

УДК 544.47

## КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ГОМОГЕННЫЕ И МЕЖФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ

© 2023 г. З. П. Пай<sup>а</sup>, \*, В. Н. Пармон<sup>а</sup>, В. И. Бухтияров<sup>а</sup><sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: zpai@catalysis.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

В обзоре проведен сравнительный анализ перспективных гомогенных металлокомплексных катализаторов и представлены результаты исследований по синтезу и установлению структурных характеристик эффективных катализаторов окисления органических соединений пероксидом водорода —  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  ( $Q$  — четвертичный аммониевый катион) — с привлечением методов EXAFS, SAXS, ЯМР-, КР- и ИК-спектроскопии. Рассмотрены возможности применения в условиях межфазного катализа бифункциональных гомогенных пероксополиоксокомплексов металлов в сочетании с органическими катионами, имеющими кватернизированный азот, на примерах реакций окисления пероксидом водорода органических соединений различных классов с получением востребованных продуктов — алифатических и ароматических эпоксидов, моно- и дикарбоновых кислот, а также биологически активных соединений медицинского и агропромышленного назначения.

**Ключевые слова:** оксо- и пероксополиоксометаллаты, четвертичные аммониевые катионы, EXAFS, SAXS, ЯМР, КР и ИК-спектроскопия, гомогенный и межфазный катализ, жидкофазное окисление органических соединений, пероксид водорода

DOI: 10.31857/S0453881123040123, EDN: RRSHQV

### СОДЕРЖАНИЕ

#### Введение

1. Реакции окисления в двухфазных жидких системах в условиях межфазного катализа
2. Структура и свойства пероксополиоксо-вольфраматных комплексов в растворах

**Сокращения и обозначения:** EXAFS — рентгеновская абсорбционная спектроскопия тонкой структуры (Extended X-ray Absorption Fine Structure); МУРР, SAXS — малоугловое рентгеновское рассеяние (Small Angle X-ray Scattering); ЯМР-спектроскопия — спектроскопия ядерного магнитного резонанса; КР-спектроскопия — спектроскопия комбинационного рассеяния; ИК-спектроскопия — инфракрасная спектроскопия; ТОС — тонкий органический синтез; МФК — межфазный катализ; ГПК — гетерополикислота; ЧАС — четвертичная аммониевая соль; РРА — радиальное распределение атомов; DFT — теория функционала плотности (Density Functional Theory); ГХ-МС — газовая хромато-масс-спектрометрия; ФИДУК — *N*-(фосфнометил)-иминодиуксусная кислота; ТОН — число оборотов катализатора (Turnover number); ТОФ — частота оборотов катализатора (Turnover frequency); ХС — химический сдвиг; КССВ — константа спин-спинового взаимодействия; п. п. — полоса поглощения;  $E_a$  — энергия активации; ДМФА — диметилформамид; ДМСО — диметилсульфоксид; м. д. — миллионная доля; ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография.

3. Синтез, бифункциональный характер и каталитическая активность пероксополиоксометаллатных комплексов в реакциях окисления органических субстратов пероксидом водорода

4. Окислительная трансформация продуктов нефтехимии

4.1. Окисление циклоалкенов  
4.2. Окисление  $\alpha$ -алкенов до карбоновых кислот

4.3. Окисление спиртов  
4.4. Окисление  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных бициклических кетонов

4.5. Окисление третичных аминов  
5. Окислительная функционализация природных соединений

5.1. Окисление бетулина и его ацетата  
5.2. Окисление кумаринов  
5.3. Окисление альдегидов и кетонов  
5.4. Окисление ненасыщенных жирных кислот и их эфиров

Заключение

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из современных направлений при создании новых подходов к синтезу сложных органических соединений является разработка экологически сбалансированных химических процессов.

Классические методы органической химии, применяемые в тонком органическом синтезе (ТОС) для реакций окисления или восстановления углеводов, как правило, сводятся к осуществлению реакций стехиометрического окисления/восстановления с помощью таких окислителей, как  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOCl}_4$  и др., или восстановителей  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  и др. соответственно. В лучшем случае имеет место кислотно-основной катализ в присутствии бренстедовских ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или льюисовских ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) кислот. То есть в большинстве случаев используются соединения, неблагоприятные с точки зрения экологии. Это приводит, во-первых, к многостадийности процессов, а во-вторых, к образованию больших количеств отходов — сырьевой индекс (Е-фактор) существенно превышает 2, когда на 1 кг продукта образуется более 2 кг отходов. Уменьшение количества отходов при получении небольшого количества продукта в ТОС решается применением микроканальных систем, преимущества которых перед традиционным технологическим оборудованием в процессах органической химии широко освещаются в научной литературе и обзорах [1, 2].

При рассмотрении мало- и среднетоннажных производств ТОС (где Е-фактор находится в интервале 5–50) достойным внимания представляется дискуссия о перспективных направлениях развития органической химии [3, 4]. Авторы работы [3] подчеркивают, что наиболее интересные задачи будут поставлены в тех междисциплинарных областях, которые активно выходят в сферу практического применения. В продолжении дискуссии авторы [4] поднимают вопрос о возможности создания условий для развития современных высокотехнологичных малотоннажных химических производств получения органических соединений. Для прорыва в этом направлении наряду с чисто научными, технологическими и техническими проблемами органической химии необходимо решение ряда сопутствующих задач, одна из которых связана с сырьевым обеспечением производства продуктов ТОС. Наиболее очевидные пути обеспечения ТОС сырьем связаны с развитием современных высокотехнологичных малотоннажных химических производств глубокой переработки сырой нефти (в России она не

превышает 73%) и использованием возобновляемого сырья (масса древесной зелени в России оценивается в 3 млрд тонн, и только 30.4 млн тонн являются экономически доступными). При существующих технологиях до полезных продуктов перерабатывается только 30–50% биомассы в зависимости от региона страны.

Большинство процессов ТОС осуществляется в жидкой фазе, что продемонстрировано в ряде многочисленных обзоров, в том числе последних лет [5, 6], где проведен анализ современных тенденций развития методологии селективного органического синтеза с атомарной точностью. Экономии сырья, энергии, человеческих ресурсов позволяет обеспечить применение для этих целей катализаторов, и в первую очередь гомогенных на основе металлокомплексов, а именно полиоксометаллатов [7–15] и пероксополиоксометаллатов [16–28]. Один из недавних обзоров [15] посвящен рассмотрению гомогенных каталитических систем на основе полиоксометаллатов, а именно водных растворов  $\text{Mo-V-P}$ -гетерополиоксолигидридов (ГПК-х, где  $x$  — число атомов ванадия), впервые предложенных в Институте катализа СО РАН для осуществления окислительных реакций. Рассмотрены уникальные свойства и методы синтеза растворов ГПК-х, наиболее перспективные процессы, протекающие в их присутствии. Показаны возможности создания промышленных процессов, включая *one-pot* процессы на основе модифицированных (некеггиновских) растворов ГПК-х. Развитие исследований по использованию пероксополиоксометаллатных комплексов для окисления различных органических соединений пероксидом водорода в двухфазных жидких системах началось несколько позже, в 1980–90 гг., и интенсивно развивается по настоящее время [16, 17, 27, 28].

Известные преимущества гомогенных катализаторов — высокая селективность, проведение реакций в мягких условиях (при относительно невысоких температурах и давлениях), возможность применения одного катализатора для широкого спектра органических субстратов. В качестве основного недостатка гомогенных катализаторов для жидкофазных реакций называют трудности, связанные с отделением продукта от катализатора. Это не всегда справедливо, поскольку образующийся продукт может переходить в газообразную или твердую фазы, и тогда разделение продукта и катализатора не является проблемой.

Отметим, что для жидкофазных реакций замена гомогенного на гетерогенный металлокомплексный катализатор приводит к существенному снижению селективности процесса, обусловленного различными причинами, например,

гидродинамическими, когда затруднен доступ субстрата к поверхности катализатора. Кроме этого требуется учет диффузионных ограничений, стерических и геометрических факторов и т.п. [29]. Даже в случае использования наноструктурированных катализаторов возникают проблемы, связанные с их чувствительностью к изменениям в структуре субстрата, существенно влияющим на их активность и селективность. Таким образом, для каждого конкретного субстрата необходима разработка нового (индивидуального) катализатора, что экономически нецелесообразно.

Тем не менее, многих из вышеперечисленных проблем можно избежать, применяя метод межфазного катализа (МФК, phase transfer catalysis) и осуществляя реакции окисления в жидких двухфазных системах с использованием бифункциональных гомогенных металлокомплексных систем, обладающих каталитической активностью как в процессах окисления, так и межфазного переноса. К таким гомогенным системам относятся комплексы на основе пероксополиоксометаллатов, применяемые в сочетании с катализаторами межфазного переноса – четвертичными солями аммония. Они в условиях МФК позволяют осуществлять одностадийное окисление различных органических субстратов пероксидом водорода с получением востребованных импортозамещающих алифатических и ароматических эпоксидов, моно- и дикарбоновых кислот, а также биологически активных соединений медицинского и агропромышленного назначения.

В настоящем обзоре приведена информация о развитии исследований в данной области знаний, включающая основные результаты комплексных работ, проводимых в ИК СО РАН по синтезу и характеристике каталитических систем на основе пероксополиоксометаллатных комплексов в растворах, а также данные об их каталитической активности в реакциях окислительной трансформации и функционализации различных органических субстратов.

## 1. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ В ДВУХФАЗНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Для осуществления реакций окисления органических субстратов используются различные подходы и разработано множество методов. Один из таких подходов, сформировавшийся еще в середине прошлого века, связан с применением для этих целей катализаторов межфазного переноса в тех случаях, когда органический субстрат нерастворим в водной фазе, а окислитель нерастворим

(или плохо растворим) в органической фазе [30]. Один из первых наиболее показательных примеров использования межфазных катализаторов для окисления нерастворимых в воде субстратов описан в работе [31]. В качестве катализатора применяли четвертичную арсеновую соль – метилтрифениларсонийхлорид. При этом происходил обмен Cl-иона на анион перманганата ( $MnO_4^-$ ) водного раствора перманганата калия и перенос этого аниона в хлороформенный раствор субстрата, где непосредственно осуществляется реакция окисления. В дальнейшем было показано, что реакция окисления  $\alpha$ -алкенов – октена-1 и децена-1, проводимая с использованием водных растворов перманганата калия в присутствии каталитических количеств аммонийных солей галогенов, может протекать с образованием гептановой и нонановой кислот соответственно с высокими выходами (100–90%). Данный подход позволил развить базовые принципы межфазного катализа (МФК) в работах Ч. Старкса (С.М. Starks), М. Макоши (М. Makosza) и А. Брэндстрема (А. Brändström), которые долгое время основывались на модели Старкса [32, 33]. Каталитический цикл по Старксу для реакций, протекающих в двухфазной жидкой системе (органическая фаза/водная фаза), заключается в том, что катализатор межфазного переноса проходит через границу раздела фаз, выполняя челночные рейсы из одной фазы в другую и сохраняя способность к регенерации. В этой связи нельзя не согласиться с автором работы [34], указывающим на наиболее существенные недостатки и противоречия модели Старкса, которые инициировали появление новых вариантов механизма МФК. Автор [34] обращает внимание на то, что ониевые катионы в модели Старкса, совершая челночные рейсы и обеспечивая транспорт анионов через границу раздела фаз, вынуждены пересекать ее дважды, а это связано с большими энергетическими затратами. Отличие одного из альтернативных вариантов механизма МФК состоит в том, что катализатор не выходит из органической фазы, а обмен анионов происходит на границе раздела фаз. Применение этого метода МФК позволило заново открыть многие классические реакции с участием анионов, интенсифицировать и одновременно упростить самые разнообразные химические процессы.

Новый этап в развитии использования МФК в химическом синтезе связан с разработкой и созданием так называемых “зеленых” технологий, основанных на применении экологически благоприятных окислителей, что способствует достижению низких E-факторов процессов и, следова-

тельно, минимизации затрат на очистку и утилизацию образующихся отходов. Таким образом, при организации жидкофазных окислительных процессов органического синтеза на первое место выходит применение в качестве окислителя пероксида водорода. Он может окислять органические соединения с атомной эффективностью 47% и с образованием только одного побочного продукта  $H_2O$  [27, 35]. В связи с этим пероксид водорода сопоставим по эффективности с экологически чистым окислителем кислородом, поскольку, хотя молекула  $O_2$  и содержит два атома кислорода, на практике в большинстве процессов участвует один, а для активации второго атома требуются дополнительные реагенты и/или организация дополнительных стадий. Использование воздуха как самого дешевого источника кислорода зачастую связано с проведением реакций окисления под давлением, что влечет за собой удорожание применяемой аппаратуры. Пероксид водорода является недефицитным продуктом. Его мировое производство составляет около 2.4 млн тонн в год, и применяется он главным образом в качестве отбеливателя [27]. Кроме того, при необходимости его производство может быть организовано по месту потребления.

Оксометаллатные комплексы, преимущественно молибдена и вольфрама, успешно используются как катализаторы окисления различных органических субстратов водными растворами пероксида водорода в двухфазных системах (органическая/водная) достаточно давно. В 1959 г. Payne и Williams впервые предложили эпоксирирование  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот пероксидом водорода с применением вольфрамата натрия как каталитического предшественника [36]. С тех пор было разработано множество процессов окисления органических соединений с использованием в качестве окислителя 10–35% водных растворов  $H_2O_2$  в присутствии пероксокомплексов вольфрама, формирующихся *in situ* в системах:  $H_2O_2-H_3PO_4-Na_2WO_4$  (С. Venturello) [20–22, 37];  $H_3PW_{12}O_{40}-H_2O_2$  (Y. Ishii) [23–25, 38];  $H_2O_2-Na_2WO_4-NH_2CH_3PO_3H_2$  (R. Noyori, K. Sato) [27]. Авторами работ [20, 24, 27, 38] было высказано предположение, что при определенных условиях в реакционных смесях может образовываться достаточно стабильный в воде и органических растворителях анион  $[PW_4O_{24}]^{3-}$ , активный в реакциях эпоксирирования органических соединений в присутствии катализатора межфазного переноса Aliquat 336® – метилтриоктиламмоний хлорида. Для установления строения этого катализатора в 1985

г. была синтезирована соль тетракис-(дипероксополиоксовольфрам)фосфата тетрагексиламмония (выход по отношению к четвертичному основанию составлял 80%), из которой путем перекристаллизации (дихлорэтан/диэтиловый эфир при  $-25^\circ C$ ) получены монокристаллы комплекса  $[(Hex^n)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ , исследованные методом рентгеновской дифракции. Результатом работы стало определение кристаллографических параметров аниона: сингонии, группы симметрии, длины связей [21]. Несмотря на то что образец разлагался под действием рентгеновского излучения, данные рентгеновской дифракции с высокой вероятностью указывали на анион, строение которого приведено на схеме 1. Анион имеет  $C_2$ -симметрию и состоит из  $PO_4$ -тетраэдра, связанного через кислородные атомы с двумя пентагональными пирамидами  $W(O_2)_2O_3$ . Каждый атом вольфрама соединен с двумя пероксогруппами – одной не связанной ( $\eta^2$ ) и второй связанной ( $\eta^2, \eta^1$ ), которая расположена в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды [21, 27].

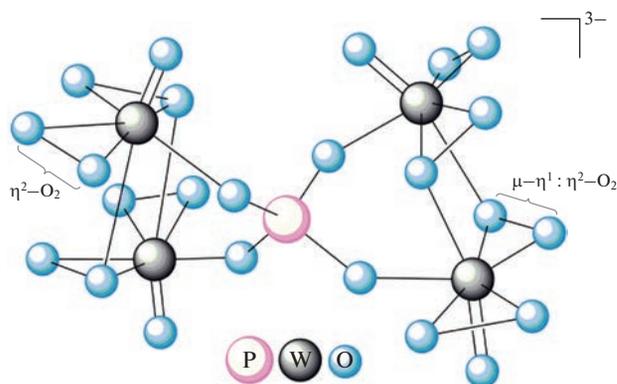
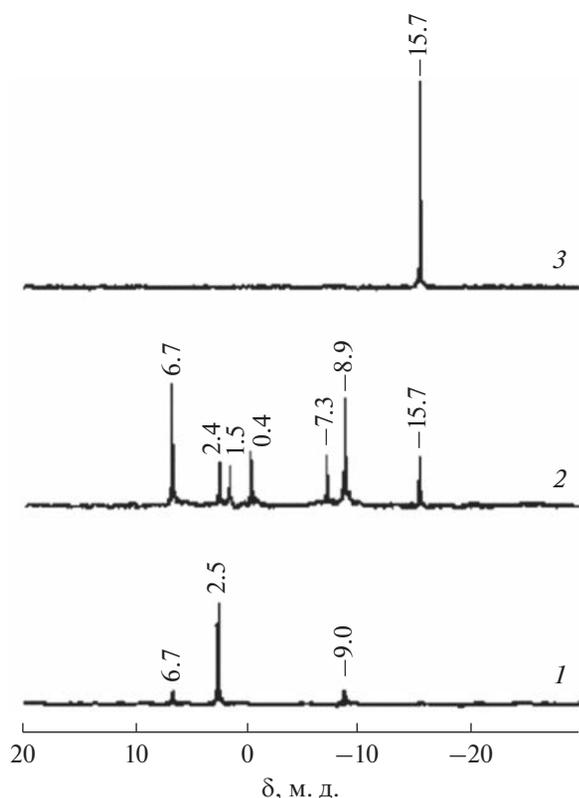


Схема 1. Структура аниона  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ , предложенная С. Venturello. Воспроизведено из работы [80] с разрешения Springer Nature.

С. Venturello отмечал [21], что катионные *n*-гексильные группы неупорядочены, и это, вместе с разложением кристаллов под воздействием рентгеновских лучей, уменьшает число наблюдаемых отражений и препятствует точной обработке. В той же работе указывалось, что полная структура рассматриваемого комплекса будет опубликована позже. К сожалению, дальнейших публикаций по дополнению структурных данных не последовало.

## 2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЕРОКСОПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

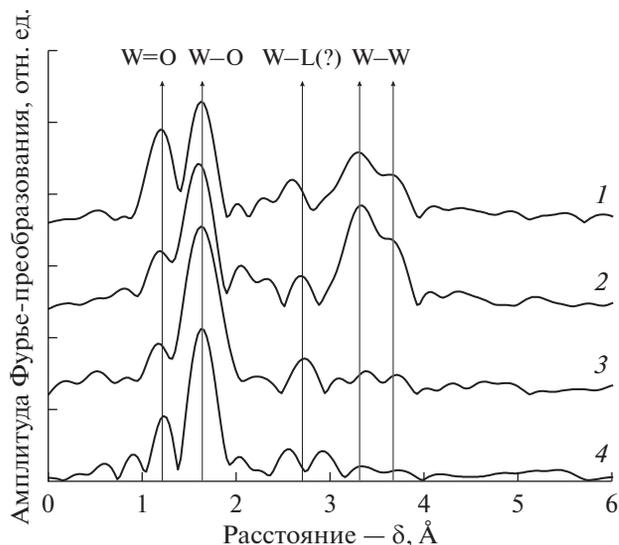
Особенностью синтеза катализаторов на основе комплексов вольфрама, протекающего при



**Рис. 1.** Спектры  $^{31}\text{P}$  ЯМР растворов, полученных экстракцией  $\text{CHCl}_3$  водных систем, содержащих  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} + \text{H}_2\text{O}_2 + [(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]\text{Cl}$ . Условия синтеза: соотношение  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  составляет 200 (1), 30 (2) и 2 (3).

взаимодействию любого набора указанных выше предшественников с избытком пероксида водорода *in situ*, является образование смеси комплексов вольфрама, среди которых каталитической активностью в реакциях окисления в большей степени обладает комплекс, содержащий анион структуры Venturello –  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  [24, 27, 39]. Тетраядерную структуру подобных комплексов можно также предполагать исходя из данных для пероксокомплекса молибдена, представляющего собой кристаллохимический аналог вольфрама. Структурные данные для комплексного аниона  $\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  опубликованы в [40].

