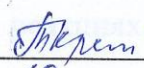


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ
Заведующий кафедрой
Д.х.н., профессор
 Т.А.Кремлева
18 июня 2019г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)
**ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА В ДВУХФАЗНОЙ
ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ**
Направление подготовки 04.04.01 «Химия»
Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
Студенка 2 курса
очной формы обучения



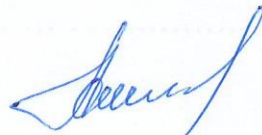
Таалайбекова
Нуриза
Таалайбековна

Научный руководитель
к.х.н.
доцент



Метелева
Галина
Петровна

Рецензент
к.х.н.
доцент кафедры общей и
специальной химии
ТИУ



Агейкина
Оксана
Владимировна

г. Тюмень, 2019

Содержание

Введение.....	3
Глава I. Литературный обзор.....	5
1.1. Межфазный катализ в органическом синтезе.....	5
1.2. Прямой межфазный катализ	
Модель каталитического цикла Старкса.....	6
1.3. Межфазный катализ с участием поверхности раздела фаз.....	8
1.4. Эпоксидирование олефинов пероксидом водорода.....	9
1.5. Структура и физико-химические свойства ипероксокомплексов.....	9
1.6. Пероксокомплексы вольфрама в реакциях эпоксидирования органических соединений.....	16
Глава II. Экспериментальная часть. Объекты и методы исследования.....	26
2.1. Реагенты и их подготовка к синтезу.....	26
2.2. Методика каталитического эпоксидирования	
непредельных соединений.....	27
2.3. Синтезы продуктов и	
побочных продуктов эпоксидирования алкенов.....	28
2.4. Изучение влияния pH на выход эпоксициклогексана.....	30
2.5. Анализ продуктов реакции.....	31
Глава III. Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	34
3.1. Образование фосфатооксопероксовольфрамовых	
гетерополисоединений в двухфазной системе.....	35
3.2. Каталитическая активность оксопероксогетерополисоединений W(VI)	
в реакциях эпоксидирования.....	37
Выводы.....	53
Список литературы.....	54

ВВЕДЕНИЕ

Металлокомплексный катализ в межфазном катализе (МФК) является одними из важнейших методов органического синтеза. Развитие металлокомплексного катализа позволяет создавать новые практически важные каталитические процессы, протекающие с высокой селективностью по основному продукту, высоким выходом, малым загрязнением окружающей среды и низкими энергозатратами. Кроме того, в отличие от других катализаторов за последние годы большой интерес вызывают такие катализаторы, как полиоксометаллаты и полипероксометаллаты. Они применяются в качестве катализаторов всякого рода окислительных процессов, в присутствии пероксида водорода. Эпоксидирование ненасыщенных соединений в условиях МФК является одной из областей, где используется этот окислитель.

Значительный интерес для селективного органического синтеза вызывает эпоксидирование циклогексена (C_6H_{10}) окислением H_2O_2 в полярной системах с применением метода МФК. Высокая селективность создания эпоксидных соединений обеспечивается при участии пероксогетерополисоединений W (VI) и P (V), образующихся *in situ*. Вследствие чего, реализуется нерадикальный процесс окисления. Кроме того, способность атомов W взаимодействовать с пероксидом водорода с образованием пероксокомплексов циклического строения и влияние атомов фосфора на промежуточные активные структуры, обеспечивают высокую каталитическую активность фосфорновольфрамовых гетерополисоединений.

Пероксид водорода имеет массу достоинств при применении его в качестве окислителя в органическом синтезе: он дешев, доступен, безопасен для окружающей среды и позволяет получать конечные продукты реакции без примесей [1]. При этом образуются эпоксидные соединения, которые обладают высокой реакционной способностью и применяется как

промежуточные вещества для синтеза эпоксидных смол, пластификаторов, биологически активные вещества и др.

Ранее в ТюмГУ был проведен ряд исследований по изучению реакций эпоксидирования ненасыщенных соединений. Изучались возможности эпоксидирования олефинов и влияние различных факторов на эффективность эпоксидирования циклогексена в условиях МФК. Несмотря на это, разработка высокоэффективных каталитических систем требует дополнительных экспериментальных исследований.

