

Сu-МОКП КАК КАТАЛИЗАТОР КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ АЛКИНОВ И ЭПОКСИДОВ

© 2019 г. О. Г. Ганина^а*, Г. Н. Бондаренко^а, В. И. Исаева^б,
Л. М. Кустов^{а, б}, И. П. Белецкая^{а, **}

^а ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет,
119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы 1, стр. 3
e-mail: *gognn@rambler.ru; **beletskaja@org.chem.msu.ru

^б ФГУБН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр. 47

Поступила в редакцию 19 июля 2019 г.

После доработки 24 октября 2019 г.

Принята к публикации 24 октября 2019 г.

В работе рассмотрена каталитическая активность гетерогенных медь-содержащих катализаторов, таких как металлоорганические координационные полимеры (МОКП), цеолиты и закрепленные на оксиде алюминия наночастицы, в карбоксилировании терминальных алкинов и оксиранов. Изучена температурная зависимость данных процессов.

Ключевые слова: металлоорганические координационные полимеры, катализ, медь, карбоксилирование, алкины, эпоксиды.

DOI: 10.1134/S0514749219120012

Утилизация CO₂ как одного из «парниковых» газов является, с одной стороны, важной экологической задачей, с другой стороны, предоставляет большие перспективы для органического синтеза, т.к. нетоксичный углекислый газ является удобной и безопасной заменой изоцианата или фосгена. Химическое связывание молекулы диоксида углерода осуществляют с помощью реакций с алкенами, алкинами, диенами, енинами, ароматическими и гетероароматическими соединениями [1–3]. Среди реакций с участием CO₂, направленных на синтез полезных органических соединений, особую значимость имеет карбоксилирование эпоксидов с получением циклических карбонатов [4], применяемых в качестве электролитов для литий-ионных батареек, полярных апротонных растворителей и синтетических интермедиатов [5–7], а также карбоксилирование ацетиленов с получением пропиоловых кислот [8–11], производные которых имеют широкое применение в органическом синтезе.

Следует отметить, что ввиду высокой кинетической и термодинамической стабильности молекулы CO₂ возникает необходимость использования

в реакциях карбоксилирования либо активных субстратов, таких как металлорганические соединения [12], либо активных катализаторов [13]. Для катализатора важна его эффективность, доступность, устойчивость и рециклируемость. Такими качествами в полной мере обладают гетерогенные катализаторы на основе переходных металлов, такие как металлоорганические координационные полимеры, металл-содержащие цеолитные структуры, а также наночастицы металлов, нанесенные на различные полимерные или неорганические подложки.

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП или MOF, metal-organic frameworks) – новый класс гибридных высокопористых материалов в виде каркасных структур, образованных ионами металлов и органическими мостиковыми лигандами (линкерами) [14]. Преимущество МОКП состоит в возможности контролируемого изменения их каталитических свойств с помощью варьирования как природы металла, так и функциональности и размера линкеров, расположения функциональных групп, а также размера и формы пор, что позволяет регулировать селективность ката-

лиза [15–17]. Также МОКП эффективно используются для адсорбции и хранения газов, включая CO_2 , а также разделения газовых смесей [18], что делает их перспективными каталитическими материалами для использования в реакциях карбоксилирования.

В литературе имеются сведения о применении МОКП на основе цинка [19, 20], кобальта [21], циркония [22], марганца [23], хрома [24], железа [24], индия [22] и гафния [25] в циклоприсоединении CO_2 к оксиранам с образованием циклических карбонатов и поликарбонатов, а также несколько примеров карбоксилирования на медных МОКП. Так, медь-содержащий МОКП на основе амино-замещенного терфенилтетракарбоната эффективно катализирует циклоприсоединение CO_2 к эпоксидам в мягких условиях (комнатная температура, давление 1 атм.) [26]. В присутствии МОКП на основе 2,5-дитриазолил-терефталата меди достигается более высокая конверсия субстрата, чем в присутствии бензол-1,3,5-трикарбоксилата меди НКУСТ-1 (86 и 67% соответственно). Однако, следует отметить, что в последнем случае была использована газовая смесь N_2/CO_2 , т.е. сниженные выходы циклических карбонатов обусловлены, возможно, меньшей концентрацией углекислого газа в реакторе [27]. Также есть пример использования цеолита типа фожазита (zeolite-Y) для инкапсулирования фталоцианиновых комплексов меди, алюминия, кобальта и никеля для получения катализаторов карбоксилирования окиси пропилена и эпихлоргидрина [28].

Ранее мы изучили реакцию карбоксилирования эпоксидов, катализируемую хлоридом цинка на различных неорганических подложках в присутствии нуклеофильной добавки галогенида тетрабутиламмония (Bu_4NX), и показали, что наиболее

эффективной и селективной из них является $\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [29], а также реакцию карбоксилирования алкинов, катализируемую наночастицами меди, нанесенными на оксидные подложки, в которой наиболее активным оказался катализатор $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [30]. Основываясь на данном опыте, а также на литературных данных по каталитическому применению Cu -МОКП и цеолитов [27, 28], в настоящей работе для осуществления данных реакций мы выбрали бензол-1,3,5-трикарбоксилат меди (НКУСТ-1, катализатор **1**) [27], и медь-содержащий биметаллический цеолит на основе низкосиликатного фожазита (CuCa -LSF, катализатор **2**) [31] в сравнении с наночастицами меди (40–70 нм), нанесенными на оксид алюминия ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, катализатор **3**) (рис. 1) [30]. Морфология и размеры частиц рассматриваемых катализаторов были изучены ранее [30–32], однако сравнительный анализ их каталитической активности не проводился.