В связи с вышесказанным целью последующих исследований, выполненных в ИК СО РАН, в первую очередь стала разработка и оптимизация условий синтеза пероксокомплексов вольфрама, позволяющих вместо смеси различных комплексов вольфрама ( $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ ,  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ,  $\{\text{HPO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$  и  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ), образующихся при взаимодействии предшественников с пероксидом водорода получать индивидуальные анионы, стабилизированные фосфором  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ , в



**Рис. 2.** Кривые PPA вокруг вольфрама (W) K-края для образцов: 1 –  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  в твердой фазе; 2 – 0.17 M водный раствор  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ; 3 – реакционная смесь (водный раствор  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  с добавлением 30% водного раствора пероксида водорода  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] = 200$ ); 4 – фильтрат после выделения комплексной соли  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ .

сочетании с  $\text{Q}^+$  – четвертичными аммониевыми катионами.

Исследования проводили с применением комплекса физико-химических методов, таких как EXAFS, ИК-, КР- и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопия, позволивших установить *причинно-следственную связь* между условиями синтеза и строением катализатора. В результате методика синтеза пероксокомплексов вольфрама, когда в качестве предшественника использовали полиоксометаллат, а именно фосфорновольфрамовую гетерополикислоту (ГПК) структуры Кеггина (Keggin) была оптимизирована в том, что касается условий и соотношений реагентов  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ГПК}]$  для получения в основном индивидуальных анионов  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ . На рис. 1 приведены  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектры продуктов синтеза катализатора с различным соотношением  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ГПК}]$ . Установлено, что при соотношении  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ГПК}] = 200$  в спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР регистрируется лишь один хорошо выделенный сигнал, при  $\delta = -2.5$  м. д., соответствующий вольфраму в анионе  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  [41]. Тем не менее, несмотря на значительные успехи, достигнутые различными группами исследователей при изучении строения выделенных пероксокомплексов вольфрама, вопрос о строении катализатора именно в растворе, в условиях реакции окисления, оставался без ответа.

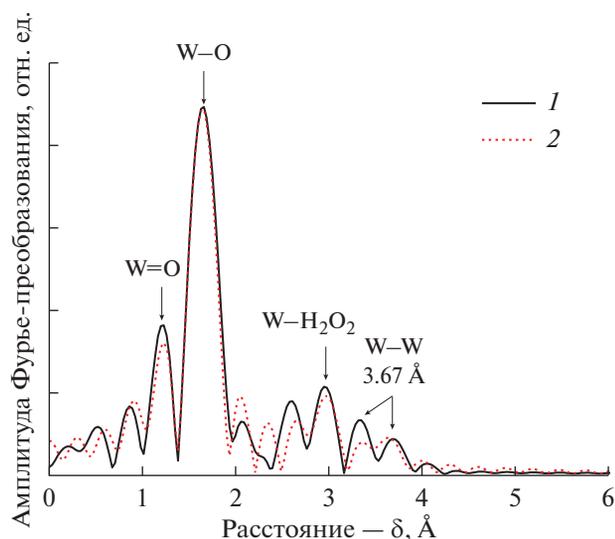


Рис. 3. Кривые РРА вокруг вольфрама для образца маточного раствора: 1 – экспериментальная кривая; 2 – расчетная кривая.

В связи с вышесказанным, в работе [42] впервые была сделана попытка применения метода EXAFS в совокупности с методами КР- и ИК-спектроскопии с целью выяснения состояния (локальной структуры) пероксокомплексов вольфрама в реакционных растворах. Установлены формы существования и структурные характеристики основных полиоксо- и пероксополиоксокомплексов вольфрама, образующихся при взаимодействии водных растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислоты и пероксида водорода.

Сопоставление кривых радиального распределения атомов (РРА) вокруг вольфрама в процессе приготовления индивидуального комплекса  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  (рис. 2) указывает на то, что при синтезе пероксокомплекса с использованием в качестве предшественника  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  происходят два основных типа изменений в структуре ГПК:

- уменьшается ядерность комплекса, который исходно является структурой  $\text{W}_{12}$ , при этом расстояние  $\text{W}-\text{W}$  практически не меняется, остается равным  $\sim 3.6 \text{ \AA}$ ;

- меняется симметрия кислородного окружения вольфрама.

Во всех случаях в окружении вольфрама имеется один кислород, соединенный с вольфрамом двойной связью. На рис. 2 максимум, соответствующий группе  $\text{W}=\text{O}$ , приходится на  $1.2-1.3 \text{ \AA}$ . Кроме того, отмечена группа  $\text{W}-\text{O}$  (с расстоянием  $1.64-1.74 \text{ \AA}$ ). Обе эти группы представлены на кривых РРА хорошо выраженными пиками. Од-

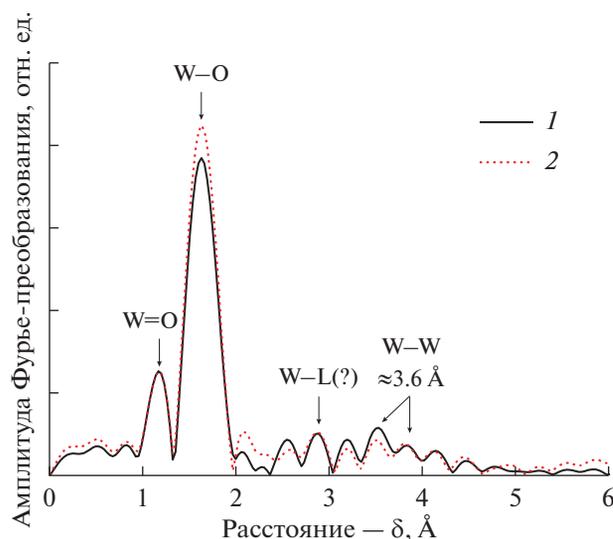


Рис. 4. Кривые РРА вокруг вольфрама в каталитическом комплексе  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ : 1 – в твердом виде; 2 – в виде раствора в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

нако максимумы в области  $1.9-2.0 \text{ \AA}$  сливаются в один пик в силу недостаточной разрешающей способности метода.

Было выявлено, что в растворе после удаления комплекса  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  остается двухъядерный анион  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . Из элементов, наблюдаемых методом EXAFS, в этом растворе присутствуют только вольфрам и кислород. Интерпретацию спектра проводили исходя из этого факта. Полученный в результате моделирования набор координационных сфер с межатомами расстояниями и координационными числами соответствует структуре двухъядерного аниона  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  (рис. 3). Это согласуется с данными более ранней нашей работы [41], где при синтезе комплекса  $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  из маточного раствора путем добавления избытка  $\text{KCl}$  была выделена соль, ИК-спектр которой характеризует комплексную соль  $\text{K}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  согласно [43, 44].

При изучении структуры выделенного комплекса  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  было установлено, что кривые РРА для твердого комплекса и его раствора в ацетонитриле (рис. 4) полностью совпадают. Это свидетельствует о сохранении структуры комплексного аниона в растворе. Кроме того, сравнение кривых радиального распределения атомов, полученных из спектров EXAFS свежеприготовленного и выдержанного в течение  $\sim 10$  ч растворов комплекса, позволяет сделать вывод, что заметного изменения кислородного

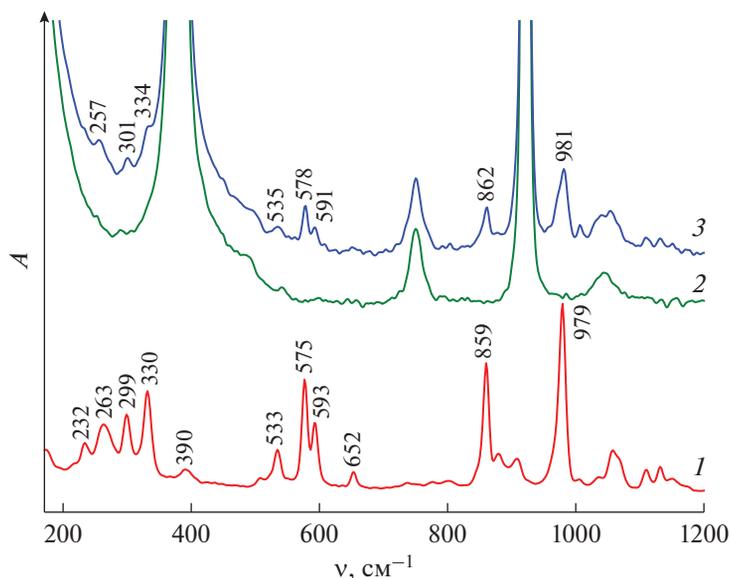


Рис. 5. КР-спектры твердого комплекса  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  (1),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2) и 0.1 М раствора комплекса  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  в ацетонитриле (3).

окружения вольфрама в течение этого времени не наблюдается.

В результате исследований по установлению структуры выделенного комплекса  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  исходя только из данных EXAFS можно утверждать, что основой данного комплекса являются двухъядерные группировки  $\{[\text{WO}(\text{O}_2)]_2(\eta^1, \eta^2\text{-O}_2)_2\}$ . Однако нельзя однозначно установить, что эти фрагменты координируются на атоме фосфора с образованием четырехъядерного аниона. Последнее было подтверждено благодаря привлечению метода КР-спектроскопии. Согласно работе [40] КР-спектры различных пероксокомплексов заметно отличаются. На рис. 5 показаны спектры выделенного комплекса  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  – в твердом виде и растворенного в ацетонитриле. Зарегистрированный спектр совпадает со спектрами комплекса с четырехъядерной структурой, приведенными в [21].

В ИК-спектре комплекса, КР-спектр которого идентичен зарегистрированному, наблюдаются полосы поглощения 1085, 1052 и 1038  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$ -колебаниям [45]. Положение и количество этих полос указывает на то, что комплекс содержит фрагмент  $\{\text{PO}_4\}$ , и его симметрия ниже  $\text{C}_{3v}$ , что согласуется со структурой аниона  $(\mu_4\text{-PO}_4)\{[\text{WO}(\text{O}_2)]_4(\eta^1, \eta^2\text{-O}_2)_4\}^{3-}$ , предложенной в [21]. Стоит отметить, что КР-спектр ацетонитрила не мешает наблюдать большинство линий, относящихся к колебаниям комплекса

$[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ . Положение линий, их относительные интенсивности, а также их количество в КР-спектре раствора этого комплекса в ацетонитриле практически совпадают с параметрами спектра в твердом состоянии. Сдвиги частот не превышают 5  $\text{cm}^{-1}$ , что можно объяснить различием в межмолекулярных взаимодействиях в твердой фазе и в растворе ацетонитрила. Из сказанного следует, что тетраядерная структура пероксокомплекса  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  сохраняется в растворе ацетонитрила.

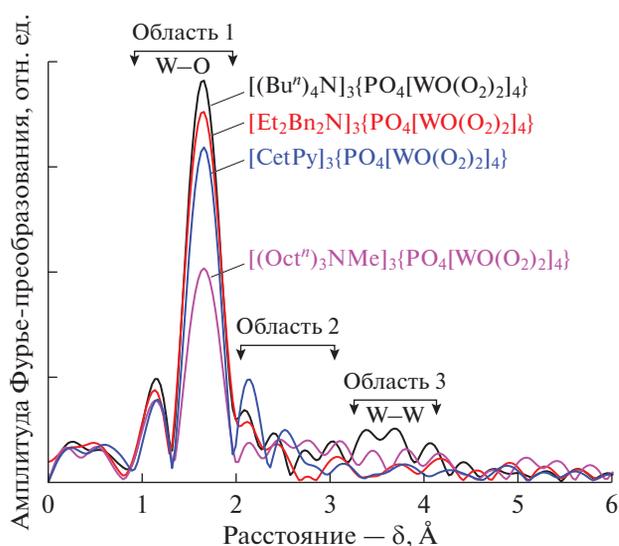


Рис. 6. Кривые РРА ближнего окружения вольфрама в комплексах с разными катионами (твердая фаза).

В работах [41, 45] были проведены исследования активности каталитических систем на основе пероксокомплексов молибдена и вольфрама и установлено, что их активность зависит от длины и структуры цепи четвертичного аммониевого катиона. Для комплексов вольфрама она уменьшается в ряду:  $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\} > [(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\} > > [(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ . Такие выводы были сделаны при тестировании формирующихся комплексов *in situ* при проведении реакций окисления циклоалкенов с получением эпоксидов [41] и дикарбоновых кислот [45]. В связи с этим в работе [46] выполнено более детальное изучение структурных отличий пероксокомплексов с различными катионами в твердом состоянии. Исследования пероксополикомплексов вольфрама, содержащих четвертичные аммониевые катионы, методом EXAFS показали, что при замене органического катиона происходит изменение структуры аниона  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ . Наибольшие структурные изменения в ряду  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,  $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,  $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,  $[\text{Et}_2\text{Bn}_2\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  наблюдаются у последнего комплекса (рис. 6).

Из кривых радиального распределения атомов (РРА) вокруг атомов вольфрама для твердых комплексов с различными катионами (рис. 6) ясно видны различия в областях межатомных расстояний 2.2–3.2 (область 2) и 3.5–4.3 Å (область 3). Они могут быть обусловлены как истинными различиями структуры комплексов, так и методическими особенностями EXAFS-спектроскопии, а именно наличием эффектов многократного рассеяния вторичных фотоэлектронов [47]. Эти эффекты сильно зависят от точной геометрии комплекса, и наблюдаемые различия могли бы быть связаны с изменением геометрии расположения катионов относительно центрального аниона  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ , а не структуры аниона.

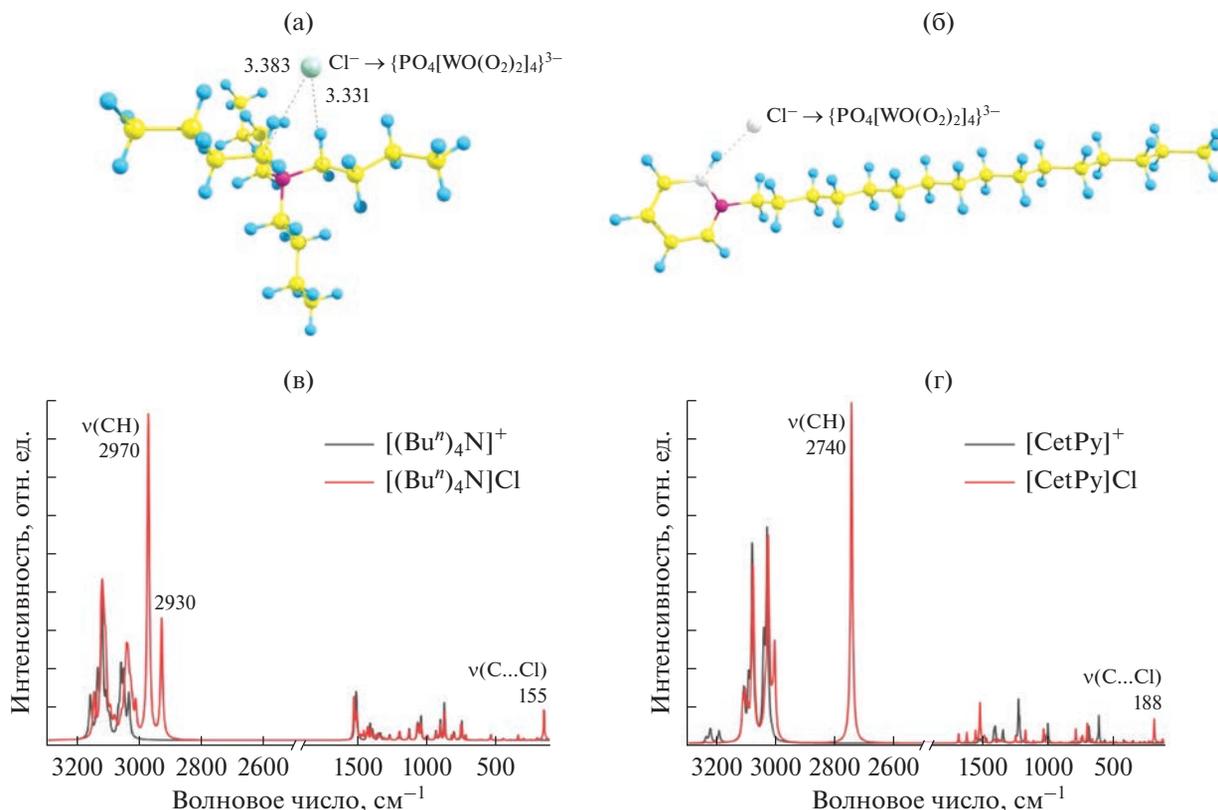
Для проверки степени вклада эффектов многократного рассеяния в данные EXAFS было проведено моделирование спектра EXAFS для димерного комплекса вольфрама  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_2[\text{HPW}_2\text{O}_{14}]$  с известной структурой, который является биядерным фрагментом  $\{[\text{WO}(\text{O}_2)]_2(\mu, \eta^2-\text{O}_2)_2\}$  исследуемого комплекса. Геометрию координации катиона в указанном димере можно считать близкой к координации катиона в исследуемом тетрамере. Такое моделирование с использованием комплекса программ FEFF-7 [48] показало, что многократное рассеяние, зависящее от геометрии комплекса, никак не влияет на вид спектра [46]. Согласно данным колебательной спектроскопии [49, 50] наблюдаемые изменения структуры связаны с уменьшением прочности связи  $\text{W}=\text{O}$ , сопровождающимся увеличением прочности связей  $\text{W}-\text{O}$ , антибатных связи  $\text{W}=\text{O}$ , и связей ато-

мов вольфрама с катионами, по-видимому, за счет каких-то специфических связей, например, водородных.

Для выяснения вероятности образования таких связей в работе [51] проведены дополнительные исследования комплексов, содержащих одинаковый катион, но разные анионы. Были выбраны комплексы  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  и  $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , частоты  $\nu(\text{W}=\text{O})$  колебаний которых довольно сильно отличаются, и соответствующие им хлориды:  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]\text{Cl}$  и  $[\text{CetPy}]\text{Cl}$ . Оказалось, частоты валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$ -групп наиболее сильно зависят от природы аниона. Для КР-спектров катиона, входящего в состав комплекса  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , природа аниона, прежде всего, влияет на относительные интенсивности полос  $\nu(\text{C}-\text{H})$  колебаний и незначительно воздействует на их частоты (сдвиги частот не превышают  $1-2 \text{ см}^{-1}$ ). Поэтому было высказано предположение, что, вероятно, взаимодействие анион-катион в данном случае в основном меняет конформацию катиона, что проявляется в изменениях относительных интенсивностей, а не длины  $\text{C}-\text{H}$ -связей.

Однако для катиона, входящего в состав комплекса  $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , замена  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  на  $\text{Cl}^-$  приводит к заметному ( $9 \text{ см}^{-1}$ ) сдвигу частоты валентного колебания  $\text{C}-\text{H}$  пиридинового кольца. Возможно, что в этом случае имеет место специфическое взаимодействие между протонами пиридинового кольца и фрагментами  $\nu(\text{W}=\text{O})$  аниона.

Для получения дополнительной аргументации о возможности такого взаимодействия были проведены исследования [51] методом DFT (Density Functional Theory) соединений  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]\text{Cl}$  и  $[\text{CetPy}]\text{Cl}$ . Неэмперический квантово-химический расчет геометрии и колебательных спектров был выполнен с помощью Gaussian-98 [52] в приближении теории функционала плотности (DF) B3LYP. Применяли стандартный набор базисных функций 6-31(d, p). Для присвоения частот использовали оригинальную программу, разработанную в лаборатории квантовой химии ИК СО РАН [53]. Выполненные исследования показали, что оба катиона представляют собой слабые  $\text{SH}$ -кислоты и способны образовывать водородные связи с основаниями, которыми могут выступать как анионы  $\text{Cl}^-$  в хлоридах (связи  $\text{SH}\dots\text{Cl}$ ), так и пероксокомплексы вольфрама (связи  $\text{SH}\dots\text{O}=\text{W}$ ) (рис. 7). Также, согласно расчетам, катион  $[\text{CetPy}]^+$  является более сильной кислотой, чем катион  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]^+$ . Следует отметить, что вследствие простоты модели расчет предсказывает существенные, более сильные взаимодействия катион-анион, чем наблюдаются в эксперименте. Тем не менее, сдвиг частоты валентного  $\nu(\text{CH})$ -колебания пиридинового кольца катиона  $[\text{CetPy}]^+$  в ко-



**Рис. 7.** Оптимизированная методом DFT геометрия структуры соединений  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]\text{Cl}^-$  (а) и  $[\text{CetPy}]\text{Cl}^-$  (б); рассчитанные по методу DFT колебательные спектры соединений  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]\text{Cl}^-$  и  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  (в),  $[\text{CetPy}]\text{Cl}^-$  и  $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  (г). Части (в), (г) воспроизведены из работы [51] с разрешения Elsevier.