Целью диссертационной работы является изучение процесса эпоксидирования циклогексена в водно-органических системах в присутствии фосфатооксопероксвольфрамовых соединений; изучение вопросов, связанных с условиями образования наиболее активного пероксогетерополианионов в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$; определение оптимального значения pH водной фазы, для образования оксопероксокомплексов различного состава.

Глава I

Глава изъята автором

Глава II

Глава изъята автором

Глава III

Глава изъята автором

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование реакции эпоксициклирования циклогексена пероксидом водорода в двухфазной водно-органической системе, содержащей Na_2WO_4 , H_3PO_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, в качестве органического растворителя и цетилпиридиний бромид (ЦПБ) – в качестве межфазного переносчика

2. Изучено влияние pH водной фазы на состав оксопероксополисоединений и показано, что состав комплекса фосфорно-вольфрамового пероксокомплекса определяется величиной pH водной фазы, в которой формируется каталитический активный комплекс.

3. Определено оптимальное значение pH водной фазы, для образования оксопероксокомплексов различного состава. Для PW_4 оно составляет 2.05, для PW_3 – 3,68, для PW_2 - 3.51, PW – 7,95.

4. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладает комплекс состава PW_4 , что обусловлено наибольшим количеством пероксогрупп в его составе.

5. Показано, что при оптимальном значении pH водной фазы для комплекса любого состава наблюдается максимальный выход эпоксициклогексана, максимальное количество «активного кислорода» в водной фазе после реакции и минимальное количество непродуктивно разложившегося пероксида водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белецкая И.П. Металлоорганическая химия. Часть 3. Металлокомплексный катализ - выдающееся достижение металлоорганической химии // Соросовский Образовательный Журнал. – 2000. – Т. 6. – № 2. – С. 83-1765.
2. Starks C. M. Phase-Transfer Catalysis. I. Heterogeneous Reaction Involving Anion Transfer by Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts. // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – V. 93. – № 1. – P. 195-199.
3. Берлина О.В. Эпоксидирование непредельных соединений пероксидом водорода в присутствии оксопероксогетерополисоединений переходных металлов (W, Mo, V) и неметаллов (P, As, Si) в условиях межфазного катализа: Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук 02.00.13 – Тюмень, 2007. – 135с.
4. Юфит С. С. Теоретические основы и механизмы межфазного катализа. // ЖВХО им. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – Вып.2. – С. 134-143.
5. Демлов Э. Межфазный катализ / Э. Демлов, З. Демлов – М.: Мир, 1987. – 485 с.
6. Вебер В. Межфазный катализ в органическом синтезе / В. Вебер, Г. Гокель. – М.: Мир, 1980. – 327 с.
7. Старкс Ч.М. Межфазный катализ: химия, катализаторы и применение. Пер. с англ. – М.: Химия, 1991. – 157 с.
8. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. – М.: Мир, 1997. – 485 с.
9. Лясек В. Некоторые замечания о механизме МФК / В. Лясек, М. Макоша // ЖВХО им. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – Вып. 2. – С. 144
10. Daniel S. Organic peroxides. – New York: Wiley-interscience. – V. I. – 1970. – P. 299-337.
11. Daniel S. Organic peroxides. – New York: Wiley-interscience. – V. II. – 1971. – P. 113-140.

