявляют каталитическую активность в этой реакции, однако температурные интервалы, в которых эти катализаторы могут обеспечить высокий выход ацетальдегида, очень узки. Система активна также в анаэробных условиях, однако выход ацетальдегида при этом существенно ниже.

Использование активных носителей может существенно образом сказываться на характеристиках катализатора жидкофазного окисления спиртов [9]. Добавка диоксида церия к катализатору Ag/SiO<sub>2</sub> позволяет добиться улучшения его характеристик (табл. 2), что авторы объясняют генерацией атомарного кислорода диоксидом церия на границе раздела CeO<sub>2</sub>–Ag.

Из таблицы видно, что окисление алифатических спиртов во всех случаях происходит труднее,

чем спиртов бензильного или аллильного типа. По-видимому, это связано с тем, что резонансная стабилизация играет важную роль при образовании промежуточных частиц (скорее всего, свободных радикалов).

Кислородная подрешетка оксидов редкоземельных элементов, в частности церия, нестехиометрична и обладает значительной лабильностью. Ионы O<sup>2-</sup> способны к перемещению по узлам решетки в сторону областей, где они находятся в дефиците:



Хемосорбированный бензиловый спирт на поверхности наночастиц серебра за счет дегидрирования может образовывать положительно заряженный неустойчивый аддукт, приводящий к бензальдегиду. Авторами [9] приводится радикальный механизм, включающий гомогенный разрыв C–H-связей алкильного радикала на поверхности серебра. В этом случае там же должен присутствовать атомарный кислород, также образующийся за счет гомолиза связи O–O молекулярного кислорода. Такой механизм имеет право на существование, но в его рамках непонятен эффект от введения диоксида церия. В дополнение к радикальному может быть предложен ионный механизм, не противоречащий представлениям о соединениях с нестрогой стехиометрией. Депротонирование карбокатиона, содержащего двойную связь C=O, также приводит к образованию бензальдегида. Высвобождающиеся при этом протоны способны реагировать с поверхностными ионами кислорода O<sup>2-</sup> диоксида церия. Повышение температуры приводит к увеличению подвижности кислорода в диоксиде церия, что должно неизбежно сказываться на вкладе данного направления. Наличие в ароматическом спирте электронодонорных функциональных групп способствует увеличению устойчивости карбокатиона, что ведет к повышению степени конверсии и селективности этого типа превращений.

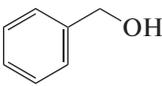
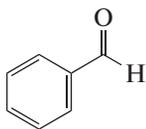
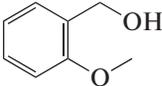
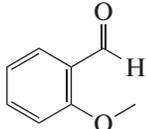
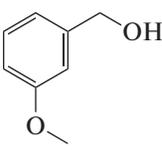
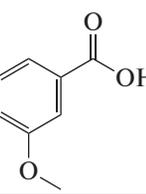
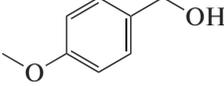
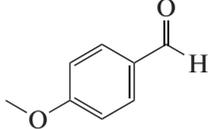
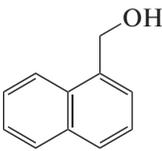
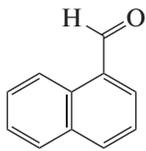
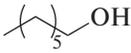
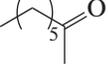
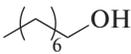
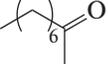
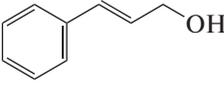
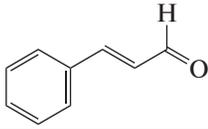
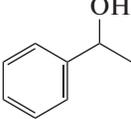
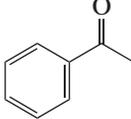
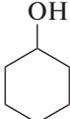
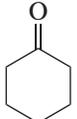
Окисление вторичного бутилового спирта до метилэтилкетона описано в патенте [23]. Катализатор представляет собой 10 массовых процентов

металлического серебра, нанесенного на алюмосиликатную подложку.

Наночастицы золота обладают ярко выраженным размерным эффектом в реакциях селективного окисления [24]. Традиционная точка зрения исследователей, работающих в области катализа, много лет состояла в том, что золото, в том числе и в дисперсном состоянии, каталитически инертно. Однако в 2002 г. М. Харута обнаружил появление каталитической активности у золотых наночастиц. После его работы М. Харуты [25] золото привлекло внимание исследователей в качестве катализатора реакций окисления/восстановления. Позже, в работе [26] было показано, что наночастицы золота со средними размерами 1.5–3 нм, нанесенные на оксидные или полимерные подложки, обладают ярко выраженной каталитической активностью, в том числе в реакциях селективного окисления спиртов. Так, при комнатной температуре и атмосферном давлении в ряде случаев удается достигать выхода реакции селективного окисления α-фенилэтанола выше 99%.

В работах [27, 28] содержатся сведения об окислении спиртов до альдегидов с использованием катализаторов Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Au/SiO<sub>2</sub>. Авторы [29] сообщают о высокоактивных золотосодержащих катализаторах, полученных нанесением Au на оксиды различных металлов (таких, как щелочноземельные и редкоземельные) с селективностью окисления бензилового спирта в бензальдегид вплоть до 100% при степени конверсии 50–70%.

**Таблица 2.** Характеристики катализатора Ag/SiO<sub>2</sub> с добавлением CeO<sub>2</sub> в реакции окисления первичных и вторичных спиртов в атмосфере O<sub>2</sub> [9]

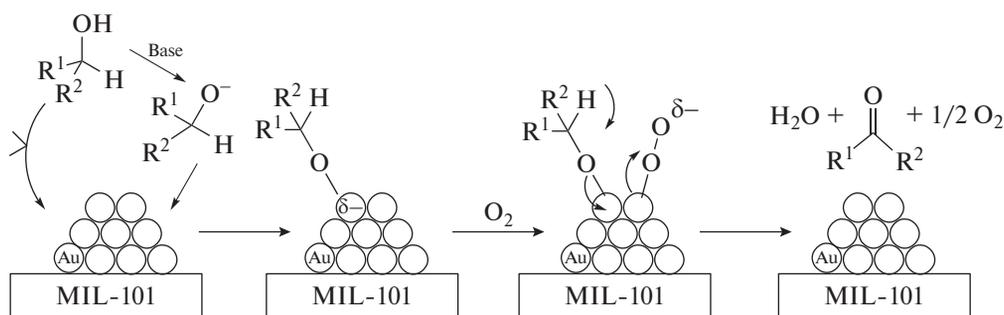
Сырье	Продукт	Продолжительность реакции, ч	Конверсия, %	Селективность, %
		2	98	95
		3	90	>99
		3	92	>99
		3	83	>99
		3	39	99
		2	63	>99
		0.75	29	90
		3	83	97
		0.75	>99	>99
		2	22	71

В качестве окислителя использовали молекулярный кислород. Среди катализаторов на основе золота (полученных методом гомогенного осаждения) наилучшим оказался Au/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, несколько более низкую активность показали наноча-