лебательных спектрах при изменении природы аниона с  $\text{Cl}^-$  на  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ , а, следовательно, и его основности, можно объяснить образованием водородной связи, характер которой предсказывают DFT-расчеты.

Завершая данный раздел обзора, хотелось бы обратить внимание на следующее. Несмотря на достаточно обширную информацию по изучению координационной сферы атомов W и типах химических связей, образующихся в пероксополиоксвольфраматфосфатных комплексных анионах, которые позволяют утверждать, что для них наиболее вероятна четырехъядерная структура  $(\mu_4\text{-PO}_4)\{\text{[WO}(\text{O}_2)_4(\eta^1, \eta^2\text{-O}_2)_4\}^{3-}$ , остается открытым вопрос о размерах и форме всего комплекса состава  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  в растворах. В связи с вышесказанным в одной из последних наших работ [54] были проведены исследования комплекса  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  [42, 46] с привлечением метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР, SAXS) для изучения образцов комплекса, растворенных в толуоле. Этот метод позволяет получить информацию о форме и размерах частиц вне зависимости от типа агрегатного состояния образца, и, таким образом, может быть при-

менем для анализа растворов полиоксо- и пероксополиоксвольфраматфосфатов.

Результаты исследований, во-первых, подтвердили данные работ [42, 45] о том, что структура гетерополиоксидной кислоты  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  в водном растворе после добавления 30% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  разрушается, и в растворе присутствует преимущественно анион  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ . Во-вторых, была сделана оценка размера вольфрамсодержащего аниона, который составил примерно 5.5 Å. И наконец, в-третьих, показано, что в зависимости от природы растворителя пероксополиоксвольфраматный комплекс  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  может образовывать агрегаты, состоящие из нескольких десятков молекул исходного комплекса.

На рис. 8 приведены изображения структур  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  с характерными размерами для сравнения с данными МУРР. Размеры комплексов указаны из данных EXAFS-спектроскопии по межатомным расстояниям W–O и W–W соответственно [42, 46]. Таким образом, наблюдается хорошее согласие между размерами структур.

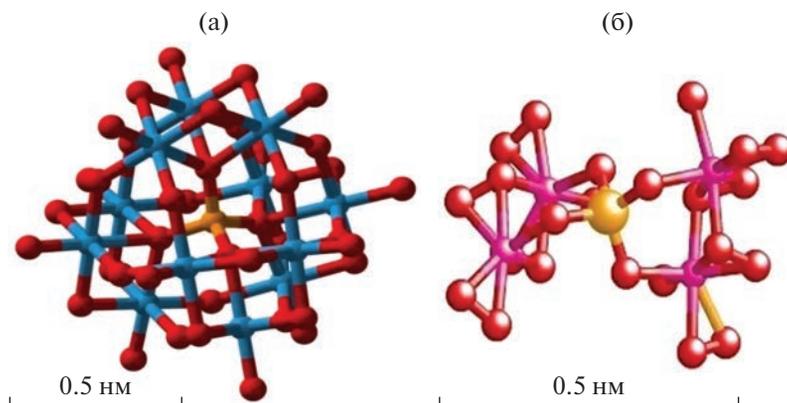


Рис. 8. Изображения структуры анионов  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  (а) и  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  (б). Воспроизведено из работы [54] с разрешения Springer Nature.

Известно, что выбор органического растворителя для реакций окисления органических субстратов может существенно влиять как на активность катализатора, так и на селективность реакции, поэтому в работе [55] методом МУРР были продолжены исследования растворов пероксополиоксо(вольфрамо)фосфата(3-) в комбинации с другим катионом – метилтри-*n*-октиламмонием состава  $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  с использованием различных органических растворителей (табл. 1).

Из полученных данных видно, что изученные растворители делятся на две группы: к первой относятся гептан, циклогексан и диэтиловый эфир,

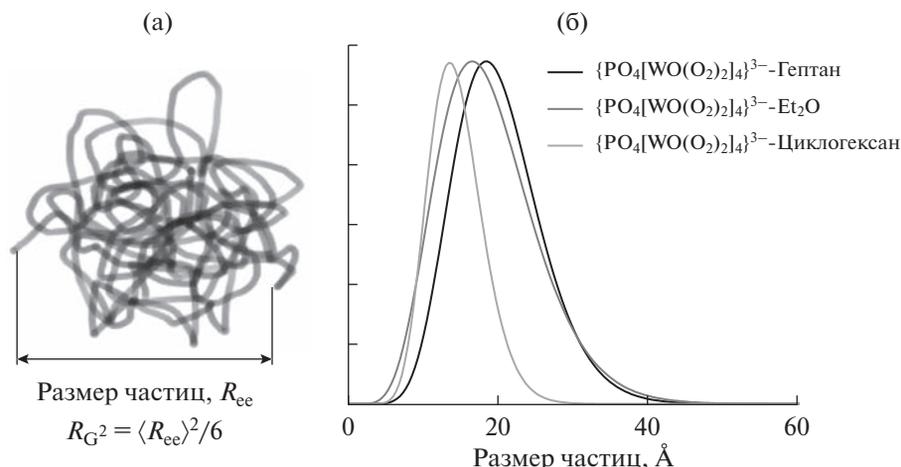
а ко второй – все остальные. В случае применения растворителей из первой группы в растворах наблюдается формирование достаточно крупных агрегатов. Данные МУРР для них хорошо описываются полидисперсным распределением с использованием форм-фактора гауссовой цепи [56]. На рис. 9 показаны схематическая модель гауссовой цепи и распределения частиц по размерам в зависимости от выбранного растворителя.

Из анализа данных МУРР был сделан вывод, что комплекс  $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  в растворителях второй группы присутствует в виде отдельных молекул и не образует агрегатов, а наблюдаемые для используемых растворителей от-

Таблица 1. Параметры растворителей и первичные структурные данные для комплекса  $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  в исследованных растворах образцов (воспроизведено из работы [55] с разрешения Springer Nature)

№ п/п	Растворитель для комплекса $[Me(Oct^n)_3N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	Плотность <sup>4</sup> , $e^-/\text{Å}^3$	$R_G$ , Å	$D_{max}$ , Å
1	Гептан <sup>1</sup>	0.238	$14.6 \pm 0.6$	$70 \pm 10$
2	Циклогексан <sup>1</sup>	0.268	$7.0 \pm 0.5$	$40 \pm 7$
3	Диэтиловый эфир <sup>1</sup>	0.244	$11.6 \pm 0.6$	$60 \pm 10$
4	Декалин <sup>1</sup>	0.304	$4.5 \pm 0.3$	$13.0 \pm 1.0$
5	Тетрахлорметан <sup>1</sup>	0.462	$3.8 \pm 0.2$	$11.0 \pm 0.9$
6	Толуол <sup>1</sup>	0.283	$4.4 \pm 0.3$	$12.2 \pm 1.0$
7	Хлороформ <sup>1</sup>	0.434	$3.2 \pm 0.2$	$10.2 \pm 0.8$
8	ДМФА <sup>2</sup>	0.311	$3.8 \pm 0.3$	$11.0 \pm 0.9$
9	Ацетонитрил <sup>2</sup>	0.254	$4.4 \pm 0.3$	$14.0 \pm 1.1$
10	ДМСО <sup>2</sup>	0.356	$3.2 \pm 0.2$	$10.0 \pm 0.8$
11	Нитробензол <sup>2</sup>	0.376	$2.0 \pm 0.5$	$6.4 \pm 2.5$
12	Этанол <sup>3</sup>	0.275	$4.4 \pm 0.2$	$14.0 \pm 1.1$
13	Метанол <sup>3</sup>	0.268	$4.2 \pm 0.3$	$13.0 \pm 1.0$

<sup>1</sup>Неполярный растворитель; <sup>2</sup>полярный апротонный растворитель; <sup>3</sup>полярный протонный растворитель; <sup>4</sup>плотность воды для сравнения в данных единицах равна  $0.334 e^-/\text{Å}^3$ . Примечание:  $R_G$  – радиус инерции,  $D_{max}$  – максимальный размер частицы, ДМФА – диметилформамид, ДМСО – диметилсульфоксид.



**Рис. 9.** Схематичное изображение гауссовой цепи и соотношение для среднего квадрата расстояния между концами цепи ( $R_{ee}$ ) и ее радиусом инерции ( $R_G$ ) (а); объемные распределения агрегированных частиц по размерам в различных растворителях (б). Воспроизведено из работы [55] с разрешения Springer Nature.

клонения в размерах комплекса в первую очередь связаны с разной контрастирующей способностью и во вторую — с индивидуальными особенностями сольватации комплекса растворителем. На основании зависимости между величинами  $D_{max}$  и  $R_G$  для комплекса  $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  в различных органических растворителях были предложены модели геометрических тел, которые могут в первом приближении являться моделями исходной структуры комплекса (табл. 2). Как видно из полученных данных, структура исходного комплекса  $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  не описывается компактной, сплюснутой либо вытянутой однородной частицей, но хорошо соответствует неоднородной частице (системе гомоцентрических сфер разной плотности). Следует отметить, что данная модель не единственно возможная, но, тем не менее, она дает некоторое представление о структуре рассматриваемого комплекса.

Кроме того, была учтена различная контрастирующая способность растворителей и с помощью уравнения Штурмана [56] оценен истинный размер комплекса  $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  (равный  $14.5 \pm 1.2$  Å), структура которого описывается в рамках модели ядро—оболочка с плотным ядром (вольфрамсодержащий анион) и рыхлой

оболочкой (четвертичный аммониевый катион). Также в первом приближении можно заключить, что катионы расположены вокруг вольфрамсодержащего аниона симметрично.

Кроме этого, показано также, что:

1) в растворах гептана, циклогексана и диэтилового эфира пероксополиоксокомплекс  $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  образует агрегаты, которые описываются форм-фактором гауссовой цепи и имеют размеры до 4 нм;

2) для систем  $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ —декалин и  $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ —нитробензол, несмотря на отсутствие агрегации, наблюдаются некоторые структурные отличия, свидетельствующие о специфическом взаимодействии комплекса с растворителем;

3) в случае всех остальных исследованных растворителей комплекс присутствует в растворе в виде индивидуальных молекул.

Однако для подтверждения факта образования агломератов и наличия специфических взаимодействий требуется проведение дополнительных более детальных исследований в этом направлении, включающих расширение спектра рассматриваемых комплексов.

**Таблица 2.** Соотношение максимального размера и радиуса инерции для частиц разной формы (воспроизведено из работы [55] с разрешения Springer Nature)

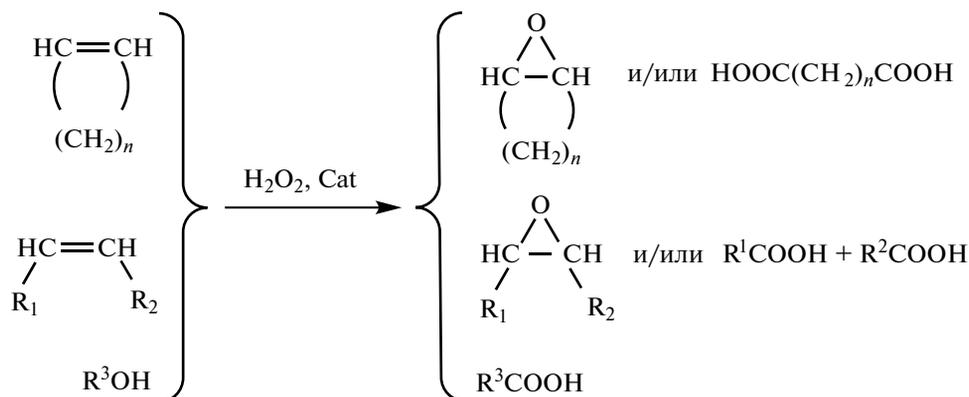
Модели	Однородный шар	Тонкий диск	Длинный стержень	Гомоцентрические сферы разной плотности*	Экспериментальные данные (среднее значение)
$D_{max}/R_G$	2.58	2.83	3.46	3.07	$3.07 \pm 0.21$

\* Модель представляет собой систему из двух гомоцентрических сфер разной плотности. Радиус внутренней сферы равен 46% от радиуса внешней. Плотность внутренней сферы относится к плотности внешней сферы как 7 : 1.

3. СИНТЕЗ, БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ  
ХАРАКТЕР И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ  
АКТИВНОСТЬ  
ПЕРОКСОПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ  
ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Как указывалось выше, при осуществлении реакции окисления в жидких двухфазных системах с использованием гомогенных металлокомплексных катализаторов состава  $Q_3\{PO_4[MO(O_2)_2]_4\}$  или  $Q_2[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]$ , обладающих свойствами

катализаторов окисления и катализаторов межфазного переноса, появляется возможность разработки нового эффективного подхода к синтезу ряда практически ценных алифатических и ароматических эпоксидов, а также монокарбоновых ( $RCOOH$ ) и дикарбоновых ( $HOOC(CH_2)_nCOOH$ ) кислот путем прямого окисления пероксидом водорода различных органических субстратов (схема 2). В этом случае роль катализатора окисления выполняет комплексный анион, а роль катализатора межфазного переноса – четвертичный аммониевый катион.



Cat –  $Q_3\{PO_4[MO(O_2)_2]_4\}$ ,  $Q_3\{HPO_4[MO(O_2)_2]_4\}$ ,  $Q_2[M_2O_3(O_2)_4]$ ,  
 $Q_2[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]$  и др.,  
где  $Q - [Bu_4]^+$ ,  $[MeOct_3N]^+$ ,  $[CetPy]^+$  и т.п.  
M – Mo, W и др.

Схема 2. Схема окисления органических субстратов.

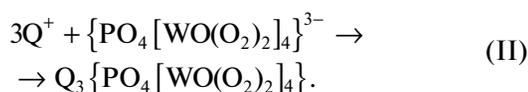
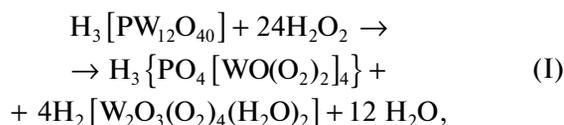
С учетом ситуации, сложившейся в начале развития данного направления, в нашей работе [41] на примере реакции эпоксицирования пероксидом водорода (30% раствор) циклогексена при  $65^\circ C$  был проведен скрининг гетерополикислот (ГПК) состава  $H_3PW_{12-x}Mo_xO_{40}$  ( $x = 0-12$ ) в комбинации с катализатором межфазного переноса – *N*-гексадецилпиридинием, являющихся предшественниками активных пероксокомплексных систем. Все предшественники добавляли непосредственно в реакционную смесь, содержащую субстрат и окислитель. Было установлено, что каталитическая активность зависит от состава ГПК и уменьшается в ряду:  $H_3PW_{12}O_{40} > H_3PW_9Mo_3O_{40} > H_3PW_6Mo_6O_{40} > H_3PW_3Mo_9O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40}$ . Данная закономерность опровергает сделанные ранее заключения в работах [57, 58], в которых был отмечен синергический эффект в реакции окисления алкенов с образованием диальдегидов в присутствии смешанных молибдодвольфрамовых ГПК. Существование такого эффекта авторы связывали с несколькими причинами: во-первых, с возрастанием кислотности раствора при переходе от  $H_3PMo_{12}O_{40}$  к

$H_3PW_{12}O_{40}$ ; во-вторых, с предположением, что смешанные молибдодвольфрамовые ГПК, введенные непосредственно в реакционную среду, легче образуют пероксокомплексы. Экспериментальные результаты, полученные в наших работах, указывают на его отсутствие [41, 45]. Причина несоответствия, вероятно, может заключаться в существенных различиях в методиках проведения экспериментов. Увеличение каталитической активности пероксокомплексов при переходе от  $H_3PMo_{12}O_{40}$  к  $H_3PW_{12}O_{40}$ , по-видимому, главным образом, обусловлено различием электроотрицательности элементов [59].

В целом результаты [41, 45] совпадают с мнением большинства исследователей, работающих в этой области. Наибольшую каталитическую активность в жидкофазных реакциях окисления органических соединений пероксидом водорода проявляют гомогенные катализаторы, содержащие комплексный анион состава  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ . Это убедительно было показано также, например, в работе [60], где был проведен скрининг каталитических комплексов на основе полиоксометаллат-

ных анионов  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  (Keggin),  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$  (Dawson),  $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{6-}$  (Preyssle) и пероксоаниона Venturello –  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  – в сочетании с катионом диаллилкарбинолбензиламмонием (diallyl carbinol benzyl ammonium) в реакции окисления метилфенилсульфида. Катализатор на основе иона  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  был более активен – окисление сульфида пероксидом водорода с 98% конверсией субстрата протекало за 30 мин, тогда как в случае комплексов на основе полиоксовольфраматов Dawson и Preyssler для достижения 74 и 77% конверсии соответственно необходимо было 24 ч. К такому же выводу мы пришли при тестировании каталитических комплексов на основе полиоксовольфрамата структуры Keggin и Venturello в сочетании с катионом  $[(Oct^n)_3NMe]^+$  в реакции окисления пероксидом водорода *N*-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК) до ее *N*-оксида [61]. Поэтому отработка методик [45] получения катализатора была направлена на синтез комплексов, содержащих именно этот анион, с использованием различных предшественников –  $H_3PW_{12}O_{40}$ , или  $H_2WO_4 + H_3PO_4$  и четвертичных аммониевых солей (ЧАС) фтора, хлора и брома. Полагали, что при таком подходе можно получить ряд преимуществ относительно каталитических систем Venturello–Ishii, главными недостатками которых, препятствующими их промышленному внедрению, называют применение хлоруглеродов в качестве растворителей [62] и использование катализаторов межфазного переноса, содержащих галоид-ионы [27]. В отличие от методики формирования комплексов *in situ*, при предварительном синтезе, во-первых, можно получить катализатор жидкофазного окисления, содержащий только наиболее активный анион  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ , а во-вторых, в реакционной смеси исключается присутствие галоид-ионов, которые вносятся с четвертичными аммониевыми солями.

Учитывая результаты исследований, полученные в работах [41, 45] с использованием разных предшественников для синтеза целевых комплексных соединений вольфрама  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ , мы пришли к выводу, что наиболее удобными и наименее трудоемкими являются способы, которые базируются на реакциях (I) и (II) с применением в качестве предшественника коммерчески доступного полиоксометалата – фосфорновольфрамовой гетерополиоксидной кислоты 12-ряда структуры Кеггина:



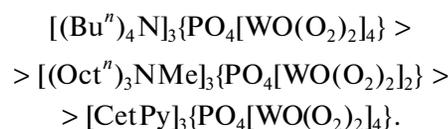
В дальнейшем были разработаны модифицированные методики синтеза в зависимости от предшественников и свойств вводимых катионов *Q* [27, 63–65]. С целью повышения выхода наиболее активного комплекса, содержащего  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ , была разработана и оптимизирована методика синтеза, описанная в работе [55], предусматривающая дополнительное введение фосфора из расчета 1 моль *P* на 4 моля *W* в виде раствора фосфорной кислоты. Ниже приведены полосы поглощения (п. п.), характерные для комплексов, содержащих анион тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфата<sup>3-</sup>, синтезированных с использованием в качестве предшественников  $H_2[PW_{12}O_{40}]$ ,  $H_2O_2$  и аммониевой соли хлора или фтора.

В ИК-спектре комплексного соединения  $[(Bu^n)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  наблюдаются п. п. иона  $PO_4^{3-}$  (1085, 1052, 1038 (плечо)  $cm^{-1}$ ), двойной связи  $W=O$  (971  $cm^{-1}$ ), связи  $O-O$  (856, 845  $cm^{-1}$ ) и антисимметричных и симметричных колебаний  $W-O-O$  (590, 521  $cm^{-1}$ ), а также другие п. п. при 722, 736, 651, 577, 550  $cm^{-1}$ , связанные с поглощением катиона.