12. Метелица Д.И. Механизмы реакций прямого эпоксирирования олефинов в жидкой фазе // Успехи химии. – 1972. – Т. ХLI. – № 10. – С. 1737-1765.
13. Колхаун Х.М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов: пер. с англ. / Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
14. Nardello V. Olefin oxidation by the system H_2O_2/Mo_4^{2-} : competition between epoxidation and peroxidation / V.Nardello, S. Bouttemy, J.M. Aubry // J. Mol. Catal. A. – 1997. – Vol. 117. – P. 439-447.
15. Богданов Г.А. Каталитическое разложение H_2O_2 в растворе и промежуточные перекисные продукты // В сб.: Неорганические перекисные соединения. – М.: Наука, 1975. – С. 17-27.
16. Ogata Y. Kinetics of the oxidation of dimethylsulfoxide with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by sodium tungstate / Y.Ogata, K. Tanaka // Canad. J. Chem. – 1981. – Vol. 59. – No. 4. – P. 718-722.
17. Богданов Г. А. Физико-химические исследования пероксовольфраматов¹-элементов / Г. А. Богданов, Н.А. Коротченко, Л. И. Козлова // Журнал физической химии. – 1977. – Т. 51. – № 8. – С. 1881-1893.
18. Bailey A.J. Heteropolyperoxo-and Isopolyperoxo-tungstates and -molybdates as Catalysts for the Oxidation of Tertiary Amines, Alkenes and Alcohols / A.J. Bailey, W.P. Griffith, B.C. Parkin // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1995. – P. 1833-1837
19. Kozhevnikov I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions / I. V. Kozhevnikov // Chemical Reviews. – 1998. – Т. 98. – №. 1. – С. 171-198.]
20. Mizuno N. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates / N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata // Coordination chemistry reviews. – 2005. – Т. 249. – №. 17. – С. 1944-1956.
21. Gelbard G. Epoxidation of alkenes with tungsten catalysts immobilised on organophosphorylmacroligands / G. Gelbard // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry. – 2000. – Т. 3. – №. 10. – С. 757-764.

22. Amini M. Monomeric and dimeric oxido–peroxido tungsten (VI) complexes in catalytic and stoichiometric epoxidation / M. Amini, M. M. Haghdoost, M. Bagherzadeh // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2014. – Т. 268. – С. 83-100.
23. Бердникова П.В. Синтез и свойства пероксополиоксометаллатов–катализаторов окисления органических соединений/ П.В. Бердникова, З.П. Пай, Г.Н. Кустова, А.Г. Толстикова // *Тезисы докладов*, 2004. – С. 164-166
24. Ballistreri F.P. Reactivity of peroxopolyoxocomplexes. Oxidation of thioethers, alkenes, and sulfoxides by tetrahexylammonium tetrakis(diperoxomolybdo)phosphate / F.P. Ballistreri, A. Bazzo, G.A. Tomaselli, R.M. Toscano // *J. Org. Chem.* – 1992. – No. 57. – P. 7074-7077.
25. Salles L. ³¹P and – ¹⁸³W NMR spectroscopic evidence for novel peroxy species in the “H₃[PW₁₂O₄₀]·yH₂O/H₂O₂” system. Synthesis and X-ray of tetrabutylammonium (μ-hydrogen phosphate)bis(μ-Peroxo)bis(oxoperoxotungstate)(2-): A catalyst of olefin epoxidation in a biphasic medium / L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Rober, C. Doremieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.M. Bregeault // *Inorg. Chem.* – 1994. – Vol. 33. – P. 871-878.
26. Hu C.-J. Synthesis, spectroscopic characterization and X-ray crystal structure of vanadylpolymolybdophosphates with monocapped Keggin polyanion [PMo₅V₇O₄₀(VO)]⁷⁻ / C.-J. Hu, C.-Y. Duan, Y.-J. Liu, C.-S. Lu, X.-M. Ren, Q.-J. Meng // *Polyhedron*. – 2001. – Vol. 20. – No. 17. – P. 2117-2121.
27. Himeno S. Preparation and voltammetric characterization of Keggin-type tungstovanadate [VW₁₂O₄₀]³⁻ and [V(VW₁₁)O₄₀]⁴⁻ complexes / S. Himeno, M. Takamoto, A. Higuchi, M. Maekawa // *Inorg. Chim. Acta*. – 2003. – Vol. 348. – P. 57- 62.
28. Venturello C. A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium

- tetra(diperoxotungsto)phosphate(3-) / C. Venturello, R. D'Aloisio, J.C.R. Bart, M. Ricci // *J. Mol. Catal.* – 1985. – Vol. 32. – P. 107-110
29. Salles L., Aubry C., Thouvenot R., Rober F., Doremieux-Morin C., Chottard G., Ledon H., Jeannin Y., Bregeault J.M. ^{31}P and ^{-183}W NMR spectroscopic evidence for novel peroxy species in the “ $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\gamma\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ ” system. Synthesis and X-ray of tetrabutylammonium (μ -hydrogen phosphate)bis(μ - Peroxo)bis(oxoperoxotungstate)(2-): A catalyst of olefin epoxidation in a biphasic medium. // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33. – P. 871-878.
30. Вольдман Г.М., Чуваев В.Ф., Соловьев А.С. Исследование пероксвольфрамофосфатов / Г.М. Вольдман, В.Ф. Чуваев, А.С. Соловьев // *Журнал неорганической химии.* – 1984. – Т. 29. – С. 2166-2167
31. Luan G. A new α -Keggin type polyoxometalate coordinated to four silver complex moieties: $\{\text{PW}_2\text{V}_3\text{O}_{40}[\text{Ag}(2,2\text{-bipy})]_2[\text{Ag}_2(2,2'\text{-bipy})_3]_2\}$ / G. Luan, Y. Li, S. Wang, E. Wang, Z. Han, C. Hu, N. Hu, H. Jia // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2003. – P. 233-235.
32. Савелова В.А. Синергизм и антагонизм в межфазном катализе / В.А. Савелова, Л.Н. Вахитова // *Изв. Акад. наук.* – 1995. – № 11. – С.2108-2114.
33. Антоновский В.П., Бузланова М.Н. Аналитическая химия органических пероксидных соединений / В.П. Антоновский, М.Н. Бузланова. – М.: Химия, 1978. – 140
34. Bortolini O. Metal catalysis in oxidation by peroxides. Part – 18. On the mechanism of the electrophilic olefin epoxidation by molybdenum(VI) – Peroxocomplex / O. Bortolini, F. Furia, G. Modena // *J. Mol. Catal.* – 1983. – Vol. 19. – P. 331-343.
35. Bortolini O. Asymmetric epoxidation by Mo(VI)– Peroxocomplexes: mechanistic analysis / O. Bortolini, F.D. Furia, G. Modena, A. Schionato // *J. Mol. Catal.* – 1986. – Vol. 35. – P. 47-53.

36. DiValentin C. Olefin epoxidation by peroxocomplexes of Cr, Mo and W. A comparative density functional study / C. DiValentin, P. Gisdakis, I.V. Yudanov, N. Rosch // *J. Org. Chem.* – 2000. – Vol. 65. – P. 2996-3004.
37. Fantucci P. Ab initio MO-LCAO investigation of the structure and reactivity towards alkenes of model tungsten(VI) peroxocomplexes derived from the tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) complex, $\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$ / P. Fantucci, S. Lolli, C. Venturello // *J.Catal.* – 1997. – Vol. 169. – P. 228-239.
38. Venturello C. A new, effective catalytic system for epoxidation of olefins by hydrogen peroxide under phase-transfer conditions / C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci // *J. Org. Chem.* – 1983. – Vol. 48. – No. 21. – P. 3831-3833
39. Кучер Р.В, Тимохин В.И., Шевчук И.П., Васютын Я.М. Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов / Р.В. Кучер, В.И. Тимохин, И.П. Шевчук, Я.М. Васютын – Киев: Наукова думка, 1986. – 210 с.
40. Sirovski F. Phase-transfer catalysis: kinetics and mechanism of dichlorocyclopropane formation in liquid/liquid and solid/liquid systems / F. Sirovski, M. Gorokhova, S. Ruban // *J. of Mol. Catalysis A: Chem.* – 2003. – Vol. 197. – P. 213-222
41. Peng J. Polyoxometalates with supporting phosphate ligand: synthesis and characterization of $\alpha-[SiW_{11}O_{39}M(H_2PO_4)]^n$ / J. Peng, H. Ma, Z. Han, B. Dong, W. Li, J. Lu, E. Wang // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2003. – P. 3850-3855.
42. Venturello C. Quaternary ammonium tetrakis (diperoxotungsto)-phosphates(3-) as a new class of catalysts for efficient alkene epoxidation with hydrogen peroxide / C. Venturello, R. D'Aloisio // *J. Org. Chem.* – 1988. – Vol. 53. – P. 1553-1557.
43. Neuman R., Khenkin A.M. Peroxometalate Catalyzed Oxidations with Hydrogen Peroxide in Biphasic Reaction Media: Reactions in Inverse Emulsions. // *J. Org. Chem.* – 1994. – № 59. – P. 7577-7579.