стицы Au, нанесенные на оксиды Al, Zr и Mg. В работах [30, 31] использовали Au–Pd-катализаторы для окисления первичных спиртов до альдегидов кислородом. Обнаружено, что катализаторы обладают высокой активностью и се-

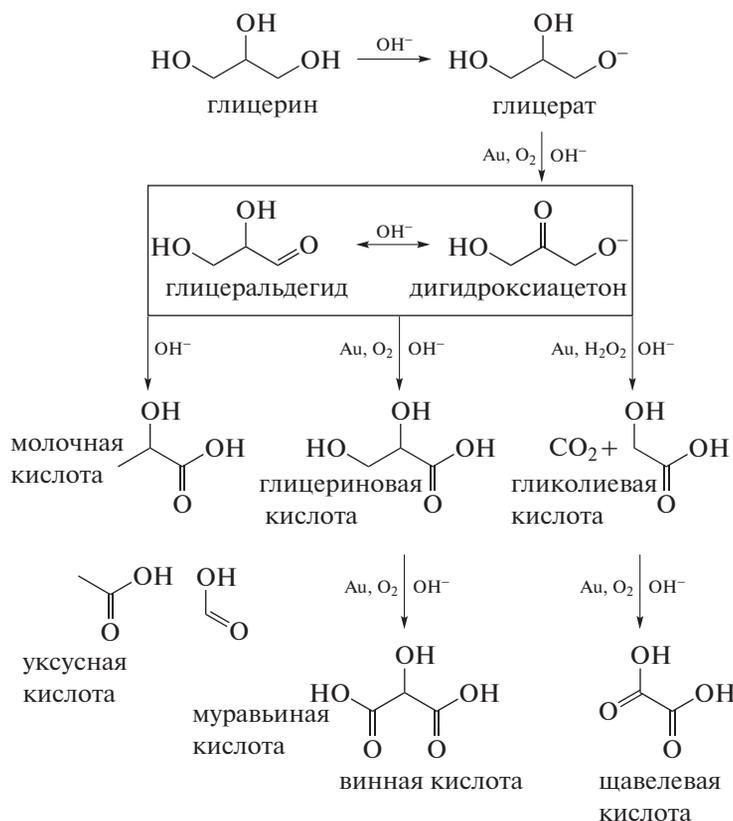
лективностью в этой реакции, причем активность золото-палладиевых композитов заметно выше, чем активность катализаторов на основе чистого золота или палладия. Катализатор также активен при окислении вторичных спиртов до кетонов. Значения конверсии, однако, весьма низки [31].

В работе [32] показано, что нанокompозитные материалы, включающие органическую подложку на основе фенолформальдегидных наноструктур, содержащих хром (MIL-101) и золотые наночастицы, обладают высокими каталитическими характеристиками в реакциях селективного окисления спиртов:

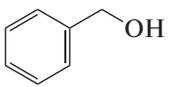
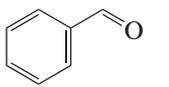
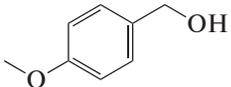
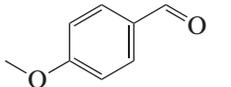
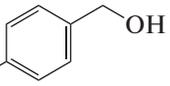
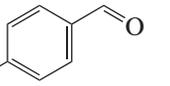
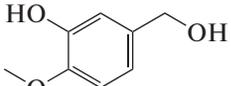
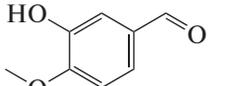
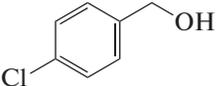
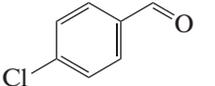
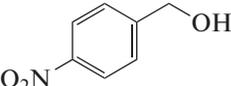
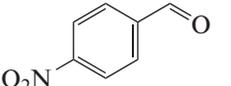
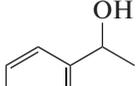
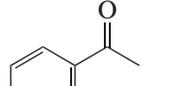
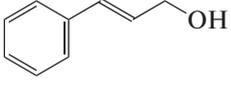
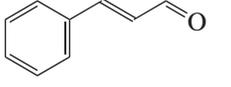
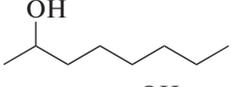
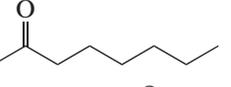
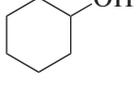
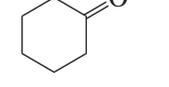
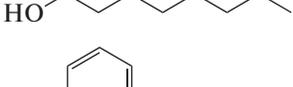
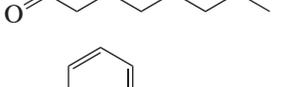
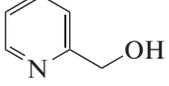
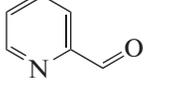
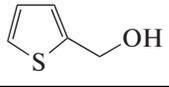
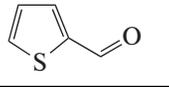


При барботировании молекулярного кислорода через жидкие спирты при атмосферном давлении в большинстве случаев достигаются практически количественные степени конверсии и селективности (табл. 3). Авторы объясняют подобный эффект формированием металлоорганических фрагментов на поверхности наночастиц золота, что, на наш взгляд, довольно сомнительно.

Потенциал применения нанесенных золотых катализаторов весьма широк. Так, при окислении глицерина на золотосодержащих катализаторах в щелочной среде возможно получение широкого круга органических продуктов, включающих карбонильные соединения и органические кислоты.



**Таблица 3.** Характеристики нанокompозитных катализаторов Au/MIL-101 в реакции селективного окисления спиртов [32]. Селективность во всех случаях 99–100%

Сырье	Продукт	Время реакции, ч	Конверсия, %
		1	>99
		1	>99
		1	>99
		1.5	99
		2.5	99
		5	95
		1	>99
		1	>99
		3	99
		3	70
		3	38
		5	98
		6	96

В работе [33] было показано, что при аэробном окислении бензильного спирта, катализируемого монометаллическими Au-катализаторами, помимо бензальдегида образуются побочные продукты – бензойная кислота и бензилбензоат. Катализаторы, содержащие одновременно золото и оксид меди (II), обладают более высокой активностью и селективностью при окислении спирта. В то же время при использовании оксида меди на гидроксид-

лапатите (CuO/HAP) в течение 1.5 ч только 4.5% бензильного спирта превращалось в бензальдегид, что указывает на низкую активность катализатора. В тех же условиях золото на гидроксидлапатите (Au/HAP) проявило более высокую каталитическую активность, а конверсия бензильного спирта 53.2% и 98.9% достигались через 1 и 4 ч соответственно. Однако селективность по бензальдегиду уменьшилась с 96.2% до 91.4%, и около 9%

бензилбензоата было получено в качестве побочного продукта. Бензиловый спирт окисляли в бензальдегид при помощи Au/CuO/HAP в течение 1.5 ч. При этом селективность по бензальдегиду оставалась выше 98.4%. Рассчитанная частота оборотов реакции (TOF) для Au/CuO/HAP и Au/HAP составляла соответственно 548 и 460 ч<sup>-1</sup>, что указывает на более высокую каталитическую активность Au/CuO/HAP при аэробном окислении бензинового спирта.