В качестве модельной реакции использовалось карбоксилирование окиси стирола **4a** в присутствии 1.5 мол % бромид тетрабутиламмония (ТВАВ), CO_2 (2 атм.) и гетерогенных медных катализаторов без растворителя при различных температурах (схема 1, рис. 2). В случае медь-содержащего МОКП **1**, как и медного цеолита **2**, при температуре 100°C за 15 ч достигалась полная конверсия, при 80°C – 78 и 83%, а при 50°C – 47 и 53% соответственно, при комнатной температуре реакция проходила крайне медленно и выход продукта не превышал 20% через 15 ч и 30% – через 48 ч. Следует отметить, что в случае меди на алюмооксидной подложке повышение температуры до 80 – 100°C драматически сказывалось на выходе продукта, который снижался на 15–20%, что может объясняться меньшей растворимостью диоксида углерода при повышенных температурах, при этом эффективно

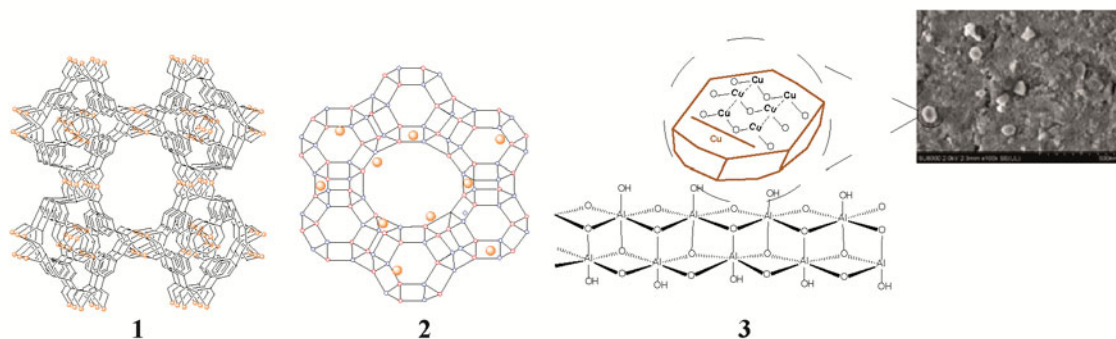
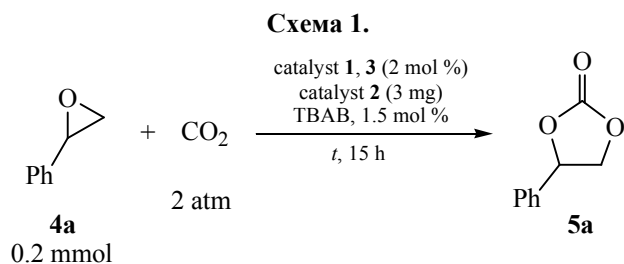


Рис. 1. Медь-содержащие гетерогенные катализаторы НКУСТ-1 (**1**), CuCa -LSF (**2**), $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (**3**), СЭМ-снимок катализатора **3**.



адсорбирующие и удерживающие CO_2 катализаторы **1** и **2** с ростом температуры увеличивают выход продукта.

Таким образом, при проведении реакции при 80°C удается получить высокий выход продукта (76 и 83% за 15 ч и 86 и 92% при увеличении времени реакции до 20 ч для катализаторов **1** и **2** соответственно). При попытке уменьшить количество катализатора выход продукта снижался до 61% в случае 1 мол % Cu-МОКП, и до 33% – при 0.2 мол %.

Увеличение давления диоксида углерода положительно сказывается на выходе реакции, однако в силу незначительного эффекта (увеличение давления на каждые 2 атм. давало рост выхода в пределах 4–7%) оптимальным было принято давление в 2 атм.

Варьирование нуклеофильной добавки показало, что йодид тетрабутиламмония (ТВАИ) позволяет получить наилучший результат, однако различие в выходах продукта по сравнению с использованием бромид тетрабутиламмония (ТВАВ) было незначительным, поэтому в дальнейшем был использован более доступный ТВАВ. В отсутствие нуклеофильной добавки реакция не идет.

Как правило, данная реакция проходит без растворителя, роль которого выполняет как исходный оксидан, так и образующийся циклический карбонат.

В оптимизированных условиях было проведено карбоксилирование ряда алкил- и арил-замещенных оксиданов **4** с использованием различных медь-содержащих катализаторов (схема 2). Как для арильных, так и для алкильных монозамещенных оксиданов были получены соответствующие циклические карбонаты **5a–g** с высокими и количественными выходами (77–100%) при катализе медь-содержащими системами на основе МОКП и фожазита, в случае $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ выходы алкильных производных были несколько выше (82% – **5c** и

73% – **5e**), чем арильного (51% – **5a**), тогда как 1,1-диметилзамещенный эпоксид **4g** (выход **5g** 17%) реагировал значительно хуже в присутствии всех катализаторов, однако пористые НКУСТ-1 и CuCa-LSF позволили за то же время достигнуть полуконверсии (выходы **5g** 52 и 49% соответственно).