В ИК-спектре соединения  $[CetPy]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  присутствуют п. п. иона  $PO_4^{3-}$  (1088, 1061, 1038 (плечо)  $cm^{-1}$ ), двойной связи  $W=O$  (988, 961  $cm^{-1}$ ), связи  $O-O$  (856, 844  $cm^{-1}$ ) и антисимметричных и симметричных колебаний  $W-O-O$  (591, 526  $cm^{-1}$ ), а также другие п. п. при 722, 650, 571, 548  $cm^{-1}$ , характеризующие катион.

Полосы поглощения соответствуют аниону состава  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  и хорошо согласуются как с нашими ранее полученными [41, 45], так и с литературными данными [20, 21, 23, 24].

Отметим, что в ряду предварительно синтезированных и выделенных комплексов, наиболее часто используемых для двухфазного окисления органических соединений, более стабильным во времени является тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфат-тетра-*n*-бутиламмоний, который можно хранить при комнатной температуре в течение месяца. Изменения в ИК-спектре тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфат-метил-три-*n*-октиламмония обнаруживаются через трое суток. Менее устойчив комплекс тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфат-*N*-гексадецилпиридиний, который сохраняется только в течение суток. Таким образом, ряд устойчивости синтезированных комплексов будет представлять следующую последовательность:



Более длительное хранение возможно в виде растворов с применением органических растворителей.

Следует обратить внимание на одну особенность, связанную с использованием для синтезов катализаторов четвертичных аммонийных солей брома. В ходе отработки методик получения  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  на основе соединений вольфрама с применением для этих целей четвертичных солей брома (QBr), мы обнаружили, что синтез комплексов протекает необычным образом, а в ИК-спектрах кристаллических веществ, образовавшихся при осаждении пероксокомплекса солями QBr, отсутствуют полосы поглощения, характерные для пероксо-групп [45]. Как было установлено, Br-ион способствует деструкции пероксокомплексов даже при добавлении его к уже синтезированным комплексам. В случае самосборки катализатора *in situ*, когда Br-ион вносится в реакционную смесь в виде четвертичной аммонийной соли (QBr), скорость реакции окисления увеличивается. Это позволяет с высокой вероятностью предполагать, что активным окислителем может являться гипобромит (HOBr), об-

разующийся в результате окисления бромид-иона пероксидом водорода. Аналогичная картина наблюдалась и для пероксокомплексов анионов  $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ , не содержащих фосфор [45].

Для трактовки механизма каталитической реакции окисления, осуществляемой в двухфазной системе, с учетом работ Sheldon R.A. с сотр. [66–68] и продолжающихся дискуссий по поводу структуры активных окисляющих частиц, участвующих в процессе окисления пероксидом водорода органических субстратов, уточним (схема 3), что при пероксометаллатном механизме степень окисления иона металла остается неизменной, и в отсутствие  $H_2O_2$  не происходит стехиометрического окисления. При протекании реакции по оксометаллатному пути степень окисления металла меняется, и в отсутствие  $H_2O_2$ , когда катализатор находится в окисленной форме, имеет место стехиометрическое окисление.

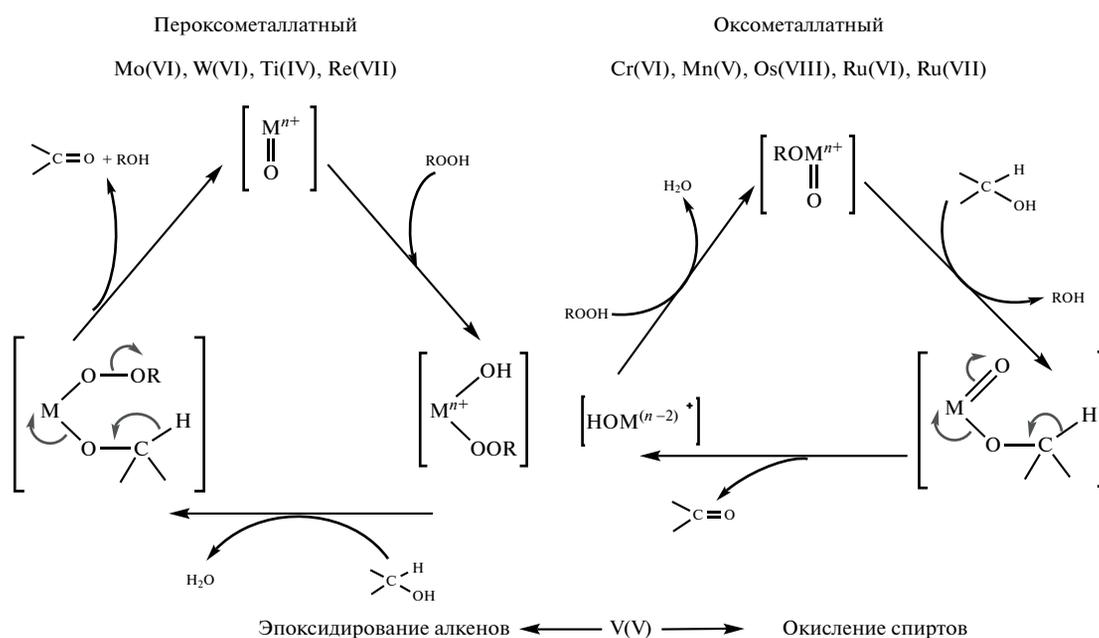


Схема 3. Схемы механизмов реакций окисления органических субстратов.

Кроме этого, следует иметь в виду, что для переходных металлов [66]:

- являющихся относительно слабыми окислителями, например, Mo(VI), W(VI), Ti(IV), Re(VII), характерен пероксометаллатный механизм;
- являющихся сильными окислителями в высших степенях окисления, например, Cr(VI), Mn(V), Os(VIII), Ru(VI), Ru(VII), наблюдается оксометаллатный механизм;
- ванадий(V) может катализировать реакцию окисления в зависимости от субстрата как по пероксометаллатному (например, эпоксидирова-

ние алкенов), так и по оксометаллатному (окисление спиртов) механизму.

Учитывая вышеуказанные аспекты осуществления двухфазного (органическая/водная) окисления пероксидом водорода органических субстратов, имеющих ненасыщенные двойные связи C=C или C=O, в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе вольфрама, в условиях самосборки пероксополиоксокомплексов  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  и  $Q_2[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]$  можно предположить следующую схему (схема 4) осуществления реакций окисления.

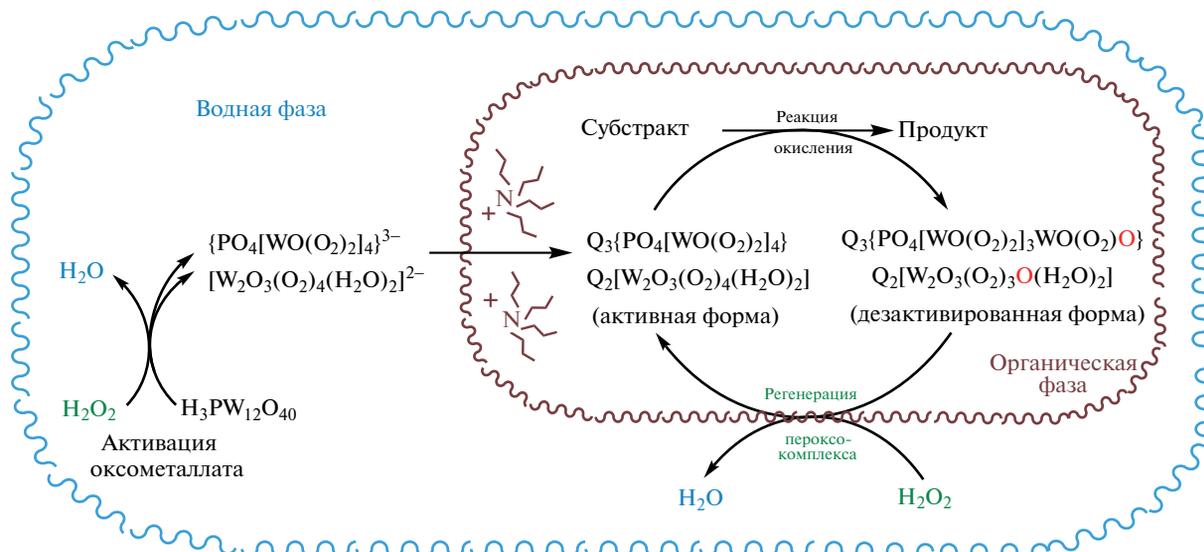


Схема 4. Общая схема механизма проведения реакций окисления в присутствии каталитических комплексов  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  и  $Q_2[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]$ .

В водной фазе за счет взаимодействия  $H_2O_2$  с гетерополикислотой ( $H_3P_{12}WO_{40}$ ) образуются активные пероксокомплексы, которые захватываются ионами  $Q^+$ , в данном случае  $[(Bu^m)_4N]^+$ , и переносятся в органическую фазу. Реакции окисления предпочтительно проходят в органической фазе через транспорт кислорода от пероксоком-

плекса к субстрату. Последующая регенерация пероксокомплекса пероксидом водорода протекает на границе раздела фаз.

Если для реакции используется предварительно синтезированный наиболее активный каталитический комплекс состава  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ , то она может идти по схеме 5.

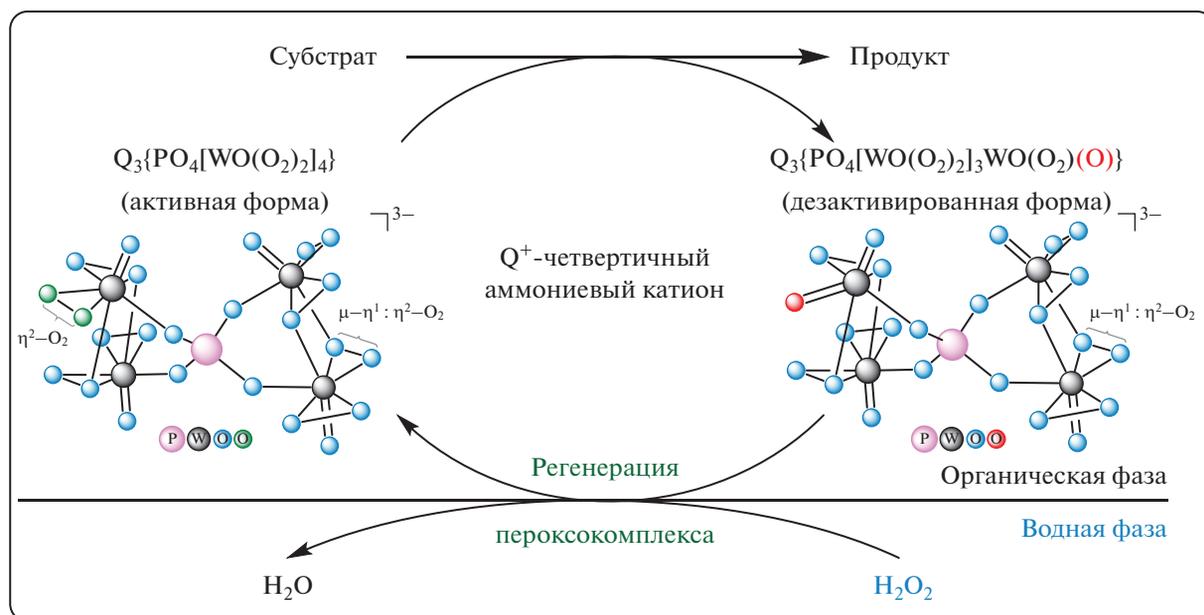
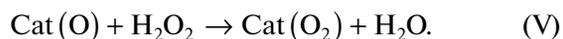


Схема 5. Общая схема механизма окисления органических субстратов в присутствии комплекса пероксополиоксо(вольфрамо)фосфата(3-) в сочетании с четвертичными аммониевыми катионами.

Липофильный катион  $Q^+$ , выполняя роль катализатора межфазного переноса, удерживает

комплексный анион  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  в органической фазе. При этом можно выделить следующие

щие стадии: взаимодействие катализатора и субстрата (III), приводящее к образованию комплекса  $[\text{Cat}(\text{O}_2)\text{--Субстрат}]$ , где  $\text{Cat}(\text{O}_2)$  содержит активные пероксогруппы ( $\eta^2\text{--O}_2$ ); последующее образование **Продукта** и неактивной оксо-формы катализатора (**CatO**), содержащего  $\text{W=O}$ -группы (IV); регенерация катализатора (V), представляющая собой взаимодействие оксо-формы катализатора с пероксидом водорода и приводящее к получению активной пероксо-формы катализатора (**Cat(O<sub>2</sub>)**).



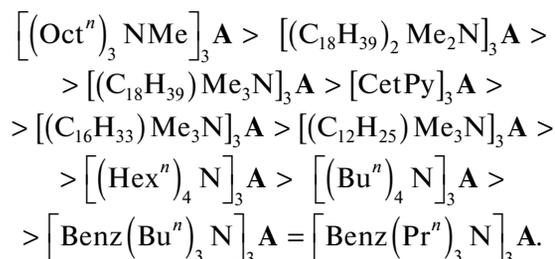
Таким образом, непосредственно реакция окисления субстрата протекает в органической фазе через транспорт кислорода от пероксокомплекса к субстрату. Последующая стадия – регенерация комплексного аниона пероксидом водорода – происходит на границе раздела фаз (органическая/водная).

Предлагаемая трактовка наиболее вероятна для большинства реакций окисления с получением эпоксидов и/или карбоновых кислот и является энергетически более выгодной, так как исключает стадию активации полиоксометаллатного аниона  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  пероксидом водорода [41] и образовании менее активного пероксокомплекса  $\text{Q}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Как было показано в разделе 2, данные спектроскопии в сочетании с результатами DFT-расчетов свидетельствуют о выраженном воздействии катиона ( $\text{Q}^+$ ) на структуру анионных пероксокомплексов  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ . В связи с этим были проведены исследования по изучению влияния этих тонких структурных изменений на каталитическую активность пероксокомплексов в двухфазной реакции окисления различных органических соединений пероксидом водорода. Сравнение активности синтезированных и охарактеризованных катализаторов было сделано на примере реакции эпоксидирования циклооктена [51]. Циклооктен часто применяется в качестве модельного субстрата для тестирования гомогенных катализаторов в реакциях окисления. Результаты скрининга приведены в табл. 3, где представлены величины начальных скоростей реакции ( $W_0$ ) образования эпоксида циклооктена и его выходы при использовании различных каталитических систем. Начальную скорость реакции  $W_0$  определяли по тангенсу угла наклона касательной на начальном участке кривой зависимо-

сти концентрации эпоксида циклооктена ( $C$ ) от времени реакции ( $\tau$ ), когда изменением начальных концентраций реагентов можно пренебречь, считая их постоянными.

Как видно из табл. 3, наибольшую активность в реакции эпоксидирования проявили катализаторы, содержащие длинные алкильные заместители, а также металлокомплекс с цетилпиридиновым катионом (**10**). Для этой реакции ряд активности испытанных каталитических систем будет выглядеть следующим образом:



Интересная закономерность наблюдается в ряду каталитических комплексов **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, где кватернизованный атом азота катиона содержит только алкильные заместители. Так, при замене додецила (**1**) на гексадецил (**2**) скорость реакции и выход продукта повышаются примерно в два раза, и по мере увеличения цепи еще на два атома углерода скорость реакции продолжает расти. Скорость реакции и выход продукта резко возрастают при использовании катализаторов **4** и **5**, катионы которых содержат две октадодецильные и три октильные группы соответственно. Между тем, согласно результатам ИК-спектроскопии и EXAFS (раздел 2), структуры анионов в этих катализаторах существенно не различаются для образцов в твердой фазе. Однако приведенные в табл. 3 данные по активности хорошо согласуются с результатами EXAFS в растворе, что свидетельствует о снижении симметрии ближнего окружения вольфрама. Наблюдаемый эффект сильнее всего выражен для комплекса **1** и ослабевает при переходе к комплексу **4** с более объемным катионом.

Аналогичный эффект увеличения каталитической активности проявляется при удлинении четырех алкильных групп (комплекс **6** с  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]^+$ ) на два атома углерода (комплекс **7** с  $[(\text{Hex}^n)_4\text{N}]^+$ ). Кроме того, следует отметить два выявленных факта для реакции эпоксидирования циклооктена. Катализаторы с катионами, содержащими бензильные группы (**8**, **9**), характеризовались низкой активностью в отношении данного субстрата. Сравнение каталитических систем **10** и **2** показало, что их активности, оцениваемые как по скорости реакции, так и по выходу продукта, были близки. На основании этих двух подтвержден-

**Таблица 3.** Сравнение активности катализаторов в реакции эпоксицирования циклооктена\* (напечатано из работы [51] с разрешения Elsevier)

№ п/п	Катализатор	$W_0 \times 10^2$ , моль л <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	Выход эпоксида, % ( $\tau = 2$ ч)	TON**
1	[(C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> )Me <sub>3</sub> N] <sub>3</sub> A	2.07	35.9	359
2	[(C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> )Me <sub>3</sub> N] <sub>3</sub> A	4.73	66.0	660
3	[(C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> )Me <sub>3</sub> N] <sub>3</sub> A	8.37	74.8	748
4	[(C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> A	11.06	84.1	841
5	[(Oct <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> NMe] <sub>3</sub> A	14.95	99.0	990
6	[(Bu <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> A	0.41	3.9	39
7	[(Hex <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> A	0.86	11.1	111
8	[Benz(Pr <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> N] <sub>3</sub> A	0.31	2.00	20
9	[Benz(Bu <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> N] <sub>3</sub> A	0.31	3.10	31
10	[CetPy] <sub>3</sub> A	5.53	70.3	703

\* Условия: [Cat]/[Sub]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1/1000/2000, T = 40°C, n = 1200 об./мин. \*\* A – комплексный анион состава {PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}<sup>3-</sup>. \*\*\* TON – количество молей продукта/количество молей катализатора.

ных фактов можно сделать следующие предварительные заключения:

– во-первых, наличие нескольких длинноцепочечных алкильных заместителей у атома азота положительно влияет на активность катализатора;

– во-вторых, катализатор **2**, синтезированный из менее дорогих и более доступных прекурсоров может проявлять высокую активность, сравнимую с таковой более дорогого металлокомплекса **10**, содержащего катион цетилпиридиния.

#### 4. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИИ

Разработка новых подходов и способов глубокой переработки углеводородного нефтехимического сырья для производства продуктов с высокой добавленной стоимостью и полупродуктов для тонкого органического синтеза является актуальным направлением и входит в число приоритетных задач.

Наши данные, а также результаты других исследователей, касающиеся каталитического окисления пероксидом водорода таких органических соединений, как цикло-алкены, альфа-алкены и спирты, получаемых при переработке нефтехимического сырья, приведены в табл. 4.

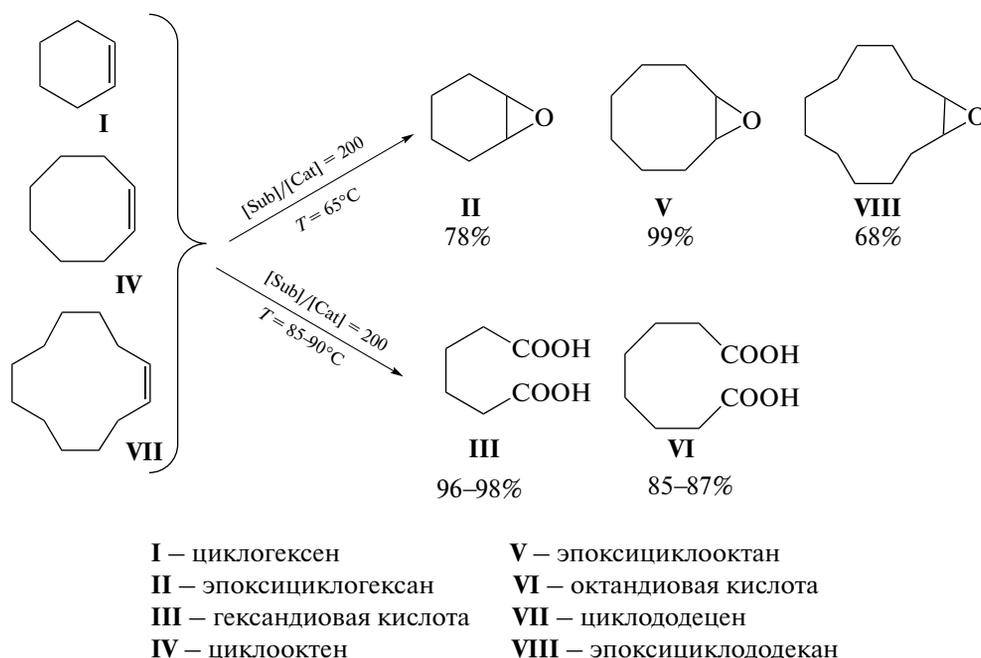
#### 4.1. Окисление циклоалкенов

Окисление циклоалкенов пероксидом водорода с образованием эпоксидов идет при температурах 60–65°C с достижением высоких выходов целевых продуктов (см. раздел 3). Для синтеза дикарбоновых кислот требуются более высокие температуры (80–95°C), и реакции с наибольшей вероятностью протекают с первоначальным образованием эпоксида (**II**, **V**, **VIII**) и последующим разрывом оксиранового кольца (схема 6). На такой механизм реакции указывает факт наличия следовых количеств эпоксида в реакционной смеси (органическая фаза) при малых временах реакций. При использовании в качестве катализатора комплекса [(Bu<sup>n</sup>)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} или [(Oct<sup>n</sup>)<sub>3</sub>NMe]<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> при 80°C уже через 2.5 ч выходы адипиновой (гександиовой) кислоты достигают 76–82% при 85%-ной конверсии циклогексена [42, 45, 69]. Повышение температуры до 90–92°C позволяет увеличить выход адипиновой кислоты до 96–98% (табл. 4, пример 1). Это значение превышает выход, указанный в работе [24] (87% за 6.0 ч), где катализатор формировался *in situ* (табл. 4, пример 3).