44. Venturello C., Gambaro M. A convenient catalytic method for the dihydroxylation of alkenes by hydrogen peroxide. // *Synthesis*. – 1989. P. 295-297.
45. Ishii Y., Yamawaki K., Ura T., Yamada H., Yoshida T., Ogawa M. Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropol acids combined with cetylpyridinium chloride: epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1,2-diols and olefins. // *J. Org. Chem.* – 1988. – V. 53. – P. 3587-3593.
46. Sakata Y., Ishii Y. A versatile transformation of vic-diols into α -hydroxy ketones with hydrogen peroxide catalyzed by peroxotungstophosphates. // *J. Org. Chem.* – 1991. – V. 56. – P. 6233-6235.
47. Ishii Y., Yoshida T., Yamawaki K., Ogawa M. Lactone synthesis by α -, ω -diols with hydrogen peroxide catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 53. – P. 5549-5552.
48. Довганюк Т. В., Беренцвейг В.В., Караханов Э.А., Борисенко А.А. Формирование каталитической системы и эпоксирирование олефинов пероксидом водорода в условиях межфазного катализа. // *Нефтехимия*. – 1990. – Т. 30. – № 5. – С. 602-608.
49. Беренцвейг В.В., Караханов Э.А., Сыщикова И.Г. Математическое моделирование кинетики эпоксирирования октена-1 пероксидом водорода в условиях межфазного катализа. // *Вестн. Моск. ун-та. – Сер. 2. Химия*. – 1988. – Т. 29. – № 5. – С. 98-101.
50. Sato K., Aoki M., Ogawa M., Hashimoto T., Noyori R. A practical method for epoxidation of terminal olefins with 30% hydrogen peroxide under halide-free conditions. // *J. Org. Chem.* – 1996. – V. 61. – P. 8310-8311.
51. Sato K., Aoki M., Ogawa M., Hashimoto T., Panyella D., Noyori R. A halide-free method for olefin epoxidation with 30% hydrogen peroxide. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1997. – V. 70. – P. 905-915.
52. Шостаковский С.М. Эффект синергизма при дихлорметилировании олефинов щелочным сольволизом хлороформа в условиях МФК / С.М.

- Шостаковский, В.Н. Молчанов, В.М. Шостаковский, Ю.З. Карасев, О.Н. Нефедов // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 32. – № 5. – С. 1122-1125.
53. Федоров А.В. Эпоксидирование алкенов пероксидом водорода в присутствии пероксогетерополисоединений вольфрама (VI) и фосфора (V) в условиях межфазного катализа: Дис. ... канд. хим. наук 02.00.03 – Тюмень, 2004. – 134с.
54. Schwendt P. Synthesis, Vibrational Spectra, and Single-Crystal X-ray Structure of the Phosphato-Bridged Dinuclear Peroxovanadate / P. Schwendt,* J. Tyrseleva, F. Pavelcik // Inorg. Chem. – 1995. – Vol. 34. – P. 1964-1966.
55. Bortolini O. Oxo-Peroxo Oxygen Exchange in Peroxovanadium(VI) and Peroxomolybdenum(VI) Compounds / O. Bortolini, F.D. Furia, G. Modena // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – Vol. 103. – P. 3924-3926.
56. Артемов А.В. Каталитический распад пероксидных соединений и их стабилизация / А.В. Артемов, Г.И. Елфимова // Катализ в промышленности. – 2003. – № 5. – С. 13-28