В статье [34] описано окисление первичных спиртов бензинового типа кислородом с применением катализатора Au/MgO. При окислении первичных спиртов образуются только соответствующий альдегид и сложный эфир. Соответствующая карбоновая кислота в продуктах не обнаружена. Однако получение значительного количества сложного эфира указывает на то, что кислота все же образуется в значительном количестве при окислении спирта, но в процессе катализа она реагирует со спиртом с образованием сложного эфира. Катализатор проявил очень высокую активность при окислении всех исследованных спиртов. Самая высокая степень конверсии (68.0%) наблюдается при окислении 4-метоксибензинового спирта, а минимальная (30.2%) в случае — 4-MeO-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-(CH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>OH. В большинстве случаев селективность по альдегиду была весьма высокой (90–98%), однако для окисления спиртов, содержащих алкильную цепь (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> с n ≥ 2, селективность по альдегиду ниже, а по сложному эфиру — выше. Для различных изомеров метоксибензинового спирта катализатор показал наибольшую активность и селективность в окислении n-метоксибензинового спирта. Два других изомера окисляются хуже, но между собой — примерно одинаково. Показано, что катализатор можно повторно использовать несколько раз. При окислении n-метоксибензинового спирта до n-метоксибензальдегида конверсия спирта при пятикратном использовании катализатора составляла 67.5% при селективности по альдегиду 95%. Также в работе исследовано влияние температуры реакции, температуры прокаливания катализатора и использования различных растворителей в окислении n-метоксибензинового спирта до n-метоксибензальдегида [34].

В работе [35] в качестве катализаторов реакции окисления бензинового спирта с помощью ТВНР были исследованы катализаторы, содержащие частицы золота, нанесенные на оксид урана. Катализаторы Au/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (полученные различными способами и прокаленные при различных температурах) различались по содержанию Au, площади поверхности и размеру частиц Au. Удельная площадь поверхности катализатора Au/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (полученного с помощью метода гомогенного осаждения) уменьшалась с 12 до 6 м<sup>2</sup>/г с увеличением

количества загрузки Au с 1.1 до 8.0 мас. % На поверхностные и каталитические свойства Au/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> оказывает сильное влияние метод осаждения золота на подложку. Как и ожидалось, конверсия бензинового спирта практически линейно увеличивалась с увеличением содержания золота. Однако селективность по бензальдегиду снижалась со 100 до 83% с ростом содержания золота (0.0–8.0 мас. %). Бензойная кислота в процессе окисления практически не образовывалась, а основным побочным продуктом был бензилбензоат. Подложка (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) проявляла лишь небольшую окислительную активность по отношению к бензиновому спирту (<10% конверсии бензинового спирта, в основном до бензальдегида) [35].

Метод гомогенного осаждения обеспечивает количественное нанесение золота (до 8.0 мас. % Au) на подложку. В этом случае размер золотых наночастиц меньше по отношению к аналогичной системе, полученной методом пропитки подложки предварительно синтезированным золем. Частицы золота в катализаторах, синтезированных методами осаждения и соосаждения, промежуточны по размеру. Золотосодержащий катализатор Au/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, полученный методом осаждения из раствора, обеспечивает наибольшую конверсию бензинового спирта и выход бензальдегида. Это находится в хорошем соответствии с более ранними исследованиями, которые показали, что наночастицы золота, нанесенные на MgO, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или TiO<sub>2</sub>, демонстрируют превосходные характеристики при эпоксирировании стирола [36]. Упомянутый катализатор Au/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, полученный методом пропитки подложки металлическим золем, содержит столько же золота (8.0 мас. % Au), однако демонстрирует значительно более низкую каталитическую активность из-за более крупного размера частиц. Катализаторы Au/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, полученные методами осаждения или соосаждения, проявили промежуточную каталитическую активность. Катализатор Au/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (гомогенное осаждение) высокостабилен во времени при окислении бензинового спирта; в 1-м, 3-м и 5-м повторном использовании конверсия бензинового спирта составила 100% с селективностью по бензальдегиду 84, 82 и 83% соответственно.

Температура прокаливания катализатора также сказывается на его свойствах. Конверсия бензинового спирта сильно зависит от температуры прокаливания катализатора и проходит через оптимум (практически 100%) для температуры 400°C, в то время как селективность по бензальдегиду остается примерно постоянной (80–90%). Резкое снижение окислительной активности катализатора при прокаливании при температуре выше оптимальной (400°C) связано, главным образом, с ростом частиц золота за счет их спекания. Размер частиц Au с увеличением температу-

ры прокаливания катализатора от 400 до 900°C возрастает от 9.4 до 32.3 нм [35].

Как конверсия бензилового спирта, так и селективность по продукту сильно зависят от температуры и продолжительности процесса. В рассматриваемой каталитической системе при повышении температуры конверсия бензилового спирта возрастала экспоненциально. Конверсия увеличивается также с увеличением времени реакции, но селективность по бензальдегиду, однако, непрерывно снижается. Наблюдаемые тенденции изменения селективности свидетельствуют о протекании процесса более глубокого окисления бензилового спирта. Было обнаружено, что образование бензойной кислоты пренебрежимо мало, а основным побочным продуктом является бензилбензоат. Следовательно, реакция этерификации кислоты избытком бензилового спирта в присутствии катализатора происходит довольно быстро [35].

В [37] исследовано влияние растворителя на протекание реакции аэробного окисления замещённых бензиловых спиртов (катализатор – платина на активированном угле). Было обнаружено, что при проведении реакции в чистом 1,4-диоксане с хорошими (в подавляющем большинстве случаев количественными) выходами продуктом является бензальдегид. В то же время наличие в растворителе заметных (от 10 до 50%) количеств воды приводит к преимущественному (вплоть до количественного) образованию бензойной кислоты. Этот факт авторы объясняют следующим образом. Окисление спирта сводится к его дегидрированию на платине до альдегида, после чего адсорбированный на платине водород окисляется кислородом воздуха. В апротонной среде (диоксан) реакция на этом останавливается, так как дегидрирование образующегося бензальдегида невозможно. В то же время в присутствии воды альдегид находится в равновесии с гем-диолом, который также может быть дегидрирован с образованием карбоновой кислоты. Исключением является *n*-бромбензиловый спирт, во всех случаях окисляющийся до кислоты, и *n*-гидроксибензиловый спирт, окисляющийся до альдегида.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что алифатические спирты заметно менее активны в реакции окисления, чем спирты бензильного или аллильного типа. Возможная причина столь различного поведения алифатических и ароматических спиртов в реакции парциального окисления лежит в резонансной стабилизации промежуточных частиц (радикального или ионного типа) с помощью кратных связей или ароматического кольца. Помимо этого, возможно образование комплекса боковых групп молекулы с каталитическим центром. Наличие в молекуле спирта ароматического фрагмента с сопряжен-

ными  $\pi$ -связями вблизи гидроксильной группы способствует ее активации за счет образования интермедиатов металлоорганической природы.