Также было показано, что в случае пористых материалов CuCa-LSF и НКУСТ-1, добавление новой порции реагента **4a** по окончании реакции (fresh start) позволяет провести повторные циклы либо без снижения выхода продукта, как в случае Cu-МОКП **1**, либо с незначительным уменьшением активности, как в случае цеолитного катализатора **2**, тогда как катализатор **3** демонстрировал заметное снижение выхода продукта **5a** уже во втором цикле (схема 3, рис. 3). Таким образом, хотя в данной реакции медь-содержащий МОКП несколько уступал цеолитной системе по выходу продукта, однако он показал себя более перспективным в плане устойчивого сохранения активности.

Литературные данные по карбоксилированию окиси стирола на гетерогенных медных катализаторах [22, 24, 26–28, 32] представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, в найденных условиях каталитические системы НКУСТ-1 и CuCa-LSF показывают активность, сопоставимую или превосходящую активность других МОКП на основе меди.

Катализаторы **1–3** были также протестированы в карбоксилировании терминальных алкинов. Традиционно данная реакция проводится в присутствии солей или комплексов одновалентной меди [33–36] или серебра [37–39], однако в последнее десятилетие идет активный поиск гетерогенных каталитических систем для карбоксилирования алкинов, таких как ННС-содержащие (где ННС – N-гетероциклический карбен) полимерные системы на

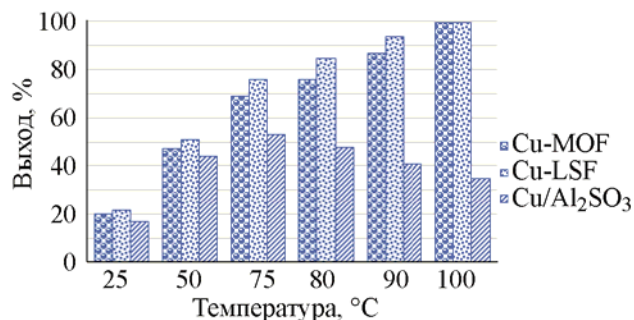
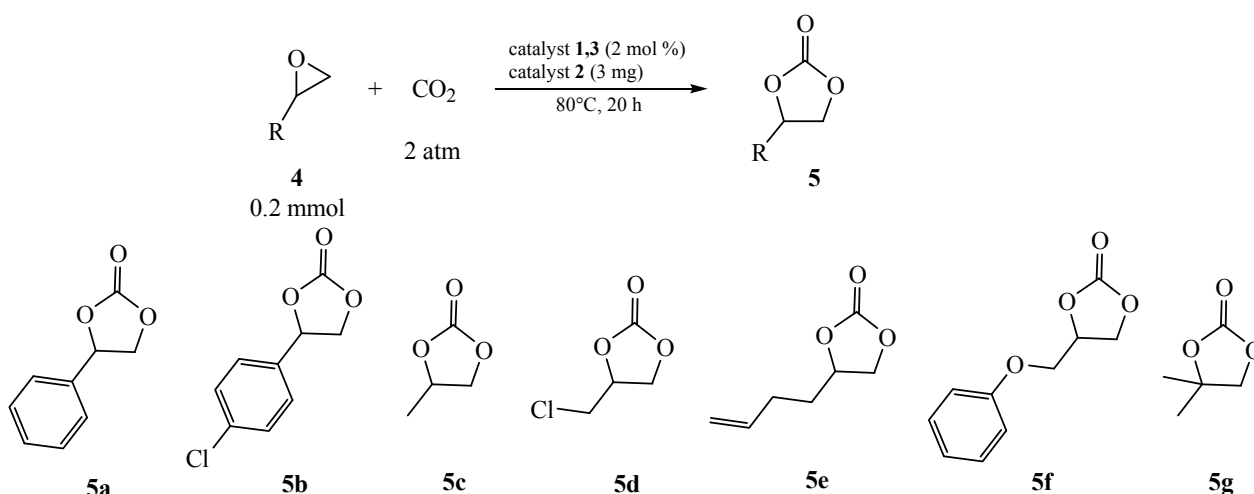


Рис. 2. Влияние температуры на карбоксилирование эпоксида **4a** в присутствии медных гетерогенных катализаторов.

Схема 2.



catalyst	5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g
1	86%	77%	100%	98%	93%	85%	52%
2	92%	89%	100%	96%	98%	97%	49%
3	51%		82%		73%	59%	17%

основе хлорида меди (I) CuCl -polyNHC [35] и наночастиц серебра [9], бромид меди, иммобилизованный на подложку из активированного угля [40], серебро-содержащие МОКП на основе хрома (MIL-101) [41], кобальта [42] и циркония (наноструктура «ядро-оболочка» («core-shell») $\text{UiO-66 @UiO-67-VPY-Ag}$) [43]. Как было указано выше, медный катализатор на алюмоксидной подложке также эффективно катализирует данную реакцию [30].

Схема 3.