Таблица 4. Каталитическое окисление органических субстратов 30–35% раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до карбоновых кислот

№ п/п	Субстрат	Катализатор или предшественник	[Sub] [Cat]	[Ox] [Sub]	T, °C	τ, ч	Кислота	Выход кислоты, %	Источник
Окисление циклоалкенов									
1	Циклогексен (I)	[(Bu <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	200.0	4.0	92	2.5	Гександиовая (адипиновая) (III)	96–98	[42]
2		Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + [(Oct <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> NMe]HSO <sub>4</sub>	100.0	4.0–4.4	75–90	8.0		90	[71]
3		(Cet <sup>n</sup> Py)Cl + H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50.0	4.0	82–83 <sup>a</sup>	24.0		70	[24]
4	Циклооктен (IV)	[(Bu <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	200.0	3.0	90	3.0	Октандиовая (пробковая) (VI)	85–87	[42]
5		[(Oct <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> NMe] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	83.3	5.5 <sup>b</sup>	85	7.0		24	[70]
6	1-Метил-циклогексен	(Cet <sup>n</sup> Py)Cl + H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100.0	3.5 <sup>b</sup>	85	6.0	6-Оксогептановая	85	[70]
7			50.0	4.0	82–83 <sup>a</sup>	24.0		90	[24]
8	ε-Капролактон (IX)	H <sub>7</sub> [P(W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> ] + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	225.5 <sup>b</sup>	8.0 <sup>г</sup>	97	11.0	Гександиовая (адипиновая) (III)	91	[69]
Окисление α-алкенов									
9	1-Октен (XI)	[(Oct <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> NMe] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	200.0	6.0	90	5.0	n-Гептановая (энантовая) (XIV)	97	[72]
10			100.0	5.5 <sup>b</sup>	85	6.0		80	[70]
11	1-Децен (XI)		200.0	6.0	90	5.0	n-Нонановая (пелартоновая) (XIV)	90	[72]
12			83.0	5.5 <sup>b</sup>	85	6.0		80	[70]
13	1-Додецен (XIV)		200.0	6.0	90	5.0	Ундекановая (ундециловая) (XIV)	86	[72]
Окисление спиртов									
14	Октанол-1 (XV)	[(Bu <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	500.0	2.0	93	3.0	n-Октановая (каприловая) (XVI)	60–65	[42]
15		[(Oct <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> NMe] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	200.0	2.0	90	3.0		80	[45]
16		Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + HCl + [Cet <sup>n</sup> NMe <sub>3</sub> ]Br + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	689.5	2.2	90	12.0		86	[73]
17	Фенилметанол (бензиловый спирт) (XVII)	[(Bu <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	500.0	3.0	90	4.0	Бензолкарбоновая (бензойная) (XVIII)	82–85	[42]
18			500.0	2.5 <sup>г</sup>	90	3.0		98–99	[42]
19		[(Oct <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> NMe] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	200.0	5.0	90	3.0		98	[45]
20			200.0	3.0 <sup>b</sup>	90	3.0		85 <sup>а</sup>	[74]

<sup>a</sup>Реакцию проводили с использованием органического растворителя *t*-BuOH при температуре его кипения. <sup>b</sup>Использовали 40%-ный раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. <sup>в</sup>Показано соотношение [Sub]/[H<sub>7</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]. <sup>г</sup>Дозировка раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> осуществлялась в несколько приемов с сохранением соотношения [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Sub]. <sup>д</sup>Продукт содержит примеси тяжелых металлов.

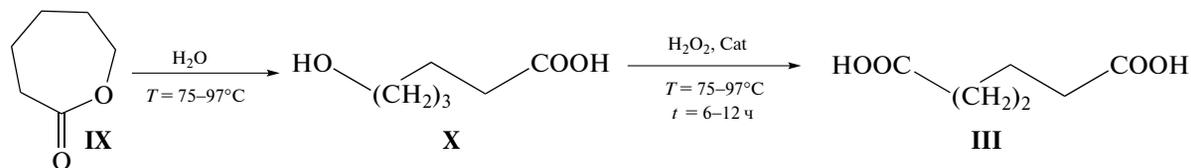


**Схема 6.** Схема каталитического окисления циклических алкенов пероксидом водорода в присутствии катализатора  $\text{Cat} = \text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , где  $\text{Q}^+ = [(\text{Bu}^n)_4\text{N}]^+$ ,  $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]^+$ ,  $[(\text{Cet}^n)\text{Py}]^+$ .

При окислении циклооктена (IV) в тех же условиях выход пробковой (октандиовой) кислоты может составлять 85–87% [42]. Это значительно превышает заявленный в работе [70] выход на уровне 24% (табл. 4, пример 5). Наблюдаемые различия в значениях выхода целевого продукта могут быть связаны с использованием разных катализаторов межфазного переноса, с завышенными концентрациями катализатора и окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в реакционной смеси [70], а также с длительностью проведения реакции.

Окисление производных циклоалкенов на примере реакции окисления 1-метилциклогексена в работах [24, 70] также протекало с хорошим выходом (до 90%) кетокислоты (табл. 4, примеры 6, 7).

Отметим, что при использовании наиболее распространенного в настоящее время метода получения адипиновой кислоты путем окисления кислородом воздуха смеси циклогексанона и циклогексанола образуется ряд побочных продуктов окисления (в том числе  $\epsilon$ -капролактон), которые в процессе доокисления азотной кислотой дают дополнительное количество адипиновой кислоты. В этой связи в работе [69] было показано, что окисление  $\epsilon$ -капролактона пероксидом водорода может протекать с высоким выходом (табл. 4, пример 8).  $\epsilon$ -Капролактон (IX) подвергали гидролизу при температуре 75–97°C до 6-гидроксикапроновой кислоты (X) с последующим окислением в присутствии смеси пероксокомплексов вольфрама, образующихся *in situ* из  $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  (схема 7).



**Схема 7.** Схема каталитического окисления  $\epsilon$ -капролактона пероксидом водорода.

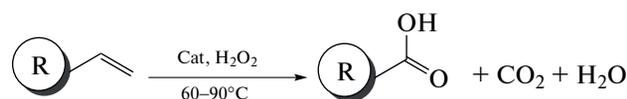
#### 4.2. Окисление $\alpha$ -алкенов до карбоновых кислот

Наиболее распространенные промышленные процессы получения монокарбоновых кислот ба-

зируются на способах переработки алкенов путем карбоксилирования — присоединения молекул монооксида углерода и воды по двойной связи ал-

кенов. Наилучшие результаты при синтезе карбоновых кислот таким путем показали фосфиновые комплексы Rh и Pd при давлении до 80 атм и температуре до 200°C [75, 76]. Известны процессы, когда реакции гидрокарбосилирования алкенов осуществляется при 90–120°C и повышенном давлении CO (до 125 атм) в присутствии катализаторов на основе карбониллов Ni или Co. Например, Co(CO)<sub>8</sub>, модифицированный пиридином, в среде органического растворителя [77], а также процессы окисления алканов кислородом воздуха или озono-кислородной смесью при 105–120°C в присутствии солей марганца [78, 79]. Однако большинство указанных способов производства монокарбоновых кислот не лишены недостатков, таких как низкие выходы целевых карбоновых

кислот (менее 50%) и недостаточная чистота продукта, большой объем сточных вод (до 8 м<sup>3</sup> на 1 т продукта), загрязненных Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и низкомолекулярными органическими кислотами. В связи с этим актуальным является разработка новых подходов к синтезу алифатических монокарбоновых кислот. Учитывая, что α-алкены являются дешевыми крупнотоннажными продуктами нефтехимии, получаемыми при высокотемпературной олигомеризации этилена, в наших работах [64, 72, 80] были проведены исследования по изучению реакций окисления α-алкенов (C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> и C<sub>12</sub>) в двухфазной жидкой системе 30% раствором пероксида водорода в присутствии металлокомплексных катализаторов Q<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} (схема 8).



Cat: Q<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}, Q: [(Bu<sup>n</sup>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>, [(Cet<sup>n</sup>)Py]<sup>+</sup>, [(Oct<sup>n</sup>)<sub>3</sub>NMe]<sup>+</sup>.

R: n-Me(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, m = 5, 7, 9.

Схема 8. Схема каталитического окисления α-алкенов пероксидом водорода.

Согласно результатам скрининга каталитических комплексов наиболее высокие выходы *n*-гептановой, *n*-нонановой и *n*-ундекановой кислот были получены при использовании каталитических комплексов [(Cet<sup>n</sup>)Py]<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} и

[(Oct<sup>n</sup>)<sub>3</sub>NMe]<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}, выходы карбоновых кислот в присутствии комплекса [(Bu<sup>n</sup>)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} имели более низкие значения (рис. 10). Эти данные указывают на то, что липофильность катализатора межфазного переноса существенно влияет на его распределение между органической и водной фазами. Найденный ряд активности каталитических комплексов в реакциях окисления α-алкенов хорошо согласуется с последовательностью логарифмов констант экстракции, определенных экспериментально, для четвертичных аммониевых солей брома в системах вода–органический растворитель [81], а также подтверждает ранее полученные результаты при окислении пероксидом водорода циклоалкенов [45].

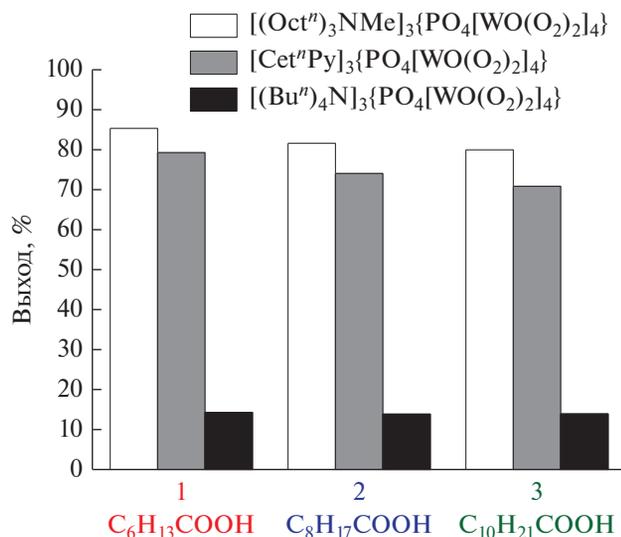
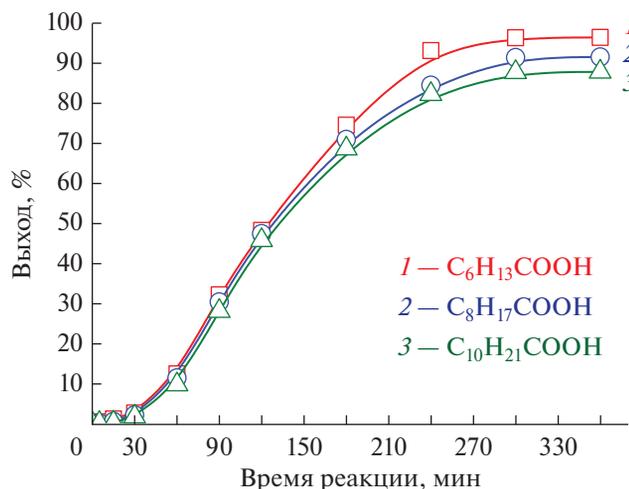


Рис. 10. Диаграммы сравнения выходов карбоновых кислот C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>COOH (1), C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>COOH (2) и C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>COOH (3) в зависимости от типа катализатора. Условия: [Sub]/[Cat] = 250, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Sub] = 5, 80°C.

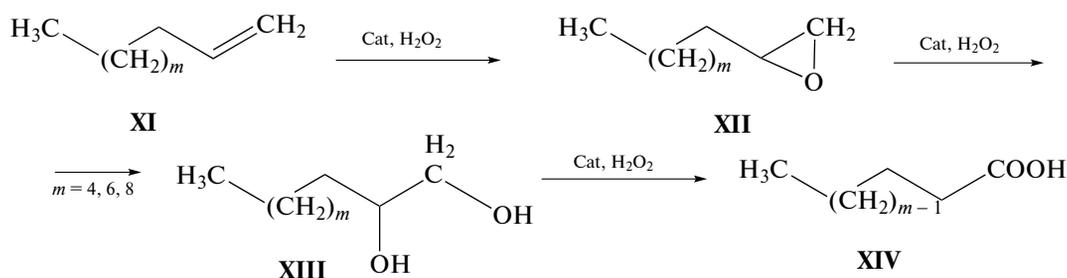
Анализируя представленные на рис. 11–13 данные из наших работ по изучению реакций окисления α-алкенов, можно видеть, что кривые зависимостей выхода карбоновых кислот от времени имели S-образный характер [64, 72, 80]. Отметим, что при снижении температуры продолжительность индукционного периода увеличивалась (рис. 12). Наблюдаемый индукционный период может свидетельствовать о том, что, во-первых, реакции получения карбоновых кислот (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>COOH, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>COOH, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>COOH) протекают по схожему механизму, а во-вторых, имеет



**Рис. 11.** Зависимость выхода карбоновых кислот от времени реакции. Условия: Cat = [(Oct<sup>n</sup>)<sub>3</sub>NMe]<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}, [Sub]/[Cat] = 200, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Sub] = 6, 90°C.

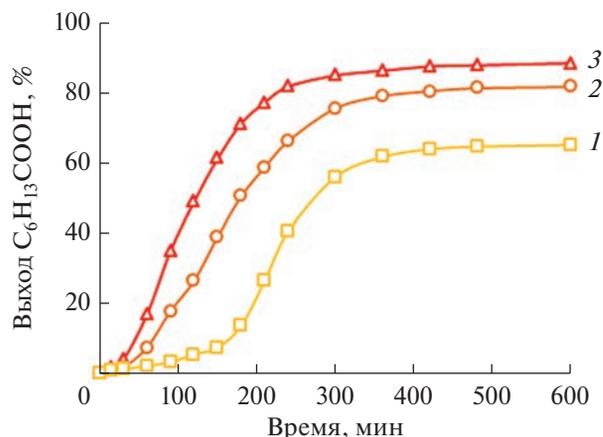
место формирование промежуточных соединений, стадия накопления которых лимитирует процесс образования карбоновых кислот в целом.

С целью подтверждения этого факта были проведены эксперименты по окислению октена-1 с привлечением хромато-масс-спектрометрического (ГХ-МС) метода для анализа реакционной смеси. Было обнаружено наличие 1,2-октандиола, максимальное содержание которого (выход 8.6–9.8%) фиксировался в реакционной смеси на 30–90 мин реакции (рис. 13). В дальнейшем его концентрация падала, а выход целевой гептановой кислоты возрастал.



**Схема 9.** Схема реакции получения монокарбоновых кислот из α-алкенов.

В целом проведенные исследования реакций окисления α-алкенов (октен-1, децен-1, додецен-1) 30%-ным раствором пероксида водорода в двухфазной системе с использованием металлокомплексных катализаторов на основе полиоксоперокси-

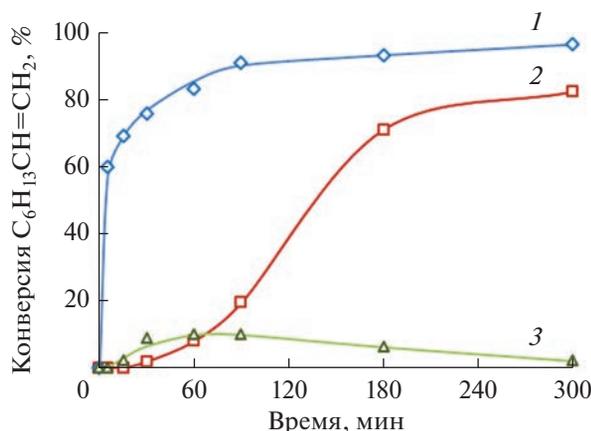


**Рис. 12.** Зависимости выхода гептановой кислоты от времени реакции при температуре 85 (1), 90 (2) и 95°C (3). Условия: [Sub]/[Cat] = 250, [Ox]/[Sub] = 6. Воспроизведено из работы [80] с разрешения Springer Nature.

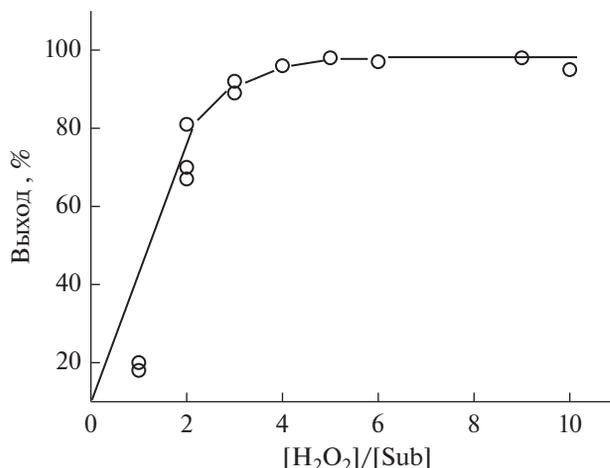
Наряду с этим при осуществлении реакции окисления октена-1 в аналогичных условиях, но при 60°C, методом ГХ-МС в реакционной смеси был обнаружен 1,2-эпоксидоктан. Образование эпоксида уже отмечалось как в более ранних наших исследованиях, так и работах других авторов [82, 83]. Таким образом, при каталитическом окислении пероксидом водорода непредельных органических соединений первичным продуктом окисления является соответствующий эпоксид. Учитывая данные факты, можно предположить, что окисление α-алкенов (XI) до монокарбоновых кислот (XIV) протекает по схеме 9 с первоначальным образованием 1,2-эпоксидоктана (XII), а затем 1,2-октандиола (XIII).

вольфраматных комплексов Q<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, содержащих органический катион (Q), показали:

— возможность получения монокарбоновых кислот (*n*-гептановой, *n*-нонановой, *n*-ундекановой) с высокими выходами (97, 90, 86% соответ-



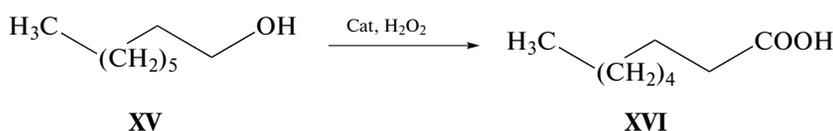
**Рис. 13.** Зависимости конверсии октена-1 (1) и выходов гептановой кислоты (2) и 1,2-октандиола (3) от времени реакции. Условия:  $[\text{Sub}]/[\text{Cat}] = 250$ ,  $[\text{Ox}]/[\text{Sub}] = 9$ ,  $90^\circ\text{C}$ . Воспроизведено из работы [80] с разрешения Springer Nature.



**Рис. 14.** Зависимость выхода бензойной кислоты от мольного соотношения  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Sub}]$  в реакции окисления бензилового спирта. Условия: катализатор –  $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,  $[\text{Sub}]/[\text{Cat}] = 500$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$ , 3 ч.