Авторами [38] была исследована каталитическая активность палладиевых наночастиц, нанесённых разными методами на подложки из оксидов алюминия, кремния и титана. В качестве модельной реакции было выбрано окисление бензилового спирта молекулярным кислородом до бензальдегида. Показано, что наилучшими характеристиками обладают катализаторы на основе диоксида титана. Обнаружено, что образец, полученный методом пропитки неорганической подложки раствором хлорида палладия с последующим прокаливанием, обеспечивает более высокую конверсию спирта, чем образцы, полученные методами гидролиза хлорида палладия в щелочной среде в присутствии диоксида титана с последующим прокаливанием. Это связано с тем, что количество палладия на поверхности подложки в первом образце оказалось существенно выше, чем в других. Если учесть этот фактор, значения конверсии для всех трех образцов примерно совпадут.

Работа [39] посвящена изучению реакции каталитического окисления бензилового спирта в бензальдегид. В качестве катализаторов были выбраны наночастицы золота, палладия и золото-палладиевых интерметаллидов с различным содержанием палладия. Эти наночастицы наносили на диоксид титана. Было показано, что золото в этой реакции каталитической активности не проявляет, а активность палладия низка. Интерметаллиды оказались более активными, однако и в этом случае величина конверсии не превышает 15%. Авторы объясняют экстремальный характер зависимости активности от содержания палладия эффектом ансамбля.

## СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ НА МЕТАЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Катализаторы, содержащие комплексы металлов, находят широкое применение для получения карбонильных соединений из спиртов. В настоящее время описано использование комплексов переходных и благородных металлов, таких как V [40], Cu [41], Mo, W [42], Ru [43], Pd [44], Mn [10], Fe [45–47] и др. Хотя многие комплексы переходных металлов способны преобразовывать спирты в карбонильные соединения, наиболее широко применяются в этом процессе соединения хрома [48]. Как и в случае металлических катализаторов, лабильность связи между центральным атомом и комплексообразователем (лигандом) играет ключевую роль.

### СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСЫ НЕБЛАГОРОДНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Каталитическая система, состоящая из комплекса хрома(III) и пероксида водорода, обеспечивает превращение замещенных спиртов бензильного типа в соответствующие альдегиды с селективностью в 100%. По-видимому, эффективность окисления в этой каталитической системе зависит от электронных факторов. В присутствии электронодонорных ( $-\text{OMe}$ ,  $-\text{OH}$ )-групп в *para*-положении бензилового спирта конверсия увеличилась по сравнению с молекулами, не имеющими заместителя в бензольном ядре. В то же время электроноакцепторные группы ( $\text{Cl}$  и, в особенности,  $\text{NO}_2$ ) замедляли реакцию окисления [49].

В работе [13] были синтезированы и охарактеризованы комплексы меди(II), а также наночастицы меди и оксида меди, нанесенные на SBA-15. Имидазольная ИЖ и аминспирт как хелатный лиганд были выбраны в качестве органической части при синтезе гибридного катализатора. Влияние химического состояния меди, иммобилизованной на мезопористый носитель SBA-15, на ход реакции окисления было изучено на примере взаимодействия бензилового спирта с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Значения степени конверсии и селективности в этом случае зависят от химической природы используемого медьсодержащего материала. Контрольный эксперимент проводился с чистым SBA-15. В этом случае конверсия составила всего 0.9%, поэтому можно сделать вывод о том, что медьсодержащие частицы являются эффективными катализаторами этой реакции. Катализатор с наночастицами металлической меди, Cu/MIL-SBA-15-G1, показал самую высокую активность, с конверсией 73% и селективностью 54% для бензальдегида за 30 мин реакции. Для сравнения, каталитическая активность Cu/IMIL-SBA-15-G2 ( $\text{TOF} \leq 27 \text{ ч}^{-1}$ ) была ниже, чем у Cu/IMIL-SBA-15-G1 ( $\text{TOF} \approx 66 \text{ ч}^{-1}$ ), что может быть объяснено наличием кластеров  $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]_n$  на поверхности кремнезема для Cu/IMIL-SBA-15-G2. Наночастицы металлической меди, стабилизированные полиэтиленгликолем (PEG), дают более низкое значение конверсии – 27%; вероятно, PEG, действующий как стабилизирующий агент, блокирует диффузию субстрата. Наночастицы оксида меди CuO/SBA-15-C1 и CuO/SBA-15-C2 демонстрируют лучшие значения селективности (83 и 82% соответственно), но не повышают конверсию. Аналогичные результаты получены с катализатором Cu(II)-PA-DO-HMDS-SBA-15, для которого при значении конверсии в 16% получена селективность в 78%. Эти результаты показывают, что медные подложки более активны в каталитическом окислении бензилового спирта, чем медь-оксидные. Вместе

с тем, содержание неокисленной меди в катализаторе в условиях проведения реакции не оказывает существенного влияния на его активность.

Катализатор Cu/IMIL-SBA-15-G1, синтезированный иммобилизацией комплекса Cu(II)-IMIL, с последующим химическим восстановлением показал наибольшую активность при окислении бензилового спирта [13]. При конверсии 73% селективность по бензальдегиду составляет 54%. Каталитическая активность для Cu/IMIL-SBA-15-G1 выше, чем полученная в работе [14] для системы с наночастицами меди на полиакриламиде/SBA-15 в водной фазе (конверсия 10%), и достигнутая авторами [15] при использовании полимерных L-валиновых комплексов меди(II) в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10.8% выхода для бензальдегида).