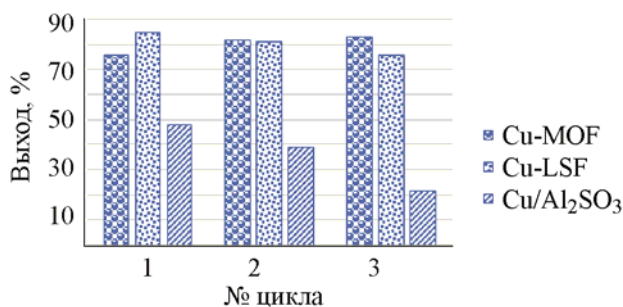
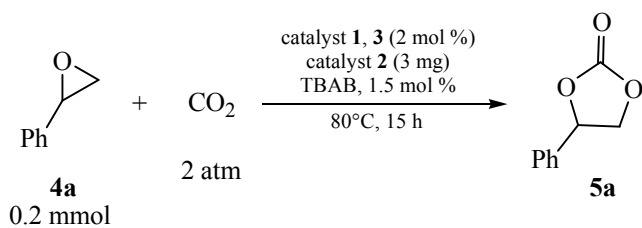


Рис. 3. Fresh-start карбоксилирования окиси стирола **4a** в присутствии медных гетерогенных катализаторов **1–3**.

В данной работе карбоксилирование терминальных алкинов проводилось с использованием 5 мол % катализатора, в качестве растворителя использовался традиционно применяемый для данного процесса диметилформамид, в качестве основания – карбонат цезия (2 экв.). В реакцию добавлялся также бутилбромид (1.5 экв.) для упрощения выделения и анализа получаемого продукта в виде эфира, а также для смещения равновесного процесса карбоксилирования-декарбоксилирования в сторону образования продукта. Сравнение активности катализаторов была проведено на примере карбоксилирования *para*-метоксифенилацетилена **6a** (схема 4, рис. 4). Выход образовавшегося эфира определяли по ЯМР ^1H .

В присутствии медьсодержащего МОКП НКUST-1 за 16 ч удалось достичь полной конверсии алкина при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$, при 60°C выход также оставался высоким (97%), снижаясь до 61% при 40°C . В случае катализатора CuCa-LSF выход линейно увеличивался с ростом температуры, однако количественно реакция не проходила даже при 80°C , выход составил лишь 83%. Катализатор $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 60°C позволил получить практически полную конверсию, однако с ростом температуры выход начинал стремительно снижаться и составлял 66% при 70°C и 32% при 60°C , что возникает и при использовании углеродных подложек [40] и обусловлено тем, что скорость декарбоксилирования растёт при повы-

Таблица 1. Сравнение литературных данных по карбоксилированию окиси стирола в присутствии гетерогенных структурных каталитических системами на основе меди.

Катализатор	Мол %	T , °C	Время, ч	P , атм.	Выход, %	Ссылка
HKUST-1	0.32	80	16	1	42	[22]
HKUST-1	1.1	25	48	8	10	[24]
Cu(II)-MOF	0.2	25	8	1	89	[26]
Cu(II)-MOF	0.2	25	24	Air	45	[26]
HKUST-1	0.48	80	24	0.85 (+N ₂)	67	[27]
FJI-H14	0.48	80	24	0.85 (+N ₂)	86	[27]
CuPc-Y-zeolyte	0.4	120	4	6.8	65	[28]
HKUST-1	2.8	100	4	7	34	[32]
HKUST-1	2	80	15	2	86	Данная работа
LSF	2	80	15	2	94	Данная работа
Cu/Al ₂ O ₃	2	80	15	2	51	Данная работа

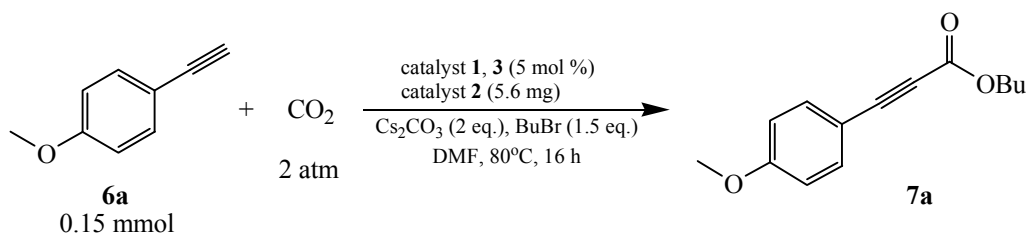
шении температуры [30]. Однако высокопористые катализаторы, такие как **1** и **2**, позволяют преодолеть эту проблему за счет значительной адсорбции CO₂ в их полостях, что обеспечивает большую доступность углекислого газа для субстрата и смещению равновесия в сторону пропиолата. При комнатной температуре во всех трех случаях реакция значительно замедлялась и выход продукта не превышал 20%. Таким образом, для пористых систем оптимальной является температура 80°C, тогда как система Cu/Al₂O₃ более эффективна при температуре 60°C, превосходя по эффективности гомогенную систему CuI-фенантролин (выходы 97 и 76% соответственно).