ственно) при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$ , при атмосферном давлении, в одну стадию и без применения органических растворителей;

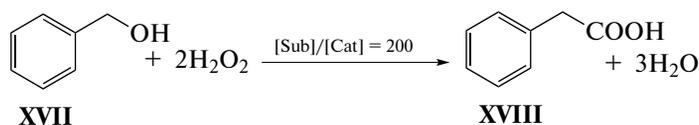
– испытанные комплексы  $[\text{Cet}^n\text{Py}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  и  $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMeN}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  имеют сопоставимую каталитическую активность в реакциях окисления указанных  $\alpha$ -алкенов; количество окислителя близко к стехиометрическому и его избыток не должен превышать 10–12%; для получения высоких выходов целевых продуктов в реакционной среде необходимо обеспечить оптимальную концентрацию катализатора, при которой  $50 \leq [\text{Sub}]/[\text{Cat}] \leq 250$ .



**Схема 10.** Схема реакции получения монокарбоновых кислот.

При окислении бензилового спирта (**XVII**) при  $83^\circ\text{C}$  был достигнут выход бензойной кислоты (**XVIII**) на уровне 98–99% (против 85% при  $90^\circ\text{C}$  в работе [74]) за счет более тщательного подбора оптимального соотношения  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Sub}] = 3$ . Не-

смотря на то, что в соответствии со стехиометрической реакцией (схема 11) данное соотношение равно 2, для более полного протекания процесса окисления необходим избыток  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Схема 11.** Схема реакции получения бензойной кислоты.

#### 4.3. Окисление спиртов

Окисление линейных спиртов пероксидом водорода проводили на примере реакции окисления октанола-1 (**XV**) (схема 10) в присутствии  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , где Q –  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]^+$  или  $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]^+$  (табл. 4, примеры 14, 15). Продемонстрировано, что при температуре  $90^\circ\text{C}$  и соотношении  $[\text{Sub}]/[\text{Cat}] = 200$  через 3 ч можно достичь 80%-ного выхода *n*-октановой кислоты (**XVI**) против 86%-ного, указанного в работе [73], но полученного через 12 ч.

Характер зависимости выхода бензойной кислоты от  $[H_2O_2]/[Sub]$ , представленной на рис. 14, указывает на наличие переходного участка в области величин соотношений от 1.8 до 3.0. В связи с этим предлагаемый в работе [84] прием дозировки раствора пероксида водорода (трима равными порциями в течение реакции) в реакционную смесь, по-видимому, является оправданным. В этом случае исключается или, по крайней мере, сводится к минимуму протекание реакции разложения  $H_2O_2$ , следовательно, можно ожидать, что величина соотношения  $[H_2O_2]/[Sub]$  будет близка к стехиометрическому значению.

Таким образом, проведенные исследования с целью создания предпосылок фундаментального характера для разработки эффективных подходов к получению ди- и монокарбоновых кислот могут быть интересны для разработки каталитических процессов глубокой переработки углеводородного нефтехимического сырья, протекающих в мягких условиях, в одну стадию и без применения органических растворителей.

#### 4.4. Окисление $\alpha,\beta$ - и $\beta,\gamma$ -ненасыщенных бициклических кетонов

В работах [85, 86] исследована возможность окисления  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных бициклических кетонов, которые образуются в качестве побочных продуктов на стадии жидкофазного каталитического окисления циклогексана (XIX) кислородом воздуха в известных промышленных процессах получения капролактама, адипиновой кислоты и др. Наряду с основным продуктом XX в результате протекания реакции димеризации циклогексанона образуются  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -ненасыщенные циклические кетоны (схема 12): 2-(1-циклогексенил)-1-циклогексанон (XXI) и 2-циклогексилиден-1-циклогексанон (XXII), входящие в состав светлой фракции, получаемой путем перегонки X-масла под вакуумом [87]. Количество таких побочных продуктов составляет от 80 до 100 кг на 1 т переработанного сырья – циклогексана (XIX). Кетон XXI термодинамически неустойчив и при  $150^\circ C$  изомеризуется в XXII. Так как реакция изомеризации равновесная, в обычных условиях будет иметь место смесь изомеров в отношении 90 и 10% соответственно [87].

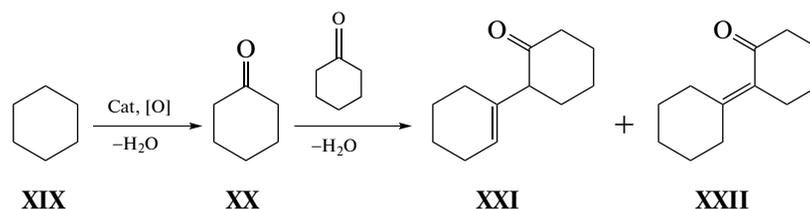


Схема 12. Схема образования циклических кетонов в результате реакции димеризации циклогексанона.

Рассматриваемый подход каталитического окисления пероксидом водорода в двухфазной жидкой системе циклических кетонов (XXI, XXII), имеющих ненасыщенные C=C-связи (схема 13),

может позволить получать такие эпоксиды, как 2-(7-оксабицикло[4.1.0]гепт-1-ил)циклогексанон (XXIII) и 13-оксадиспиро[5.0.5.1]тридекан-1-он (XXIV) [86].

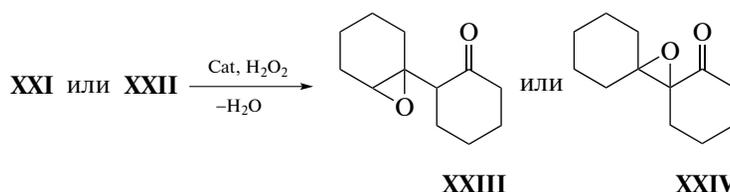


Схема 13. Схема образования эпоксидов при каталитическом окислении кетонов.

Реакции окисления пероксидом водорода  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных циклических кетонов осуществляли при атмосферном давлении, температурах  $55$ – $65^\circ C$  и низких концентрациях катализатора ( $[Sub]/[Cat] = 200$ ) с использованием 1,2-дихлорэтан в качестве органического растворителя.

Из двух испытанных каталитических комплексов  $[(Bu^m)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  и  $[Cet^mPy]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  наибольшую активность проявил последний, в присутствии которого удалось получить эпоксид XXIV с выходом 45% при конверсии исходных веществ XXI и XXII равной 90 и 55% соответственно.

Учитывая то, что эпоксид **XXIII** по окончании окисления при 90%-ной конверсии кетона **XXI** в реакционной смеси не обнаружен, а методом ГХ-МС установлено образование 2,3,4,6,7,8,9-октагидродибензо[*b,d*]фурана и карбоновых кислот, в частности циклопентанкарбоновой кислоты, содержащейся в смеси продуктов в количестве от 8 до 12%, было предположено два наиболее вероятных сценария: 1) образовавшийся эпоксид **XXIII** подвергается деструкции вследствие окислительного расщепления по двойной С=С-связи с образованием карбоновых кислот; 2) имеет место ряд последовательных, в том числе каталитических, превращений кетона **XXI** с появлением соединений, содержащих фурановый цикл.

В пользу первого сценария говорит факт обнаружения в реакционной смеси карбоновых кислот, однако их наличие в продуктах реакции повышает кислотность реакционной массы, что мо-

жет в свою очередь провоцировать реакцию разложения оксиранового кольца. В итоге это способно привести к формированию производных дибензофурана. Образование соединений, содержащих фурановый цикл, наблюдалось в [88], где 2-циклогексилден-1-циклогексанон (**XXIV**) в очень кислой среде превращался в 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидродибензо[*b,d*]фуран. В работе [89] описан механизм реакции циклической дегидратации эпоксида 2-(1-циклогексенил)-1-циклогексанона (**XXIII**) с появлением 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидродибензо[*b,d*]фурана [90].

Для образования эпоксида **XXIV** из кетона **XXII** с участием кислорода пероксогрупп катализатора можно предложить схему механизма протекания реакции в органической фазе, приведенную ниже (схема 14), а регенерация катализатора осуществляется пероксидом водорода на границе раздела фаз (органическая–водная).

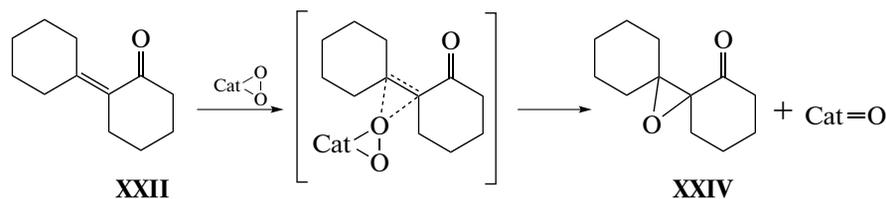


Схема 14. Схема механизма образования 13-оксадиспиро[5.0.5.1]тридекан-1-она (**XXIV**).

Таким образом, с использованием метода межфазного катализа в двухфазных жидких системах показана возможность получения полезных и востребованных продуктов из отходов производства капролактама – “светлой фракции” X-масел: эпоксидов, производных дибензофурана и карбоновых кислот. При этом в присутствии гомогенного бифункционального катализатора состава  $[Cat^mPu]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  окисление пероксидом водорода 2-циклогексилден-1-циклогексанона протекает с образованием эпоксида – 13-оксадиспиро[5.0.5.1]тридекан-1-она, а окисление 2-(1-циклогексенил)-1-циклогексанона приводит к 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидродибензо[*b,d*]фурану и циклопентанкарбоновой кислоте, которая находит применение как стимулятор роста растений.

#### 4.5. Окисление третичных аминов

Химия аминов, безусловно, занимает важное место в тонком органическом синтезе (ТОС), особенно в практических приложениях. Амины, как правило, достаточно стабильные вещества и в реакции окислительной деструкции не вступают, поэтому проводят их так называемую “активацию”, представляющую собой стадию окисления аминов до соответствующих оксидов – физиоло-

гически активных соединений [91]. В связи с этим одним из интенсивно развивающихся направлений в области ТОС является химия *N*-оксидов третичных аминов. Это обусловлено не только высокой физиологической активностью *N*-оксидов [92], но и их синтетическим потенциалом, а именно способностью вступать в ряд важных реакций, таких как Полоновского [93, 94], Бокельхайда [95], Коупа [96], С-функционализации ароматических *N*-оксидов [97], сигматропных перегруппировок [98] и внутримолекулярного окисления [99], а также выступать в роли катализаторов асимметрических реакций [100].

Высокая лабильность третичных аминов, особенно в случае алифатических соединений, обуславливает необходимость проведения синтезов при температурах ниже 40°C и с применением мягких окислителей – органических или неорганических пероксидов [101–103]. Важно отметить, что наиболее экологически благоприятными подходами к синтезу *N*-оксидов являются каталитические методы, основанные на использовании в качестве окислителя пероксида водорода, а в качестве катализаторов – Р–Мо–W-полиоксометаллаты или соли вольфрама/молибдена, которые в водных растворах  $H_2O_2$  способны образо-

вывать пероксополиоксокомплексы металлов. Такой подход реализуется в процессе получения одного из самых распространенных гербицидов – глифосата, где каталитическое окисление *N*-(фосфнометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК) до соответствующего *N*-оксида пероксидом водорода осуществляют в присутствии растворимых в воде соединений вольфрама и/или молибдена [104]. Тем не менее этот процесс имеет существенные недостатки: большие времена реакции (до 2 ч) для достижения практически значимых выходов *N*-оксида ФИДУК; загрязнение целевого продукта вследствие невозможности отделения катализатора [105].

В связи с этим в ИК СО РАН были проведены комплексные исследования [61, 106–113] с целью выяснения возможности решения указанных выше проблем путем применения метода межфазного катализа для осуществления реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода в двухфазной жидкой системе (водная–органическая) с использованием бифункциональных катализаторов на основе комплексов вольфрама состава  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ , где Q – четвертичный аммониевый катион.

Первоначально было установлено, что наилучший результат в каталитической реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода до *N*-оксида среди бифункциональных комплексов вольфрама демонстрируют тетраядерные вольфрамсодержащие пероксокомплексы, из которых наиболее активен

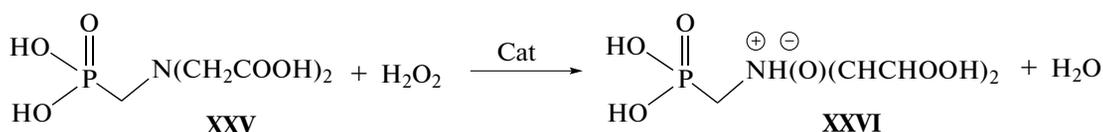


Схема 15. Схема реакции образования *N*-оксида ФИДУК (XXVI).

При исследовании зависимостей скорости реакции ( $W^1$ ) от концентраций катализатора и окислителя было установлено, что при соотношениях  $[\text{ФИДУК}]/[\text{Cat}] > 250$  порядок по катализатору первый, а при соотношении меньше 250 – нулевой; при соотношениях  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ФИДУК}] < 4$  порядок по окислителю первый, а при превышении этого значения – нулевой. Последующее исследование температурной зависимости проводили в области S (рис. 15), где скорость реакции  $W$  уже не зависит от концентраций окислителя и

<sup>1</sup> Скорость реакции ( $W$ ) определяли по величине тангенса угла наклона касательной кривой образования *N*-оксида ФИДУК.

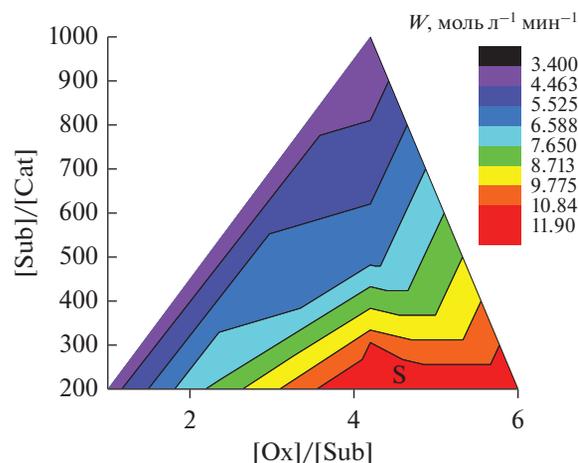


Рис. 15. Зависимость скорости реакции  $W$  от соотношений  $[\text{Sub}]/[\text{Cat}]$  и  $[\text{Ox}]/[\text{Sub}]$ . Условия:  $[\text{ФИДУК}] = 0.050 \text{ M}$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $n = 1000 \text{ об./мин}$ .

комплекс, содержащий катион (метил)-три-*n*-(октил)аммония –  $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  [61]. Поэтому в работе [110] было проведено изучение формальной кинетики реакции каталитического окисления ФИДУК (XXV) пероксидом водорода в условиях межфазного катализа с использованием 30% водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  (схема 15). Пероксид водорода и исходный субстрат – ФИДУК – находились в водной фазе, а катализатор (Cat) – полиоксопероксокомплекс вольфрама  $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  – в органической фазе (толуоле).

катализатора. В этих условиях наблюдается первый порядок по субстрату [106, 110].

В результате было установлено, что с понижением температуры с 70 до  $40^\circ\text{C}$  значения констант скорости реакции уменьшаются. Полученная линейная зависимость в аррениусовских координатах позволила определить значения энергии активации ( $E_a = -R[\Delta \ln k/\Delta(T^{-1})] = 37 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ ) и предэкспоненциального множителя  $A = \exp(11.4) = 8.9 \times 10^5 \text{ мин}^{-1}$ . В этом случае для области S (рис. 15) выражение для скорости реакции преобразуется к следующему виду:  $W = 8.9 \times 10^5 \times [\text{ФИДУК}] \exp(-39000/RT)$ , моль л⁻¹ мин⁻¹.

Рассчитанные значения  $\text{TON} = [\text{моль}_{\text{прод}}]/[\text{моль}_{\text{кат}}]$  и  $\text{TOF} = \text{TON}/\text{ч}$ , наблюдаемые при соотношениях  $[\text{Cat}]/[\text{Sub}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/2500/5000$  и практически количественном выходе *N*-оксида ФИДУК (98%), составляют около 2500 и 2300 соответственно.

Полученные результаты показали, что эта реакция может протекать только в присутствии катализатора и имеет сложный механизм. Роль пероксокомплекса вольфрама  $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  в данном случае заключается в переносе кислорода от окислителя (пероксида водорода) к субстрату *N*-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоте (XXV, схема 15).

Установленные кинетические закономерности влияния различных параметров на исследованный процесс позволяют сделать вывод, что для наиболее эффективного образования *N*-оксида ФИДУК (XXVI) (без образования нежелательных побочных продуктов) реакция окисления XXV пероксидом водорода должна осуществляться в присутствии катализатора  $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  с 4-кратным избытком  $\text{H}_2\text{O}_2$  при соотношении  $[\text{ФИДУК}]/[\text{Cat}] \leq 280$  и температуре не выше  $70^\circ\text{C}$ .

В заключение следует отметить, что полученные данные указывают на принципиальные отличия в механизме каталитического окисления ФИДУК пероксидом водорода в двухфазной жидкой системе по сравнению с ранее рассматриваемыми реакциями, например, окислением пероксидом водорода различных углеводородов, имеющих ненасыщенные углерод-углеродные связи. Когда субстрат и катализатор находятся в органической фазе, а окислитель — пероксид водорода — в водной фазе, реакция окисления субстрата протекает в органической фазе, а регенерация каталитического комплекса осуществляется на границе раздела фаз (см. раздел 3).

В рассматриваемом случае субстрат (ФИДУК) и окислитель ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) находятся в водной фазе, а каталитический комплекс — в органической фазе, поэтому на данном этапе исследований мы полагаем, что взаимодействие катализатора с ФИДУК осуществляется на границе раздела фаз, как и стадия его регенерации пероксидом водорода (схема 16). Более глубокое изучение механизма каталитической реакции окисления ФИДУК до *N*-оксида является предметом дальнейших исследований.

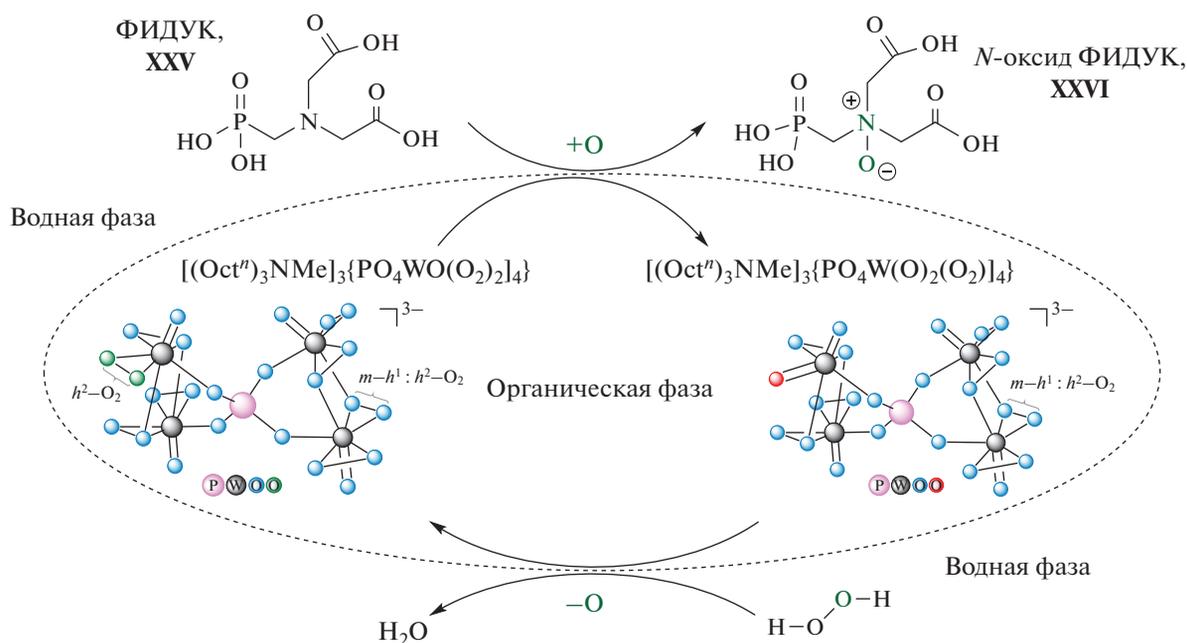


Схема 16. Предполагаемая схема механизма каталитического окисления ФИДУК (XXV) до *N*-оксида ФИДУК (XXVI).