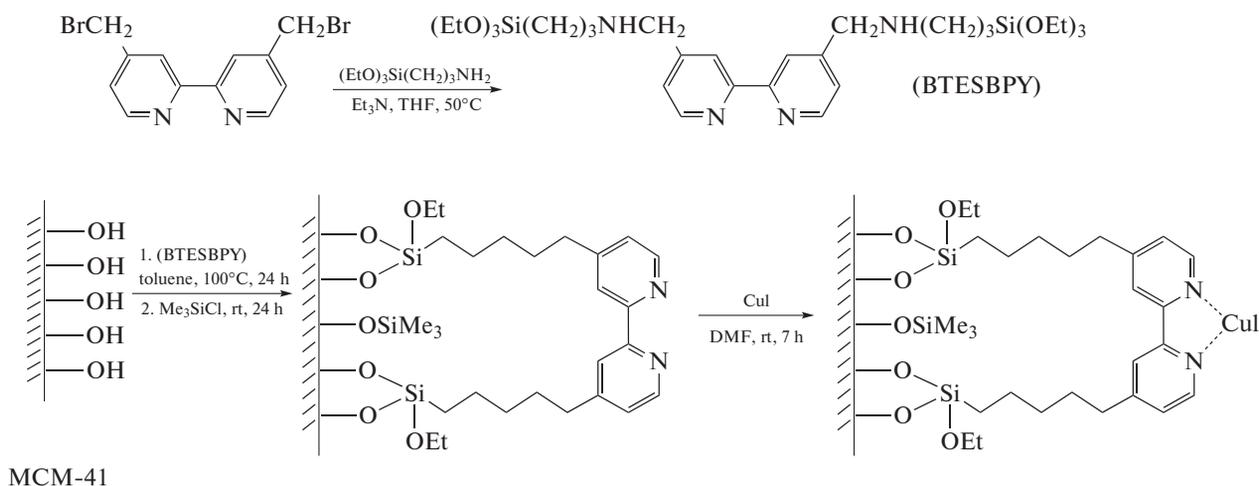
В [50] было исследовано влияние концентрации катализатора Cu-FMOF на процесс аэробного окисления *n*-метоксибензилового спирта. В отсутствие катализатора Cu-FMOF конверсия составляет всего 8%. Значительно более высокие значения конверсии наблюдались с использованием упомянутого катализатора. Добавление его в количестве 10.0 мол.% давало количественное превращение *n*-метоксибензилового спирта в альдегид через 16 ч. Почти такая же конверсия была получена при использовании 15.0 мол.% Cu-FMOF. Таким образом, содержание катализатора, превышающее 10%, не влияет на протекающие реакции. Ранее Гарсия и его коллеги [51] использовали 24 мол.% 1,3,5-бензолтрикарбоксилата меди в качестве катализатора для окисления *n*-метоксибензилового спирта, однако катализатор оказался относительно малоактивным.

В [52] описано окисление алифатических и ароматических спиртов с помощью *n*-Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>5</sub> в водной среде в присутствии наноразмерного фталоцианината меди(II). В типичном случае окислитель *n*-Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>5</sub> добавляли к водному раствору смеси циклогексанола и фталоцианината меди(II) при 25°C. Выход циклогексанона составил 55%. В отсутствие катализатора окисление циклогексанола не происходит. Повышение температуры значительно повышает эффективность каталитической системы. Полное превращение циклогексанола достигается при 85°C в течение 72 мин. В этих условиях реакция окисления протекает гладко, и циклогексанон образуется с выходом 95%. Следует отметить, что холостые опыты по окислению этого спирта с использованием *n*-Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>5</sub> в качестве окислителя при 70°C дали всего 10% циклогексанона через 1 ч. Обнаружено, что использование органических соразворителей, таких как дихлорметан и *n*-гексан, снижает выход реакции. Были получены 55, 47 и 6% -ные выходы для воды, дихлорметана/воды и *n*-гекса-

на/воды, соответственно, однако авторы этот факт никак не объясняют.

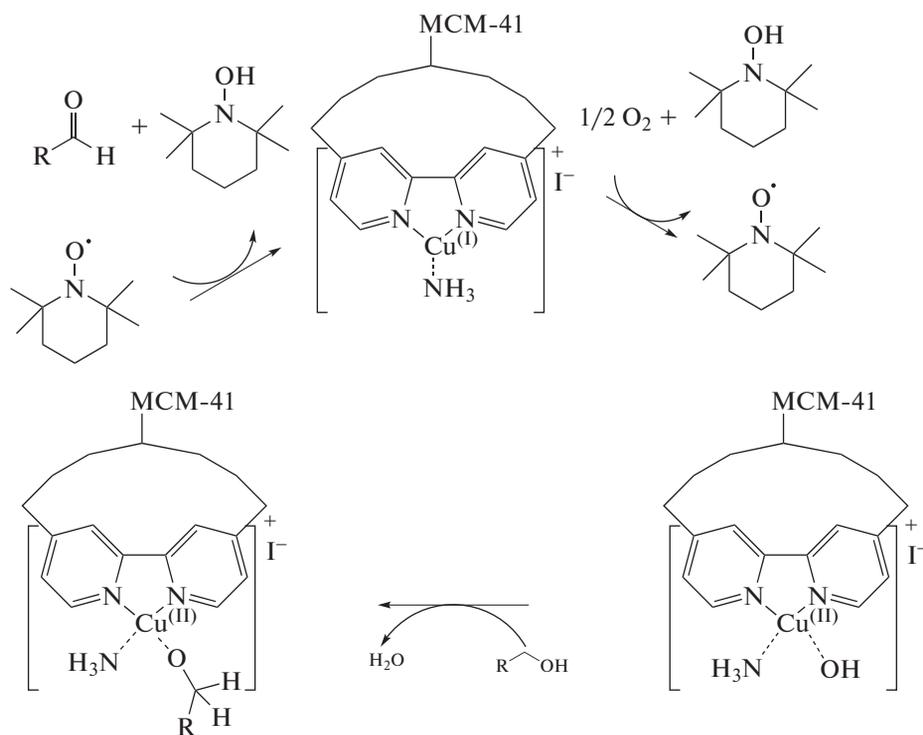
Метод последовательных реакций на поверхности неорганической подложки [53] описан в [54] для получения медьсодержащих гетерогенизированных комплексов, которые затем были ис-

пользованы в качестве катализаторов окисления алифатических и ароматических спиртов. Путем последовательного химического модифицирования мезопористого кремнезема МСМ-41 были синтезированы гетерогенные медьсодержащие катализаторы:



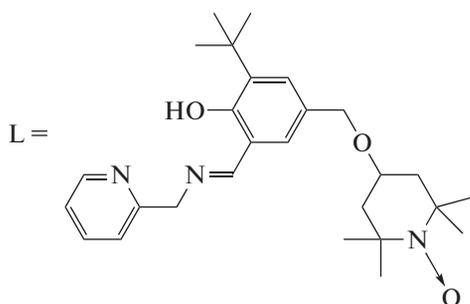
Химическое модифицирование поверхности носителя несколько снижает средний размер пор, однако их доступность для субстрата падает незначительно. В области температур от 30 до 80°C при продолжительности процесса от

15 до 72 ч в присутствии катализатора и основания степень конверсии алифатических спиртов составляет от 37 до 95%. Ниже приведена предложенная авторами схема каталитического цикла:



Как и в предыдущем случае, в основе каталитического эффекта лежит обратимый окислительно-восстановительный процесс, связанный с изменением степени окисления центрального атома металла в комплексе, происходящий циклически под действием молекулярного кислорода (окисление Cu(I) до Cu(II)) и субстрата (восстановление Cu(II) до Cu(I)). Отличительной особенностью этого исследования является введение в реакционную массу тетраметилпиперидин-N-оксида – нитроксильного стабильного радикала, способствующего основному процессу.