В найденных оптимальных условиях (2 экв. Cs₂CO₃, 5 мол % катализатора, 1.5 экв. BuBr, 2 атм. CO₂ и 80°C или 60°C в ДМФА) было проведено карбоксилирование серии терминальных алкинов (схема 5). В случае незамещенных **6b** или донорных **6a** и **c** фенилацетиленов соответствующие пропиолаты **7a–c** были получены с практически коли-

чественными выходами в случае катализатора HKUST-1 (**7a–c** – 100%) и Cu/Al₂O₃ (**7a, c** – 97%, **7b** – 100% при 60°C) и высокими (**7a–c** – 83, 88 и 79% соответственно) выходами в случае CuCa-LSF, однако при наличии акцепторного заместителя в бензольном кольце **6d** или алифатического алкина **6e** выходы **7d** и **e** снижались до 82, 64 и 67% (катализаторы **1–3** соответственно) и до 71, 58 и 52% (катализаторы **1–3** соответственно).

При добавлении новой порции реагентов (fresh-start) после окончания реакции при 60°C удалось успешно провести несколько циклов карбоксилирования *para*-метоксифенилацетилену **6a** без значительной потери активности катализаторов (схема 6, рис. 5), причем наилучшие результаты продемонстрировал Cu-МОКП **1**.

Литературные данные по карбоксилированию фенилацетилену [9, 35, 41] представлены в таблице 2. Как видно из таблицы, в найденных условиях каталитические системы HKUST-1 и Cu/Al₂O₃

Схема 4.

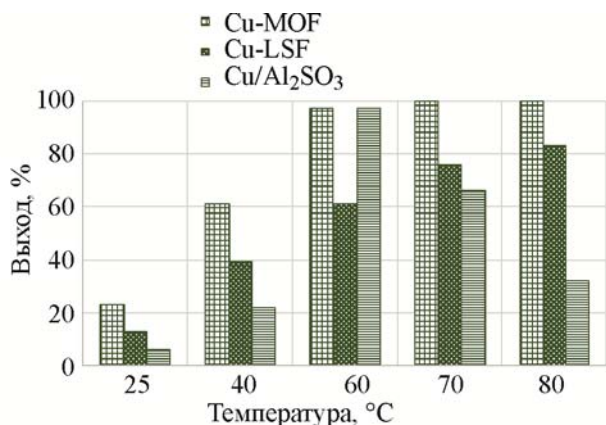


Рис. 4. Влияние температуры на карбоксилирование алкинов в присутствии медь-содержащих гетерогенных катализаторов.

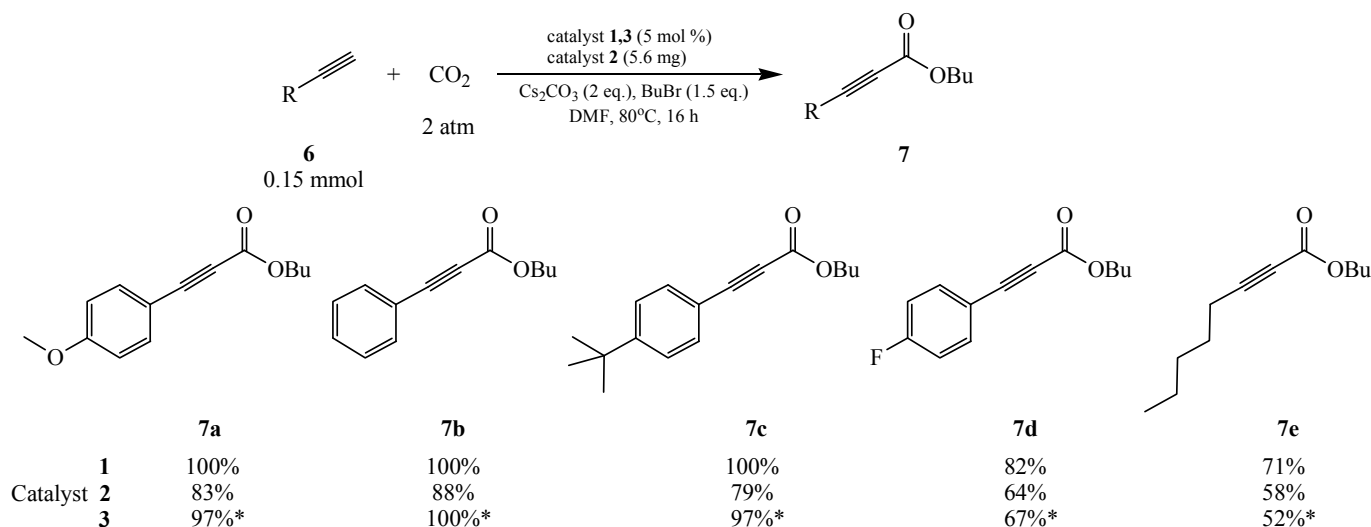
показывают активность, сопоставимую или превосходящую другие гетерогенные каталитические системы на основе меди и серебра.