## 5. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Эффективность рассматриваемых металлокомплексных катализаторов  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$

делает их привлекательными для применения в реакциях окислительной функционализации лабильных природных соединений, в частности терпенов, кумаринов, фурфурола, ненасыщенных жирных кислот, а также их производных с

получением веществ с направленной биологической активностью или их предшественников.

### 5.1. Окисление бетулина и его ацетата

К числу наиболее доступных тритерпенов относится пентациклический тритерпеноид – бетулин, который содержится в значительных количествах (до 30–40 мас. %) во внешней коре березы (бересте) [114, 115]. Экстракты бересты, основной компонент которых – бетулин, первоначально применяли как антисептическое средство [116]. Впоследствии было установлено, что бетулин и его производные обладают ранозаживляющей, гипохолестеринемической, противовоспалительной, желчегонной, гепатопротекторной активностью и противоопухолевым действием [117]. В связи с этим развитие новых подходов к синтетическим превращениям тритерпиноидов с участием катализаторов являются актуальным, особенно для медицинской химии.

В работе [118] была изучена возможность реализации метода межфазного катализа в двухфазных системах для окисления бетулина и его диацетата в их эпоксипроизводные.

Тритерпеноид – бетулин – представляет собой кристаллическое соединение, нерастворимое в воде и малорастворимое в большинстве несмешивающихся с водой органических растворителях. Удовлетворительную концентрацию бетулина в органической фазе при температурах выше 70°C удается получить только при использовании хлоруглеводородных растворителей. В реакциях окисления бетулина были применены каталитические системы  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ , где в качестве катализаторов межфазного переноса использовали катионы ( $Q^+$ ):  $[(Bu^t)_4N]^+$ ,  $[(Oct^n)_3NMe]^+$  или  $[CetPy]^+$ . Наиболее эффективной каталитической системой окисления бетулина в трихлорэтилене при температуре 70°C и соотношениях  $[Sub]/[Cat] = 30$  и  $[H_2O_2]/[Sub] = 18$  является  $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ . Использование

данной каталитической системы обеспечивало 100% конверсию бетулина, тогда как в присутствии *N*-гексадецилпиридиния превращение бетулина происходило лишь на 80%, а с тетра-*n*-бутиламмонием конверсия была не выше 50%. Кроме того, было обнаружено, что при низкой концентрации катализатора и окислителя даже при температуре 90°C конверсия не превышала 70%. Увеличение соотношения  $[H_2O_2]/[Sub]$  от 1.5 до 18 и увеличение концентрации катализатора позволило повысить степень превращения бетулина до 100%, но не приводило к росту селективности реакции. Во всех случаях в результате образовывалась смесь нескольких продуктов окисления, ни один из которых не преобладал в реакционной смеси. Лучший результат по выходу эпоксида бетулина (около 30%) достигнут при 70°C, высокой концентрации катализатора ( $[Sub]/[Cat] = 30$ ) и применении трихлорэтилена в качестве органического растворителя.

Отсутствие селективности в изучаемой реакции, по-видимому, вызвано наличием в молекуле бетулина (XXVII) по крайней мере трех наиболее вероятных положений для окислительной функционализации, поэтому для изучения условий окисления ненасыщенной углерод-углеродной связи в качестве субстрата был использован диацетат бетулина, полученный непосредственно из коры березы новым способом, основанным на интеграции стадий выделения бетулина из бетулин-суберинового комплекса коры и его ацилирования при кипячении измельченной бересты в уксусной кислоте [119].

Окисление диацетата бетулина проводили в растворе хлороформа с использованием 35% водного раствора  $H_2O_2$  при температуре 65°C в присутствии тетракис(оксодипероксовольфрамо)фосфат-метилтри-*n*-октиламмония. Было установлено, что 98% конверсия диацетата бетулина (XXVIII) достигается через 4 ч ведения реакции. При этом в качестве продукта реакции с селективностью 90% образуется эпоксид диацетата бетулина (XXIX) по схеме 17.

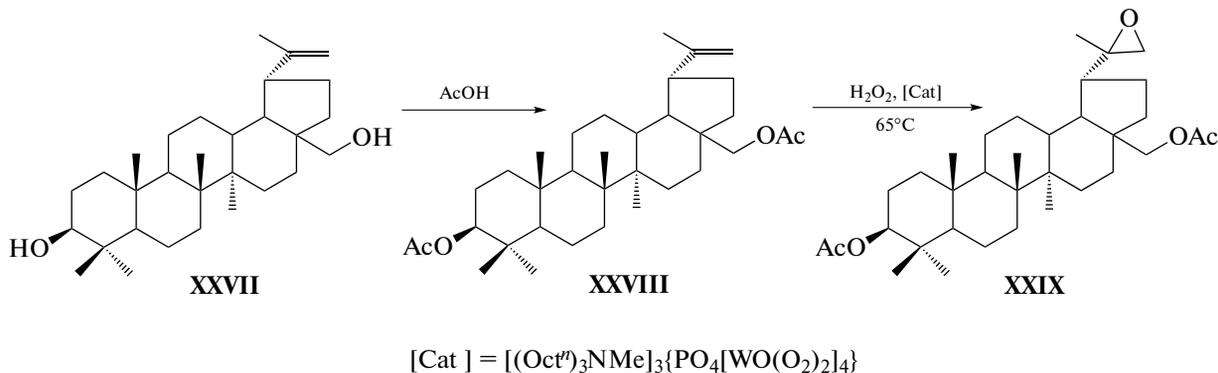


Схема 17. Схема получения эпоксида диацетата бетулина.

Продукт был выделен из реакционной смеси, перекристаллизован из этанола и идентифицирован методом ЯМР-спектроскопии. В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР продукта реакции окисления при 2.55 и 2.69 м. д. находятся два дублета ( $J = 9.2$  Гц), величины химического сдвига (ХС) и констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) соответствуют сигналам протонов терминальной эпокси-группы. В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР продукта реакции присутствуют синглетный и триплетный сигналы, ХС которых (56.92 и 59.87 м. д.) характерны для атомов углерода эпоксидной группы [118].

Таким образом, в исследованных условиях реакция окисления диацетата бетулина осуществляется путем эпоксидирования терминальной двойной связи, при этом высокая конверсия субстрата достигается при соотношениях  $[\text{Sub}]/[\text{Cat}] = 100$  и  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Sub}] = 10$ . Образование эпоксида диацетата бетулина происходит за 6 ч при  $60^\circ\text{C}$  с конверсией 98% и селективностью 90%.

### 5.2. Окисление кумаринов

В работе [46] проверку каталитической активности пероксокомплексов состава  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  проводили на примере реакций окисления пеуцеданина (2-изопропил-3-метокси-7*H*-фууро[3,2-*g*][1]бензопиран-7-он), кото-

рый относится к классу кумаринов, продуцируемых высшими растениями и грибами, а также получаемых синтетическим путем. Они могут служить биологически активными соединениями медицинской направленности и поэтому постоянно находятся в сфере внимания исследователей. Известно [120–124], что модификация фуранового цикла пеуцеданина может приводить к образованию ряда производных, обладающих противовирусной (ВИЧ) и противоопухолевой активностью в отношении различных типов опухолей.

Реакцию окисления пеуцеданина (XXX) 35%-ным водным раствором пероксида водорода ( $[\text{Sub}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.5$ ) осуществляли в растворе хлороформа при температуре кипения растворителя в присутствии 1.2 мол. % катализатора. Установлено, что из двух испытанных комплексов,  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  и  $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , наибольшую активность показал катализатор, содержащий катион цетилпиридиния. В его присутствии через 1 ч ведения реакции конверсия пеуцеданина (XXX) составила 100%. Выделенный продукт (XXXII) (селективность 95%) представляет собой по данным ЯМР-спектроскопии 2-гидроксиореозелон<sup>2</sup>, который, наиболее вероятно, является продуктом превращения промежуточного неустойчивого эпоксида (схема 18).

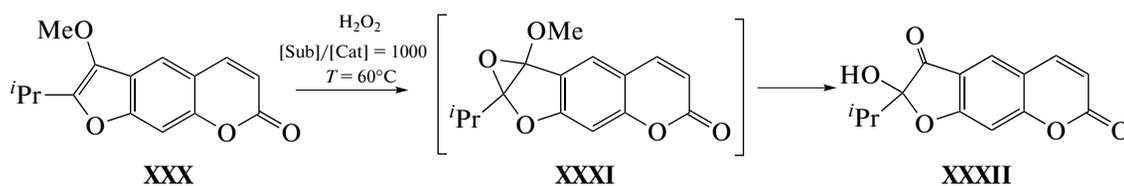


Схема 18. Схема каталитического окисления пеуцеданина.

Таким образом, применение синтезированного комплекса тетра(оксодипероксвольфрамо)-фосфата *N*-гексадецилпиридиния в качестве катализатора для реакции окисления пероксидом водорода пеуцеданина (XXX) позволяет получать в одну стадию кетоспирт, 2-гидроксиореозелон (XXXII), потенциально интересное соединение медицинского назначения. Результат хорошо согласуется с полученными в работе [120] данными.

### 5.3. Окисление альдегидов и кетонов

Одним из наиболее популярных объектов исследований, получаемых из биомассы растительного сырья, является фурфурол, который не толь-

ко широко используется при изготовлении более сорока наименований различных смол, высококачественных моторных масел, теплоизоляционных материалов, присадок к авиационному топливу и др., но и востребован как сырье для ТЭС, в том числе для разработки новых способов синтеза дикарбоновых кислот. В работах [125, 126] показана возможность применения гомогенных оксометаллатных катализаторов для осуществления реакции окисления фурфурола кислородом в двухфазной водно-органической системе. Авторы отмечают, что в оптимизированных условиях ( $110^\circ\text{C}$ , 20 атм, органический растворитель) в присутствии фосфорномолибденовой гетерополикислоты ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) может быть получен вы-

<sup>2</sup> 2-Гидроксиореозелон (2-гидрокси-2-(1-метилэтил)-7*H*-фууро[3,2-*g*][1]бензопиран-3,7-дион). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 0.80 д, 0.98 д (6 H,  $2\text{CH}_3$ ,  $J = 6.8$  Гц), 2.11 септет (1 H,  $J = 6.8$  Гц), 3.89 с(OH), 6.37 д (1 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ,  $J = 9.6$  Гц), 7.13 с (1 H,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 7.98 д (1 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ,  $J = 9.6$  Гц), 8.05 (1 H,  $\text{C}=\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{C}}$ , м. д.): 15.35 к, 1578 к ( $2\text{CH}_3$ ), 33.50 д ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 99.97 д ( $\text{C}=\text{CH}-\text{C}$ ), 109.02 с ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ), 113.73 д ( $\text{HC}=\text{CH}-\text{CO}$ ), 114.18 с ( $\text{CH}=\text{C}-\text{CO}$ ), 117.49 с ( $\text{OH}-\text{C}-\text{Pr}^t$ ), 125.35 д ( $\text{C}=\text{CH}-\text{C}$ ), 144.13 д ( $\text{C}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 159.41 с ( $\text{CO}-\text{O}$ ), 162.42 с ( $\text{CH}=\text{C}-\text{O}$ ), 171.27 с ( $\text{CH}=\text{C}-\text{O}$ ), 198.03 с ( $\text{HOC}-\text{CO}-\text{C}$ ).

ход малеиновой кислоты 34.5% при конверсии фурфурола 50.4%. В случае использования в качестве катализатора  $H_3PV_2Mo_{10}O_{40}$  (90°C, 10 атм, растворитель – ацетонитрил с добавлением уксусной кислоты) возможно достижение суммарного выхода 64% для малеинового ангидрида и малеиновой кислоты.

Имеется ряд работ по изучению кинетики реакций окисления фурфурола пероксидом водорода с применением твердотельных катализаторов. Среди них можно выделить исследования [127–129] проф. Д.Ю. Мурзина с сотр., в которых применены методы математического моделирования с последующим сопоставлением теоретических и экспериментальных результатов. В работах рассмотрены сценарии окисления фурфурола в режимах периодического и полупериодического реакторов с использованием разных катализаторов: пористого поли(этилен-трансплант-полистирола) с функциональными сульфоновыми кислотными группами (Smorex-101) [127]; сульфатированного циркония [128]; микро-мезопористых алюмосиликатов на основе ZSM-5 [129]. Лучший результат был получен в присутствии волокнистого полимера Smorex-101. Высокая селективность и хороший выход янтарной кислоты достигались при 80°C и соотношении  $[H_2O_2]/[Sub] = 4$ . Отмечается, что в полунепрерывном режиме реактора выход янтарной кислоты может достигать 80%. Кроме этого, было обнаружено, что присут-

ствии фурфурола значительно ингибирует побочные реакции и повышает эффективность использования пероксида водорода.

В нашей работе [69] тестирование катализаторов  $[(Bu^n)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ ,  $[(Hex^n)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  и  $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  проводили на примере реакции окисления 2(5H)-фуранона (XXXIII) пероксидом водорода. Лактон 2(5H)-фуранон, содержащий в кольце группу  $-(CO)O-$ , является первичным продуктом окисления фурфурола, получаемого из различных сельскохозяйственных отходов, в том числе кукурузных початков, свекловичного жома, отрубей зерновых культур, древесных опилок и пр. [130]. Соединение XXXIII можно получать окислением фурфурола пероксидом водорода в условиях автокатализа накапливающимися кислотами или в присутствии гомогенных катализаторов на основе солей V, Nb, Mo или Cr [126].

На схеме 19 показаны два возможных пути окисления соединения XXXIII пероксидом водорода: 1) автокатализ накапливающимися кислотами – превращение изомера (XXXIV) 2(3H)-фуранона в янтарную кислоту (XXXVII) – описанный в работах [131, 132]; 2) каталитический, в присутствии комплексов вольфрама состава  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  с образованием 2,3-дигидроксиянтарной (винной) кислоты (XL).

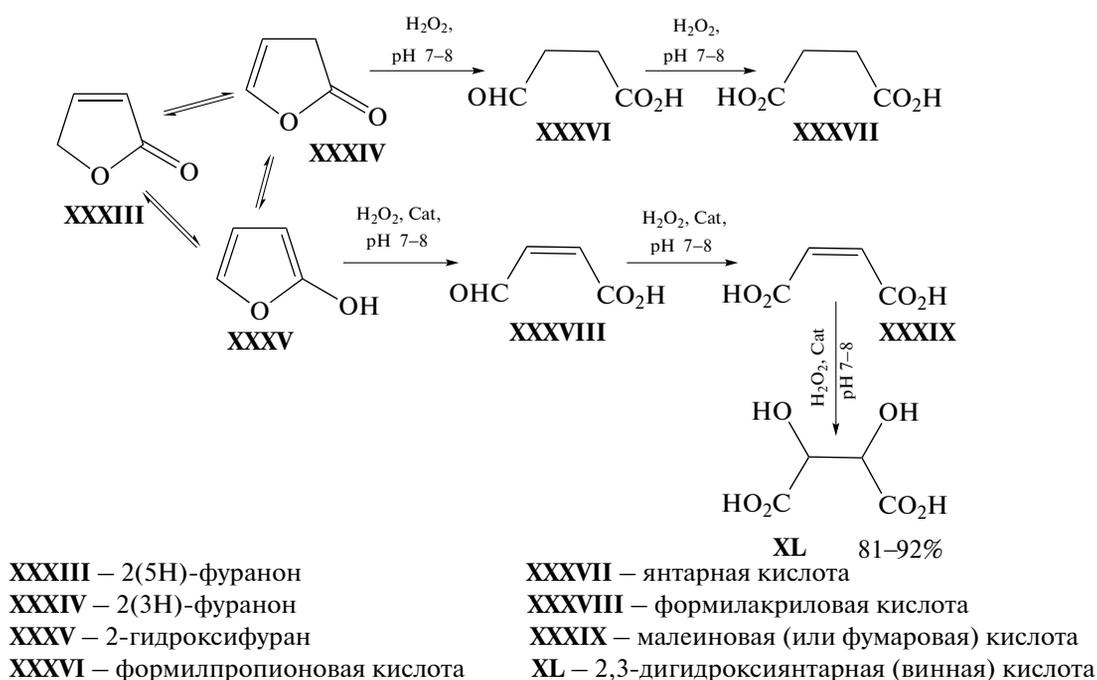


Схема 19. Окисление 2(5H)-фуранона (XXXIII) пероксидом водорода в присутствии катализатора  $Cat = Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ .

Каталитическую реакцию окисления 2(5Н)-фуранона (XXXIII) проводили при температуре 60°C и соотношении  $[Sub]/[Cat] = 1000$  в течение 30 мин с использованием органического растворителя 1,2-дихлорэтана. Применение растворителя связано с низкой растворимостью указанных выше катализаторов в 2(5Н)-фураноне. Выходы 2,3-дигидроксиянтарной кислоты (XL), рассчитанные на основе данных ВЭЖХ, в присутствии этих каталитических комплексов доходили до 81–92%. Установлено, что практически полная конверсия субстрата достигалась за времена реакции 0.5–1.0 ч.

Авторами работы [69] было высказано предположение о том, что, наиболее вероятно, в присутствии катализаторов на основе пероксокомплексов вольфрама реакция идет через превращение изомера (XXXV) 2-гидроксифурана в малеиновую (или фумаровую) кислоту (XXXIX) аналогично схеме, изложенной в работах [132], с последующим ее гидроксигированием до 2,3-дигидроксиянтарной кислоты (XL) [133].

Следует также обратить внимание на следующее. Выбор указанной авторами работы [134] температуры образования янтарной кислоты (20–25°C) в случае автокаталитического окисления 2(5Н)-фуранона обусловлен тем, что ее повышение ведет к более глубокому окислению субстрата с образованием  $CO_2$  и  $H_2O$ .

При проведении реакции в присутствии катализаторов  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  при 60°C глубокое окисление протекает в значительно меньшей степени, поэтому удается достичь высокого выхода 2,3-дигидроксиянтарной кислоты, однако после 30 мин ведения реакции и при наличии большого избытка пероксида водорода в реакционной смеси обнаруживается щавелевая кислота.

Отметим, что 2,3-дигидроксиянтарная кислота и ее соли находят применение в пищевой (добавка E334 – регулятор pH и антиоксидант) и текстильной промышленности (краситель для тканей и закрепитель цвета), в органическом синтезе, аналитической химии и медицине (определение альдегидов и сахара) [135, 136].

#### 5.4. Окисление ненасыщенных жирных кислот и их эфиров

В рамках проблемы использования компонентов, извлекаемых из возобновляемого сырья, рассматриваемые бифункциональные каталитические системы применяли для окисления жирных ненасыщенных кислот и их производных [137, 138]. Ненасыщенные жирные кислоты, выделяемые в достаточных количествах из хвойных, лиственных, ландшафтных и культивируемых растений,

являются альтернативой нефтехимическому сырью и могут служить исходными матрицами и строительными блоками в синтезе сложных органических соединений, в том числе оптически активных, а также био-разлагаемых полимеров [139–141].

Один из источников ненасыщенных жирных кислот – талловые масла, образующиеся в процессе переработки древесины. Талловые масла представляют собой ценный источник получения смоляных кислот (канифоли), но наряду со смоляными кислотами в них содержатся свободные ненасыщенные жирные кислоты (до 40%): олеиновая, линолевая, линоленовая. Среди этих кислот доля олеиновой (*цис*-9-октадеценовой) (XLI) кислоты близка к 80% [142, 143].

По результатам исследований [138, 144–148], проведенных с целью выяснения оптимальных условий окисления пероксидом водорода в двухфазной системе *цис*-9-октадеценовой кислоты в присутствии катализаторов на основе пероксополиоксовольфраматных комплексов, можно сделать следующий общий вывод. Наибольшей активностью из ряда испытанных каталитических комплексов  $[(Bu^r)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ ,  $[CetPy]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ ,  $[(Oct^r)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  обладает последний – тетра(оксодипероксовольфрам)фосфат метилтри-*n*-октиламмония как в реакции эпоксидирования, так и в реакции окислительного расщепления C=C-связи.