Сходное исследование описано в работе [55]. Для проверки каталитического потенциала комбинации CuBr<sub>2</sub>-L для аэробного окисления спиртов в качестве модельной реакции было выбрано, как обычно, окисление бензилового спирта, где L:



Известно, что использование основных сред приводит к большей эффективности окисления спиртов в каталитических системах на основе комплексов меди с лигандами, содержащими фрагмент ТЕМРО. Поэтому каталитические аэробные реакции проводили в смеси ацетонитрил–вода (2 : 1) с использованием 5 мол. % CuBr<sub>2</sub> вместе с 5 мол. % L в качестве катализатора в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (36 мол. % субстрата). Обнаружено, что реакция протекает гладко, а количественного превращения бензилового спирта в бензальдегид достигают при 50°C и атмосферном давлении в течение 11 ч. Следует отметить, что как L, так и CuBr<sub>2</sub> необходимы для данной каталитической системы, поскольку бензальдегид не образуется в их отсутствие. Кроме того, обнаружено, что в отсутствие карбоната калия выход бензальдегида падает. Роль основания, вероятно, заключается в депротонизации спирта. Это способствует координации полученного алкоголята с медьсодержащим катализатором, что увеличивает его активность. Для сравнения протестировали ТЕМРО и другой бидентатный азотный лиганд без ТЕМРО-части в качестве компонентов каталитической системы, однако в обоих случаях это привело к более низким выходам, что подчеркивает важность совмещения ТЕМРО и бидентатного донора азота в модельном соединении L.

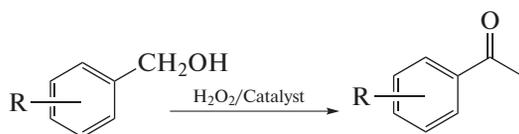
Оптимизация количества карбоната калия показала, что наилучший результат получается, когда молярное отношение K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> к бензиловому спирту составляет 15 мол. %.

Комплексы солей меди с нитроксильными радикалами были использованы в качестве катализатора аэробного окисления спиртов в мягких условиях (комнатная температура, 30–60 мин) [56]. В качестве промотора использованы фторсодержащие ПАВ.

Несколько первичных и вторичных спиртов бензильного типа были выбраны в работе [52] для окисления в водном растворе. Окислителем выступал моноперсульфат тетрабутиламмония, а катализатором – наночастицы фталоцианината меди(II) (CuPc). Выход кетонов при окислении вторичных спиртов обычно составлял 80–90%, причем окисление происходило с высокой скоростью. Окисление первичных спиртов бензильного типа также дает выходы в 80–90%, однако скорость окисления существенно ниже. В отсутствие катализатора реакция практически не идет. Использование додекавольфрамокобальтата(II), NaCl и ТЕМРО-1L/[bmim][PF<sub>6</sub>] в качестве катализаторов дало выход в 85, 65 и 90%. CuPc катализатор оказался более эффективным – при его использовании выход составил 95%.

В работе [55] исследовали активность медьсодержащей каталитической системы в зависимости от структуры окисляемого спирта. Было обнаружено, что различные первичные спирты бензильного типа количественно превращаются в соответствующие ароматические альдегиды независимо от того, содержат они электронодонорные или электроноакцепторные заместители. Однако, каталитическая система оказалась чувствительной к стерическим эффектам. Так, например, окисление *o*-хлорбензилового спирта идет заметно медленнее окисления *n*-хлорбензилового спирта. Каталитическая система очень эффективна для аэробного окисления спиртов аллильного типа до соответствующих α,β-ненасыщенных альдегидов. Так, коричный спирт селективно окисляется до коричневого альдегида с выходом 99.4% всего за 2 ч. Однако рассматриваемая система демонстрирует плохие характеристики при окислении вторичных бензиловых спиртов и алифатических спиртов: 1-фенилэтанол окисляется до ацетофенона всего с 0.6% выходом, а *n*-октанол не окисляется вовсе.

В статье [49] сообщается о синтезе, характеристике, структуре кристаллов и каталитической активности нового комплекса хрома(III) ([Cr(bp)(N<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)] · 2CH<sub>3</sub>OH) с тетрадентатным лигандом, включающим два фенольных кольца с объемными *трет*-бутильными заместителями в *орто*- и *пара*-положениях к фенольному кислороду:



Каталитическая активность этого комплекса была исследована в реакции окисления первичных спиртов перекисью водорода. Авторами был также изучен механизм этой реакции.

#### СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

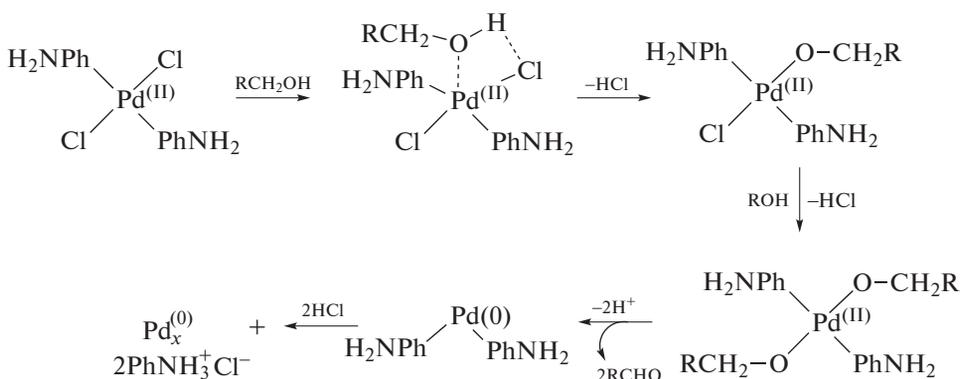
В [57] описано окисление спиртов кислородом в мягких условиях с использованием катализаторов, содержащих анилиновые комплексы палладия  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ . При комнатной температуре в среде дихлорметана зафиксированы достаточно высокие значения степеней конверсии и

выходов целевых продуктов в реакции селективного окисления спиртов до карбонильных соединений (см. табл. 4). Видно, что окисление первичных спиртов проходит в этом случае легче, чем вторичных. Это может показаться странным, так как обычно имеет место обратная ситуация. Это, по-видимому, обусловлено стерическими факторами – вторичным спиртам труднее образовать комплекс с палладием.

По мнению авторов, в случае отсутствия кислорода в реакционной смеси происходит восстановление анилинового комплекса палладия до нульвалентного металла. После этого реакция останавливается по причине отсутствия окислителя.