Как можно заметить из диаграмм на рис. 2 и 4, в обеих реакциях наблюдаются сходные температурные эффекты для медных катализаторов. Пористые катализаторы **1** и **2** показывали увеличивающуюся с ростом температуры активность. Однако при использовании катализатора **3** на основе медных наночастиц на алюминоксиде с повышением температуры (> 60–75°C) снижается выход продукта, за счет более слабой адсорбции CO₂ при высоких температурах, причем в случае карбоксилирования алкинов падение активности происходит быстрее за счет вклада процесса декарбок-

силирования. Количество катализатора в карбоксилировании алкинов превышало его количество в циклоприсоединении CO₂ к оксиранам (2 и 5 мол % соответственно). Также различным оказывается влияние природы заместителей в оксиранах и алкинах. Так, монозамещенные алкильные эпоксины реагируют несколько лучше арильных и значительно лучше дизамещенных. В случае алкинов, наоборот, алкильные производные значительно уступают арильным, особенно, донорным. Следует отметить, что цеолитный катализатор **2** в карбоксилировании алкинов значительно уступает по активности Cu-МОКП (в карбоксилировании эпоксидов их эффективности близки), что, вероятно, обусловлено преобладанием в Cu²⁺ в CuCa-LSF, тогда как в каталитических системах HKUST-1 и Cu/Al₂O₃ присутствует заметное количество одновалентной меди Cu⁺ [30, 44], преимущественно катализирующей данный процесс.

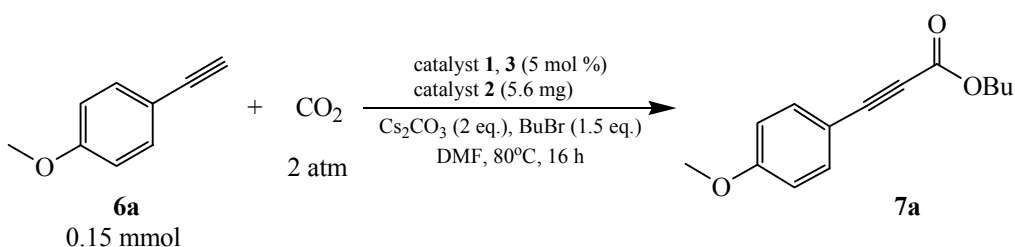
Таким образом, медь-содержащие гетерогенные катализаторы эффективны в карбоксилировании алкинов и эпоксидов. При этом медь-содержащий катализатор на основе пористого МОКП стабильно проявляет высокую активность в обеих реакциях, тогда как система на основе низкосиликатного фожазита более приемлема лишь для реакции с эпоксидами. Однако в карбоксилировании алкинов достойную конкуренцию МОКП составляет более дешевый катализатор на основе медных частиц на алюминоксидной подложке, который и при более низкой температуре демонстрирует сопоставимые результаты.

Схема 5.



* 60°C

Схема 6.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления МОКП НКУСТ-1.

Синтез образца сравнения **1** проводили по литературной методике [45]. 1,3,5-Бензолтрикарбоновую кислоту (5.0 г) растворяли в 250 мл смеси этанол–ДМФА (объемное отношение 1:1) при перемешивании на магнитной мешалке. Нитрат меди тригидрат (10.387 г) растворяли в 85 мл деионизированной воды при перемешивании на магнитной мешалке (10 мин, 25°C). К раствору бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты в смеси растворителей (этанол–ДМФА) добавляли раствор неорганической соли в деионизированной воде. Реакционную смесь перемешивали при нагревании (65°C) в течение 24 ч. Образовавшиеся кристаллы НКУСТ-1 голубого цвета выделяли путем центрифугирования на лабораторной центрифуге и промывали ДМФА и хлористым метиленом (CH₂Cl₂) (3×12 мл) для удаления ДМФА из пор металлоорганической каркасной структуры. Затем кристаллический продукт светло-бирюзового цвета сушили при нагревании (180°C, 4 ч) и активировали путем термовакуумной обработки в течение 16 ч (~10⁻² Торр) при постепенном подъеме температуры (25–150°C). При этом образец приобретал темно-фиолетовое окрашивание.

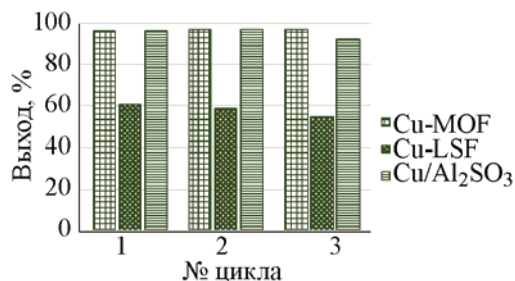


Рис. 5. Fresh-start карбоксилирования окиси стирола **6a** в присутствии медных гетерогенных катализаторов **1–3**.

Общая методика карбоксилирования эпоксидов. В стеклянный реактор низкого давления RLP15ML (15 мл), снабженный системой подачи газа, манометром и магнитной мешалкой поместили эпоксид (0.2 ммоль), катализатор (0.004 ммоль или 3.0 мг в случае CuCa-LSF) и сокатализатор (0.003 ммоль). Реактор был трехкратно заполнен CO₂, а затем давление газа установлено 2 атм. Реакционная смесь перемешивалась при 80°C в течение 15 ч. После этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, центрифугировали и очищали при помощи колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир). Выделенный продукт высушивали под вакуумом. Спектральные характеристики полученных

Таблица 2. Сравнение литературных данных по карбоксилированию фенилацетилена в присутствии гетерогенных структурных каталитических системами на основе меди и серебра.