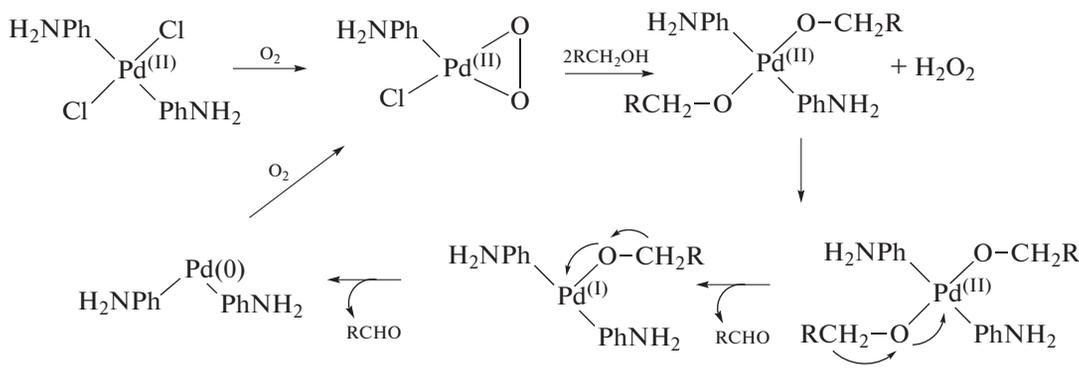
**Таблица 4.** Характеристики реакций селективного каталитического окисления спиртов на металлокомплексных палладийсодержащих катализаторах [57]

Сырье	Конверсия, %	Продолжительность реакции, ч	Продукт	Число оборотов, ч <sup>-1</sup>
	96	0.5		720
	79	0.5		632
	90	0.5		704
	84	1		336
	60	1		240
	54	1		216
	64	1		256
	70	1		320



Если в реакционной смеси присутствует молекулярный кислород, то формируется интермедиатный пероксокомплекс палладия, приводящий к образованию не хлороводорода, как в предыдущем случае, а пероксида водорода. В результате

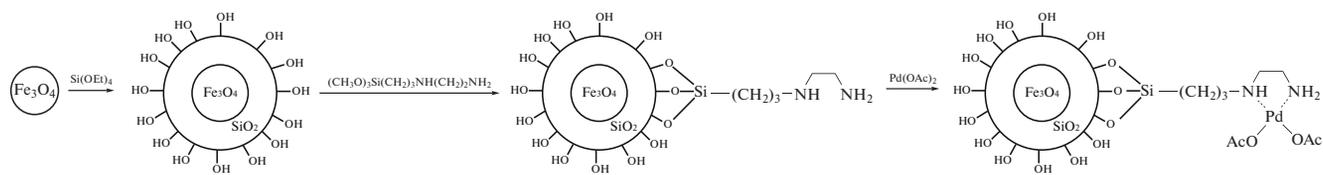
восстановления анилинового комплекса Pd(II) до металла не происходит, а комплекс нульвалентного палладия с анилином окисляется молекулярным кислородом, что обуславливает замыкание каталитического цикла:



В случае гомогенных металлокомплексных катализаторов целевая реакция происходит во всем объеме. Если же металлокомплексное соединение нерастворимо в реакционной среде, то даже при аналогичности элементарных стадий каталитического процесса существенным может стать такой фактор, как скорость сорбции/десорбции исходных соединений/продуктов реакции. Кро-

ме того, для нанесенных на пористый носитель металлокомплексов скорость диффузии в порах становится лимитирующей стадией.

Авторами [58] получены гетерогенные катализаторы парциального окисления спиртов, содержащие на поверхности привитые комплексы Pd(II) с этилендиамином:



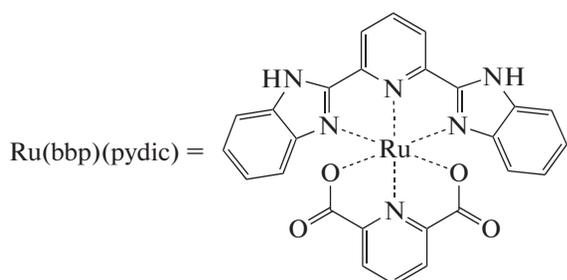
Окисление ароматических и вторичных алифатических спиртов, содержащих циклические фрагменты (от 5 до 8 атомов углерода), молекулярным кислородом в присутствии таких катализаторов дает выход карбонильных соединений в интервале от 74 до 98% в зависимости от природы углеводородного радикала. Содержание металла в

этом случае составляет от 0.4 до 2 мол. %. Реакцию проводят в области температур 80–110°С при продолжительности от 4 до 24 ч.

Спирты аллильного типа подвергаются интенсивному окислению в системе Pd(OAc)<sub>2</sub> – оксалат натрия в отсутствие растворителя [59]. Первич-

ные спирты в этом случае превращаются в соответствующие непредельные альдегиды с выходом 92–97%. Кроме того, эта система применима и для окисления гетероциклических спиртов. Так, например, фурфуроловый спирт дает фурфурол с выходом 95%. Следует отметить, что катализатор практически не теряет активности при повторном использовании — он был дважды использован для окисления коричневого спирта до соответствующего альдегида и было обнаружено, что выход альдегида при повторном использовании не снижается и составляет 97%. Найдено, что содержание Pd в повторно использованном катализаторе Pd(OAc)<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> было почти таким же, как в свежем, а в реакционном растворе не обнаружено палладиевой черны.

В работе [60] синтезирован комплекс рутения ряда [Ru(bbp)(pydic)], который был использован в качестве катализатора в реакциях окисления:



Этот комплекс эффективен для селективного окисления спиртов пероксидом водорода до соответствующих карбонильных соединений. Особенность этой каталитической системы состоит в том, что избирательное окисление спиртов может быть достигнуто в отсутствие растворителя.

Было обнаружено, что большинство первичных спиртов бензильного типа превращаются в соответствующие карбонильные соединения с высокой скоростью и превосходной селективностью при использовании системы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–Ru(bbp)(pydic) [60]. Спирты с электронодонорными заместителями в *пара*-положении оказались более легко окисляющимися субстратами, чем спирты с электроноакцепторными заместителями в той же позиции. Для основных субстратов, таких как 4-пиридилметанол, необходимы дополнительные количества катализатора для повышения скорости реакции и обеспечения высоких значений конверсии. Система эффективна и для окисления таких спиртов, как дифенилметанол.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мировое производство формальдегида. URL: <https://marketpublishers.ru/lists/9519/news.html> (дата обращения 07.03.2018).
2. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев А.С. Глиоксаль. М.: Academia, 2007. 248 с.
3. Duprez D., Cavani F. Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis: From laboratory to industry. Imperial College Press, 2014. 1035 p.
4. Clerici M.G., Kholdeeva O.A. Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications. John Wiley and Sons, 2013. 526 p.
5. Wu G., Wang X., Guan N., Li L. // Appl. Catal. B. 2013. V. 136–137. P. 177.
6. Wang L.-Y., Li J., Lv Y., Zhang H.-Y., Gao S. // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 20. P. 3257.
7. Liotta L.F., Venezia A.M., Deganello G., Longo A., Martorana A., Schay Z., Gucci L. // Catal. Today. 2001. V. 66. № 2–4. P. 271.
8. Yasu-eda T., Kitamura S., Ikenaga S., Miyake T., Suzuki T. // J. Molec. Catal. A. 2010. V. 323. № 1–2. P. 7.
9. Beier M.J., Hansen T.W., Grunwaldt J.-D. // J. Catal. 2009. V. 266. № 2. P. 320.
10. Tang Q., Wu C., Qiao R., Chen Y., Yang Y. // App. Catal. A. 2011. V. 403. № 1–2. P. 136.
11. Ndolomingo M.J., Meijboom R. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 398. P. 19.
12. Kumar A., Kumar V.P., Srikanth A., Vishwanathan V., Chary K.V.R. // Catal. Lett. 2016. V. 146. № 1. P. 35.
13. Cruz P., Pérez Y., del Hierro I., Fajardo M. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 220. P. 136.
14. Kalbasi R.J., Nourbakhsh A.A., Zia M. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2012. V. 22. № 2. P. 536.
15. Valodkar V.B., Tembe G.L., Ravindranathan M., Ram R.N., Rama H.S. // J. Molec. Catal. A. 2004. V. 208. № 1–2. P. 21.
16. Wang H., Liu N., Xu C., Dong W., Liu C. // Catal. Lett. 2017. V. 147. № 2. P. 547.
17. Князев А.С., Шмотин В.С., Магаева А.А., Боронин А.И., Саланов А.Н., Водянкина О.В., Курина Л.Н. // Катал. в хим. нефтехим. пром. 2006. № 5. С. 23.
18. Магаева А.А., Лямина Г.В., Судакова Н.Н., Шляева Л.П., Водянкина О.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1809.
19. Dell'Anna M.M., Mali M., Mastrorilli P., Cotugno P., Monopoli A. // J. Molec. Catal. A. 2014. V. 386. P. 114.
20. Ravat V., Nongwe I., Coville N.J. // Microp. Mesopor. Mater. 2016. V. 225. P. 224.
21. Блохина А.С., Курзина И.А., Чухломина Л.Н., Витушкина О.Г., Смирнов А.И., Батаев И.А., Веселов С.В., Водянкина О.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 396.
22. Блохина А.С., Курзина И.А., Соболев В.И., Колтунов К.Ю., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В. // Кинет и катализ. 2012. Т. 53. № 4. С. 499.
23. Дыкман А.С., Идлис Г.С., Пастор В.Е., Петров А.Н., Федоров Э.Г. // Пат. РФ № 2233701. Дата приор. 27.01.2003. Б.И. 2004. № 22.
24. Shiju N.R., Guliants V.V. // Appl. Catal. A. 2009. V. 356. P. 1.
25. Haruta M. // CATTECH. 2002. V. 6. № 3. P. 102.
26. Miyamura H., Matsubara R., Miyazaki Y., Kobayashi S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 22. P. 4151.
27. Milone C., Tropeano M. L., Gulino G., Neri G., Ingoglia R., Galvagno S. // Chem. Commun. 2002. № 8. P. 868.

28. Biella S., Rossi M. // Chem. Commun. 2003. № 3. P. 378.
29. Choudhary V.R., Dhar A., Jana P., Jha R., Uphade B. S. // Green Chem. 2005. V.7. № 11. P. 768.
30. Enache D.I., Edwards J.K., Landon P., Solsona-Espriu B., Carley A.F., Herzing A.A., Watanabe M., Kiely C.J., Knight D.W., Hutchings G.J. // Science. 2006. V. 311. № 5759. P. 362.
31. Enache D.I., Barker D., Edwards J.K., Taylor S.H., Knight D.W., Carley A.F., Hutchings G.J. // Catal. Today. 2007. V. 122. № 3–4. P. 407.
32. Liu H., Liu Y., Li Y., Tang Z., Jiang H. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 31. P. 13362.
33. Tian T., Liu Y., Zhang X. // Chin. J. Catal. 2015. V. 36. № 8. P. 1358.
34. Choudhary V.R., Dumbre D.K. // Catal. Commun. 2011. V. 13. № 1. P. 82.
35. Choudhary V.R., Dumbre D.K. // Appl. Catal. A. 2010. V. 375. № 2. P. 252.
36. Patil N., Uphade B., Jana P., Bhargava S., Choudhary V. // Chem. Lett. 2004. V. 33. № 4. P. 400.
37. Donze C., Korovchenko P., Gallezot P., Besson M. // Appl. Catal. B. 2007. V. 70. № 1–4. P. 621.
38. Liu K., Yan X., Zou P., Wang Y., Dai L. // Catal. Commun. 2015. V. 58. P. 132.
39. Sun J., Han Y., Fu H., Qu X., Xu Z., Zheng S. // Chem. Eng. J. 2017. V. 313. P. 1.
40. Reddy S.R., Das S., Punniyamurthy T. // Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. № 18. P. 3561.
41. Markó I.E., Gautier A., Dumeunier R., Doda K., Philippart F., Brown S.M., Urch C.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 12. P. 1588.
42. Gharah N., Chakraborty S., Mukherjee A.K., Bhat-tacharyya R. // Chem. Commun. 2004. № 22. P. 2630.
43. Dijkstra A., Marino-González A., Payeras A.M., Ar-ends I.W.C.E., Sheldon R. A. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 28. P. 6826.
44. Liu C.-H., Lin C.-Y., Chen J.-L., Lu K.-T., Lee J.-F., Chen J.-M. // J. Catal. 2017. V. 350. P. 21.
45. Shaikh M., Satanami M., Ranganath K.V.S. // Catal. Commun. 2014. V. 54. P. 91.
46. Liu G., Liu J., Li W., Liu C., Wang F., He J., Guild C., Jin J., Kriz D., Miao R., Suib S. L. // Appl. Catal. A. 2017. V. 535. P. 77.
47. Gao Shuang, Wang Lianyue, Li Guosong and Lyu Ying. // Patent CN № 106800492 (A). 2017.
48. Adam W., Hajra S., Herderich M., Saha-Möller C.R. // Org. Lett. 2000. V. 2. № 18. P. 2773.
49. Noshiranzadeh N., Bikas R., Štěporka K., Mayeli M., Lis T. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 421. P. 176.
50. Chen S.-C., Lu S.-N., Tian F., Li N., Qian H.-Y., Cui A.-J., He M.-Y., Chen Q. // Catal. Commun. 2017. V. 95. P. 6.
51. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. // ACS Catal. 2011. V. 1. № 1. P. 48.
52. Kheirjou S., Kheirjou R., Rezayan A.H., Shakourian-Fard M., Hashemi M.M. // Compt. Rend. Chim. 2016. V. 19. № 3. P. 314.
53. Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Лисичкина Г. В. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
54. Zhao H., Chen Q., Wei L., Jiang Y., Cai M. // Tetrahe-dron. 2015. V. 71. № 46. P. 8725–8731.
55. Lu Z., Ladrak T., Roubeau O., van der Toorn J., Teat S.J., Massera C., Gamez P., Reedijk J. // Dalton Trans. 2009. № 18. P. 3559.
56. Wang Lianli, Shen Xianbo, Zhang Qi. // Patent CN № 106316730 (A). 2017.
57. Mondal A., Das A., Adhikary B., Mukherjee D.K. // J. Nanopart. Res. 2014. V. 16. № 4. Art. 2366.
58. Sun X., Zheng Y., Sun L., Lin Q., Su H., Qi C. // Nano-Struct. NanoObj. 2016. V. 5. P. 7.
59. Liu J., Wang F., Sun K., Xu X. // Catal. Commun. 2008. V. 9. № 3. P. 386.
60. Borthakur R., Asthana M., Kumar A., Koch A., Lal R. A. // RSC Adv. 2013. V. 3. № 45. P. 22957.