M	Катализатор, мол %	<i>P</i> (CO ₂), атм	<i>T</i> , °C	Время, ч	Выход, %	Ссылка
Cu	P(NHC) _{0.5} (NHC-Cu) _{0.5}	1	25	16–24	95	[35]
Cu	P(NHC) _{0.5} (NHC-Cu) _{0.5}	1	25	24	90	[35]
Ag	AgNPs MIL-101 zeolite-type MOF, 2.7	1	50	15	99	[41]
Ag	Poly-NHC	1	25		98	[9]
Cu	HKUST-1, 5	2	60/80	16	97/100	Данная работа
Cu	CuCa-LSF	2	80	16	88	Данная работа
Cu	Cu/Al ₂ O ₃ , 5	2	60/80	16	97/100	Данная работа

продуктов соответствовали литературным данным [29, 46].

Общая методика карбоксилирования алкинов. В стеклянный реактор низкого давления RLP25ML (25 мл), снабженный системой подачи газа, манометром и магнитной мешалкой поместили алкин (0.15 ммоль), Cs_2CO_3 (0.30 ммоль), медный катализатор (0.0075 ммоль или 5.6 мг в случае CuCa-LSF), *n*-BuBr (0.225 ммоль) и ДМФА (2 мл). Реактор был трехкратно заполнен CO_2 , а затем давление газа установлено 2 атм. Реакционная смесь перемешивалась при 80°C (или 60°C в случае Cu/ Al_2O_3) в течение 16 ч. После этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли ДМФА и центрифугировали. Центрифугат концентрировали при пониженном давлении и анализировали методом ГЖХ или ЯМР ^1H в $\text{DMSO}-d_6$ или CDCl_3 в качестве растворителя либо очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 20:1). Выделенный продукт высушивали в вакууме. Спектральные характеристики полученных продуктов соответствовали литературным данным [30, 34].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант № 18-29-04030).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aresta M. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. Ed. M. Aresta. Weinheim, Germany: Wiley-VCH. **2010**, 1, 12. doi 10.1002/9783527629916.ch1
2. Liu Q., Wu L., Jackstell R., Beller M. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 5933. doi 10.1038/ncomms6933
3. Tsuji Y., Fujihara T. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9956. doi 10.1039/C2CC33848C
4. Martín C., Fiorani G., Kleij A.W. *ACS Catal.* **2015**, 5, 1353. doi 10.1021/cs5018997
5. Sonnati M.O., Amigoni S., Taffin de Givenchy E.P., Darmanin T., Choulet O., Guittard F. *Green Chem.* **2013**, 15, 283. doi 10.1039/C2GC36525A
6. Schäffner B., Schäffner F., Verevkin S.P., Börner A. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4554. doi 10.1021/cr900393d
7. Li Q., Chen J., Fan L., Kong X., Lu Y. *Green Energy Environ.* **2016**, 1, 18. doi 10.1016/j.gee.2016.04.006
8. Manjolinho F., Arndt M., Gooßen K., Gooßen L.J. *ACS Catal.* **2012**, 2, 2014. doi 10.1021/cs300448v
9. Yu D., Tan M.X., Zhang Y. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 969. doi 10.1002/adsc.201100934
10. Li S., Sun J., Zhang Z., Xie R., Fang X., Zhou M. *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 10577. doi 10.1039/C6DT01746K
11. Yuan Y., Chen C., Zeng C., Mousavi B., Chaemchuen S., Verpoort F. *ChemCatChem.* **2017**, 9, 882. doi 10.1002/cctc.201601379
12. Correa A., Martin R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6201. doi 10.1002/anie.200900667
13. Federsel C., Jackstell R., Beller M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6254. doi 10.1002/anie.201000533
14. Beyzavi M.H., Stephenson C.J., Liu Y., Karagiari O., Hupp J.T., Farha O.K. *Front. Energ. Res.* **2015**, 2, 63. doi 10.3389/fenrg.2014.00063
15. Corma A., García H., Llabrés i Xamena F.X. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4606. doi 10.1021/cr9003924
16. Xu W., Thapa K.B., Ju Q., Fang Z., Huang W. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 199. doi 10.1016/j.ccr.2017.10.014
17. Yang D., Gates B.C. *ACS Catal.* **2019**, 9, 1779. doi 10.1021/acscatal.8b04515
18. Trickett C.A., Helal A., Al-Maythalyon B.A., Yamani Z.H., Cordova K.E., Yaghi O.M. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2, 17045. doi 10.1038/natrevmats.2017.45
19. Li Y., Zhang X., Xu P., Jiang Z., Sun J. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6, 317. doi 10.1039/C8QI01150H
20. Yang Q., Yang C.C., Lin C.H., Jiang H.L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 3511. doi 10.1002/anie.201813494
21. Chen D., Luo R., Li M., Wen M., Li Y., Chen C., Zhang N. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 10930. doi 10.1039/C7CC06522A
22. Nguyen P.T.K., Nguyen H.T.D., Nguyen H.N., Trickett C.A., Ton Q.T. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, 10, 733. doi 10.1021/acsaami.7b16163
23. Cheng S., Wu Y., Jin J., Liu J., Wu D., Yang G., Wang Y.-Y. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 7612. doi 10.1039/C9DT01249D
24. Zalomaeva O.V., Maksimchuk N.V., Chibiryaev A.M., Kovalenko K.A., Fedin V.P., Balzhinimaev B.S. *J. Energy Chem.* **2013**, 22, 130. doi 10.1016/S2095-4956(13)60017-0
25. Beyzavi M.H., Klet R.C., Tussupbayev S., Borycz J., Vermeulen N.A., Cramer C.J., Stoddart J.F., Hupp J.T., Farha O.K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15861. doi 10.1021/ja508626n
26. Sharma V., De D., Saha R., Das R., Chattaraj P.K., Bharadwaj P.K. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 13371. doi 10.1039/C7CC08315G

27. Liang L., Liu C., Jiang F., Chen Q., Zhang L., Xue H., Jiang H.-L., Qian J., Yuan D., Hong M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1233. doi 10.1038/s41467-017-01166-3
28. Srivastava R., Srinivas D., Ratnasamy P. *Catal. Lett.* **2003**, *89*, 81. doi 10.1023/A:1024723627087
29. Bondarenko G.N., Dvurechenskaya E.G., Ganina O.G., Alonso F., Beletskaya I.P. *Appl. Catal. B. Environ.* **2019**, *254*, 380. doi 10.1016/j.apcatb.2019.04.024
30. Bondarenko G.N., Dvurechenskaya E.G., Magommedov E.Sh., Beletskaya I.P. *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 2570. doi 10.1007/s10562-017-2127-0
31. Tkachenko O.P., Greish A.A., Kucherov A.V., Weston K.C., Tsybulevski A.M., Kustov L.M. *Appl. Catal. B-Environ.* **2015**, *179*, 521. doi 10.1016/j.apcatb.2015.04.029
32. Macias E.E., Ratnasamy P., Carreon M.A. *Catal. Today.* **2012**, *198*, 215. doi 10.1016/j.cattod.2012.03.034
33. Goßen L.J., Rodríguez N., Manjolinho F., Lange P.P. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2913. doi 10.1002/adsc.201000564
34. Inamoto K., Asano N., Kobayashi K., Yonemoto M., Kondo Y. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1514. doi 10.1039/C2OB06884B
35. Yu D., Zhang Y. *PNAS.* **2010**, *107*, 20184. doi 10.1073/pnas.1010962107
36. Yu B., Diao Z.-F., Guo C.-X., Zhong C.-L., He L.-N., Zhao Y.-N., Song Q.-W., Liu A.-H., Wang J.-Q. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2401. doi 10.1039/C3GC40896E
37. Zhang X., Zhang W.-Z., Ren X., Zhang L.-L., Lu X.-B. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2402. doi 10.1021/ol200638z
38. Zhang X., Zhang W.-Z., Shi L.-L., Zhu C., Jiang J.-L., Lu X.-B. *Tetrahedron.* **2012**, *68*, 9085. doi 10.1016/j.tet.2012.08.053
39. Arndt M., Risto E., Krause T., Goßen L.J. *ChemCatChem.* **2012**, *4*, 484. doi 10.1002/cctc.201200047
40. Yu B., Li W., He L.-N. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3940. doi 10.1021/acscatal.5b00764
41. Liu X.-H., Ma J.-G., Niu Z., Yang G.-M., Cheng P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 988. doi 10.1002/anie.201409103
42. Molla R.A., Ghosh K., Banerjee B., Iqbal M.A., Kundu S.K., Islam S.M., Bhaumik A. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *477*, 220. doi 10.1016/j.jcis.2016.05.037
43. Gong Y., Yuan Y., Chen C., Zhang P., Wang J., Zhuikyov S., Chaemchuen S., Verpoort F. *J. Catal.* **2019**, *371*, 106. doi 10.1016/j.jcat.2019.01.036
44. Todaro M., Buscarino G., Sciortino L., Alessi A., Messina F., Taddei M., Ranocchiaro M., Cannas M., Gelardi F.M. *J. Phys. Chem. C.* **2016**, *120*, 12879. doi 10.1021/acs.jpcc.6b03237
45. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304. doi 10.1021/ja056639q
46. Steinbauer J., Spannenberg A., Werner T. *Green Chem.* **2017**, *19*, 3769. doi 10.1039/C7GC01114H

Cu-MOF as a Catalyst for the Carboxylation of Alkynes and Epoxides

O. G. Ganina^{a, *}, G. N. Bondarenko^a, V. I. Isaeva^b, L. M. Kustov^{a, b}, and I. P. Beletskaya^{a, **}

^a Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991, Russia, Moscow, Leninskie gory 1, str. 3
e-mail: *gognn@rambler.ru; **beletska@org.chem.msu.ru

^b Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, 119991, Russia, Moscow, Leninskiy pr. 47

Received July 19, 2019; revised October 24, 2019; accepted October 24, 2019

Catalytic activity of heterogeneous copper-containing catalysts as metal-organic framework (MOF), zeolites and nanoparticles supported by alumina was investigated in this work in carboxylation of oxiranes and terminal alkynes. The influence of temperature on these processes was studied.

Keywords: metal-organic framework, catalysis, copper, carboxylation, alkynes, epoxides