Оптимизация условий эпоксидирования олеиновой кислоты (XLI) показала:

– лучший результат наблюдается при соотношении  $[Cat]/[Sub]/[H_2O_2] = 1/1000/2000$  в температурном диапазоне 50–60°C, когда реакция протекает за 6 ч с конверсией 95%, при этом итоговая реакционная смесь содержит до 90% *цис*-9,10-эпоксиоктадекановой кислоты (XLII) и около 5% продуктов олигомеризации и гидролиза оксирановой группы (схема 20);

– реакцию можно проводить без использования органического растворителя, так как были получены одинаковые результаты при протекании реакции в хлороформе, в 1,2-дихлорэтаноле и без растворителя.

– осуществление реакции в отсутствие катализатора при прочих равных условиях может привести лишь к 5% выходу эпоксида XLII наряду с образованием в значительных количествах высокомолекулярных продуктов пероксидного окисления [137, 138].

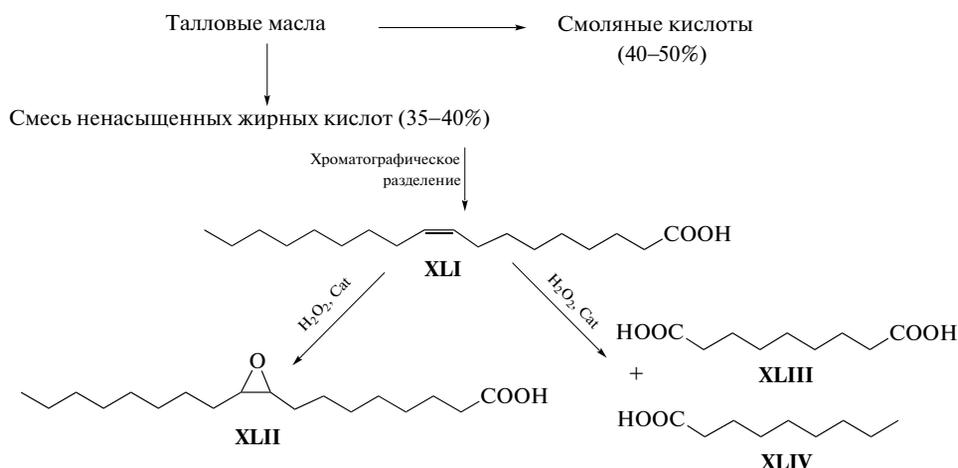


Схема 20. Схема каталитического окисления пероксидом водорода олеиновой кислоты (XLI).

Наиболее активный катализатор  $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$  был протестирован в реакции окислительного расщепления XLI 35% раствором пероксида водорода. Было обнаружено, что для достижения высоких значений конверсии (95%) и селективности (95–96%) необходимо повышение температуры до 85°C и увеличение концентрации катализатора не менее чем в два раза. В результате образуются азелаиновая (1,7 гептандикарбоновая) (XLI) и пеларгоновая (*n*-нонановая) (XLI) кислоты (схема 20).

Еще одним перспективным объектом для окислительной функционализации природных соединений с целью получения предшественников медицинских препаратов является (9Z,12R)-12-гидроксиоктадец-9-еновая (рицинолевая)

кислота (XLI). Благодаря своей доступности (содержится в триглицеридах касторового масла) и асимметрического (R)-центра в 12 положении она представляет собой перспективный синтон для производства хиральных полифункциональных соединений (схема 21). На основе рицинолевой кислоты синтезированы соединения, обладающие противоопухолевой, противовирусной, противоязвенной и противодиабетической активностью [139].

Рицинолевая кислота (XLI) в условиях реакции окислительного расщепления с 84%-ной селективностью превращается в кислоты XLI и 3-гидроксинонановую (XLI), наряду с которыми также образуется около 4% 12-гидрокси-9,10-эпоксидоктадекановой кислоты (XLI).

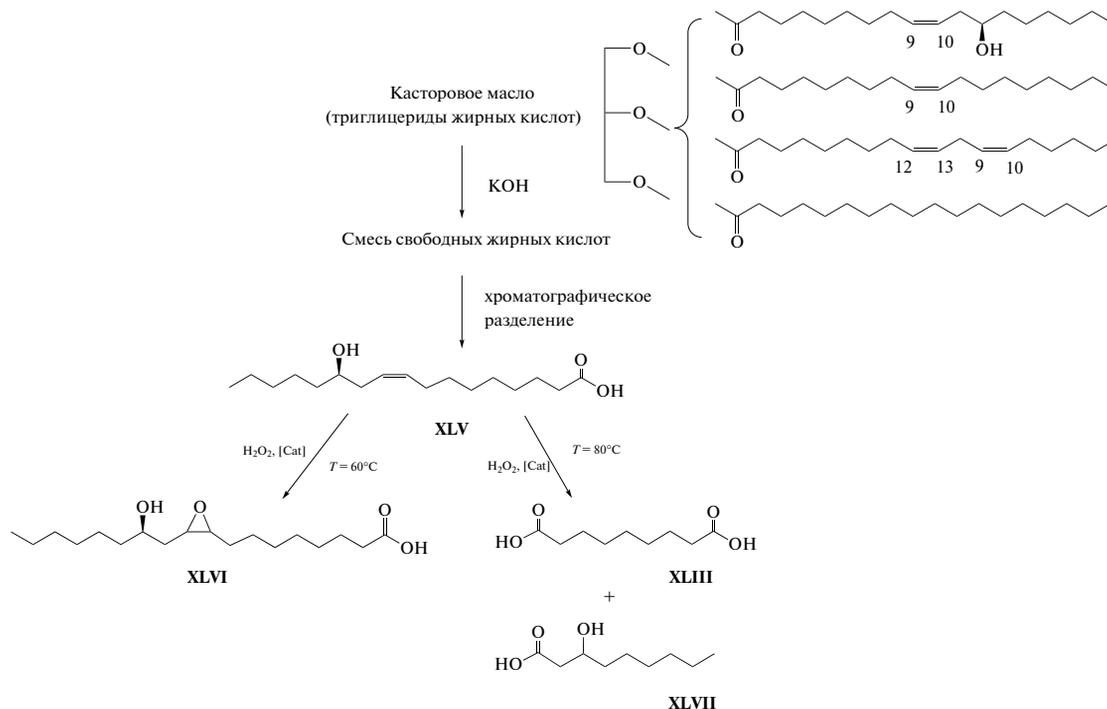


Схема 21. Схема каталитического окисления пероксидом водорода рицинолевой кислоты (XLI).

Найденные оптимальные условия для эпокси-дирования олеиновой кислоты (**XLI**) были применены для эпоксидирования рицинолевой кислоты, а также метиловых эфиров олеиновой и рицинолевой кислот, и были достигнуты довольно хорошие результаты. Так, при соотношении  $[Cat]/[Sub]/[H_2O_2] = 1/1000/2000$  и температуре  $60^\circ C$ , в отсутствие органического растворителя (роль органической фазы выполняет субстрат), в присутствии катализатора  $[(Oct^r)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  был получен эпоксид рицинолевой кислоты (**XLVI**) с 84% селективностью при 93% конверсии субстрата.

Наиболее детально была изучена формальная кинетика эпоксидирования метилового эфира олеиновой кислоты. Показано, что скорость реакции окисления зависит от концентраций катализатора, окислителя и субстрата, а установленные порядки по каждому из указанных компонентов первые. Рассчитанное значение энергии активации для температурного интервала  $40-60^\circ C$  составило  $47 \pm 3$  кДж/моль [147, 148]. Величина кажущейся энергии активации сопоставима со значением  $E_a = 51-53$  кДж/моль, приведенным в работе [149], где эпоксидирование метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла проводили пероксидом водорода при  $50^\circ C$  в присутствии фосфониевых солей в комбинации с фосфорновольфрамовой кислотой.

Таким образом, при осуществлении пероксидного окисления в двухфазной жидкой системе (органическая/водная) реакции окислительного расщепления ненасыщенных жирных кислот (олеиновой и рицинолевой) и их метиловых эфиров протекают с высокими значениями конверсий, близкими к 100%, и селективностью на уровне 84–96% при повышении температуры до  $80-85^\circ C$  и увеличении концентрации катализатора в два раза [137, 138, 145–148] относительно количеств, необходимых для эпоксидирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в обзоре материал демонстрирует возможность решения широкого круга фундаментальных и прикладных задач, связанных с тонким органическим синтезом. В своих исследованиях мы предлагаем стратегию проведения реакций окисления органических соединений в двухфазных жидких системах путем интегрирования приемов межфазного и гомогенного катализа. Для этих целей используются высокоэффективные катализаторы, состоящие из двух функциональных компонентов – пероксополиоксометаллокомплексного аниона и органического катиона, имеющего кватернизованный

азот. Благодаря особенностям комплексов, основанным на специфической структуре, они являются уникальной платформой для доставки кислорода к субстрату в ходе реакций окисления. Интеграция межфазного и гомогенного катализа дает новые возможности управления окислительными реакциями в двухфазных жидких системах для широкого круга органических соединений, позволяя:

- уменьшить количество стадий синтеза;
- осуществлять реакции в мягких условиях при  $T \leq 100^\circ C$  и атмосферном давлении;
- отказаться от использования дополнительных органических растворителей, когда роль органической фазы может выполнять субстрат;
- легко отделять катализатор, когда он и продукт находятся в разных жидких фазах, либо когда получаемый продукт переходит в твердую или газообразную фазы;
- упростить технологии процессов в целом (снижение капитальных затрат, уменьшение отходов производства и др.).

Приведенные во второй части обзора примеры окислительной трансформации продуктов нефтехимии и окислительной функционализации природных соединений, выделенных из возобновляемого сырья, подтверждают, что такой подход является стратегически верным и может рассматриваться как многообещающая альтернатива применению только твердотельных или гомогенных катализаторов.

Мы считаем, что представленные результаты исследований будут важным дополнением для динамического развития единой концепции, объединяющей гомогенно-межфазный и гетерогенный катализ, а также будут способствовать разработке новых каталитических способов получения востребованных продуктов глубокой переработки углеводородного сырья.

\*\*\*

Пока настоящая статья готовилась к публикации, в научной литературе вышел отличный обзор [150], в котором анализируется роль химии в развитии промышленности в мире и ситуация в российской химической промышленности с учетом целей, поставленных в Стратегии научно-технологического развития РФ (СНТР РФ). Авторы подчеркивают, что, несмотря на существенные успехи в области производства крупнотоннажной химической продукции (первых переделов), удельный вес средне- и малотоннажной химии, в том числе ТОС, в общем объеме химиче-

ского производства мал. Анализируя ряд проблем, препятствующих развитию технологий получения продуктов с высокой добавленной стоимостью, авторы указывают на то, что опережающее развитие возможно за счет использования российского научно-исследовательского потенциала. Отмечено, что Минпромторг РФ поддерживает проекты создания средне- и малотоннажных химических производств в соответствии с планом реализации мероприятий по импортозамещению (Приказ Минпромторга № 2025 от 29 мая 2018 г.) и высказывают предположение, что еще ряд приоритетных проектов по производству ключевых продуктов для смежных отраслей экономики будет утвержден в ближайшее время.

В связи с этим хочется надеяться, что рассмотренные подходы и разработанные методы для получения импортозамещающих продуктов малотоннажной химии могут быть востребованы в различных отраслях российской промышленности и внесут вклад в их устойчивое развитие.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

В работу вошли материалы, полученные при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) проекты: № 01-03-32862, № 04-03-32425, № 09-03-00395а, № 12-03-00173а, № 16-03-00127а, № 16-29-10691офи, № 19-03-00202а; Госзадания РАН и ФАНО, проект V.44.2.8; Отделения химии и наук о новых материалах РАН, проекты: № 4.6.3, № 5.7.3; Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проекты: № АААА-А17-1170417100081-1, № ААА-А21-121011390007-7.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГБУН “ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН” П.В. Бердниковой и Н.В. Селивановой за помощь в организации подготовки материала и графического оформления обзора.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pennemann H., Watts P., Haswell S.J., Hessel V., Löwe H. // *Org. Proc. Res. Dev.* 2004. V. 8. № 3. P. 422.
2. Макашкин Л.Л., Пай З.П., Пармон В.Н. // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 2. С. 139. (Makarshin L.L., Pai Z.P., Parmon V.N. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 2. P. 139.)
3. Белецкая И.П., Анаников В.П. // *Журн. органической химии.* 2015. Т. 51. № 2. С. 159. (Beletskaya I.P., Ananikov V.P. // *Russ. J. Org. Chem.* 2015. V. 51. № 2. P. 145.)
4. Пармон В.Н., Адонин Н.Ю. // *Журн. органической химии.* 2015. Т. 51. № 5. С. 767. (Parmon V.N., Adonin N.Yu. // *Russ. J. Org. Chem.* 2015. V. 51. № 5. P. 753.)
5. Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвирун И.П., Вацадзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А., и др. // *Успехи химии.* 2014. Т. 83. № 10. С. 885. (Ananikov V.P., Khemchyan L.L., Ivanova Yu.V., Bukhtiyarov V.I., Sorokin A.M., Prosvirin I.P., Vatsadze S.Z., Medved'ko A.V., Nuriev V.N., Dilman A.D., Levin V.V., Koptuyug I.V., Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Likhobolov V.A. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83. № 10. P. 885.)
6. Политанская Л.В., Селиванова Г.А., Пантелеева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никульшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В. и др. // *Успехи химии.* 2019. Т. 88. № 5. С. 425. (Politanskaya L.V., Selivanova G.A., Panteleeva E.V., Tretyakov E.V., Platonov V.E., Nikul'shin P.V., Vinogradov A.S., Zonov Y.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Vasilyev A.V., Koldobskii A.B., Shilova O.S., Morozova S.M., Burgart Y.V. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. № 5. P. 425.)
7. Wang S.-S., Yang G.-Y. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 11. P. 4893.
8. Pope M.T. Polyoxo Anions: Synthesis and Structure / In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Washington: Georgetown University, 2013. P. 44.
9. Heravi M., Bamoharram F. Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations. Elsevier, 2022. P. 388.
10. Althikrallah H., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 4. P. 2287.
11. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Пармон В.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1994. № 7. С. 1208.
12. Жижина Е.Г., Гогин Л.Л., Родикова Ю.А., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 2. С. 135. (Zhizhina E.G., Gogin L.L., Rodikova Y.A., Bukhtiyarov V.I. // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. № 2. P. 197.)
13. Hill C.L. // In: Polyoxometalates: Reactivity, In Comprehensive Coordination Chemistry II: Transition Metal Groups 3–6. New York: Elsevier Science, 2004. V. 4. P. 679.
14. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. № 6. С. 814.
15. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П. // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 1. С. 75. (Gogin L.L., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 1. P. 69.)
16. Gao Y., Julião D., Silva D.F., de Castro B., Zhao J., Balula S.S. // *Mol. Cat.* 2021. V. 505. P. 111515.
17. Julião D., Gomes A.C., Cunha-Silva L., Valença R., Ribeiro J.C., Pillinger M., de Castro B., Gonçalves I.S.,

- Balula S.S.* // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 589. P. 117154.
18. *Santos I.C.M.S., Balula S.S., Simões M.M.Q., Cunha-Silva L., M. Graca P.M.S., Neves, de Castro B., Cavaleiro A.M.V., Cavaleiro J.A.S.* // Catal. Today. 2013. V. 203. P. 87.
  19. *Santos I.C.M.S., Almeida Paz F.A., Simões M.M.Q., Neves M.G.P.M.S., Cavaleiro J.A.S., Klinowski J., Cavaleiro A.M.V.* // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 351. № 2. P. 166.
  20. *Venturello C., Alneri E., Ricci M.* // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 3831.
  21. *Venturello C., D'Aloisio R., Bart J.C.J., Ricci M.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1985. V. 32. P. 107.
  22. *Venturello C., Ricci M.* // J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1599.
  23. *Matoba Y., Inoue H., Akagi J., Okabayashi T., Ishii Y., Ogawa M.* // Synth. Commun. 1984. V. 14. P. 865.
  24. *Ishii Y., Yamawaki K., Ura T., Yamada H., Yoshida T., Ogawa M.* // J. Org. Chem. 1988. V. 53. № 15. P. 3587.
  25. *Sakaguchi S., Nishiyama Y., Ishii Y.* // J. Org. Chem. 1996. V. 61. P. 5307.
  26. *Kozhevnikov I.V.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 171.
  27. *Noyori R., Aoki M., Sato K.* // Chem. Commun. 2003. № 16. P. 1977.
  28. *Amini M., Haghdoost M.M., Bagherzadeh M.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 83.
  29. *Юфим С.С.* Механизм межфазного катализа. М.: Изд-во Наука, 1984. 264 с.
  30. *Яновская Л.А., Юфим С.С.* Органический синтез в двухфазных системах. М.: Изд-во Химия, 1982. 184 с.
  31. *Gibson N.A., Hosking J.N.* // Aust. J. Chem. 1965. V. 18. № 1. P. 123.
  32. *Starks C.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 1. P. 195.
  33. Межфазный катализ: Химия, катализаторы и применение. Под ред. Ч.М. Старкс. М.: Изд-во Химия, 1991. 157 с.
  34. *Островский В.А.* // Соросовский образовательный журн. 2000. Т. 6. № 11. С. 30.
  35. *Sheldon R.A.* // Chem. Ind. 1992. P. 903.
  36. *Payne G.B., Williams P.H.* // J. Org. Chem. 1959. V. 24. P. 54.
  37. *Bregeault J.-M., Vennat M., Salles L., Piquemal J.-Y., Mahha Y., Briot E., Bakala P.C., Atlamsani A., Thouvenot R.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 250. P. 177.
  38. *Duncan D.C., Chambers R.C., Hecht E., Hill C.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 2. P. 681.
  39. *Venturello C., D'Aloisio R.* // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 1553.
  40. *Salles L., Aubry C., Thouvenot R., Robert F., Chottard G., Thouvenot R., Ledon H., Bregeault J.M.* // New. J. Chem. 1993. V. 17. № 5. P. 367.
  41. *Timofeeva M.N., Pai Z.P., Tolstikov A.G., Kustova G.N., Selivanova N.V., Berdnikova P.V., Brylyakov K.P., Shangina A.B., Utkin V.A.* // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. № 2. P. 480.
  42. *Pai Z.P., Kochubey D.I., Berdnikova P.V., Kanazhevskiy V.V., Prikhod'ko I.Yu., Chesalov Yu.A.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 332. № 1–2. P. 122.
  43. *Aubry C., Chottard G., Platzter N., Bregeault J.-M., Thouvenot R., Chauveau F., Huet C., Ledon H.* // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 23. P. 4409.
  44. *Вольнов И.И.* Пероксокомплексы хрома, молибдена, вольфрама. М.: Изд-во Наука, 1989. 176 с.
  45. *Пай З.П., Толстиков А.Г., Бердникова П.В., Кустова Г.Н., Хлебникова Т.Б., Селиванова Н.В., Шангина А.Б., Костровский В.Г.* // Изв. АН, сер. хим. 2005. № 8. С. 1794.
  46. *Kochubey D.I., Berdnikova P.V., Pai Z.P., Chesalov Yu.A., Kanazhevskiy V.V., Khlebnikova T.B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2013. V. 366. P. 341.
  47. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Kochubey D.I., Vorontsov I.I., Bubnov Y.N.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. № 1. P. 149.
  48. *Rehr J.J., Ankudinov A.L.* // Radiat. Phys. Chem. 2004. V. 70. № 1–3. P. 453.
  49. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Изд-во Наука, 1974. 231 с.
  50. *Кочубей Д.И.* EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: Изд-во Наука, 1992. 145 с.
  51. *Pai Z.P., Chesalov Yu.A., Berdnikova P.V., Uslamin E.A., Yushchenko D.Yu., Uchenova Yu.V., Khlebnikova T.B., Baltakhin V.P., Kochubey D.I., Bukhtiyarov V.I.* // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 604. P. 117786.
  52. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A. Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C. et al.* Gaussian 98 (Revision A.1x). Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2001.
  53. *Baltakhin V.P., Yurchenko E.N., Podosenin A.V.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. V. 158. № 1. P. 399.
  54. *Ларичев Ю.В., Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Тузиков Ф.В., Пай З.П.* // Журн. структурной химии. 2020. Т. 61. № 10. С. 1652. (*Larichev Yu.V., Selivanova N.V., Berdnikova P.V., Tuzikov F.V., Pai Z.P.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 10. P. 1568.)
  55. *Ларичев Ю.В., Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Пай З.П.* // Журн. структурной химии. 2022. Т. 63. № 8. С. 95215. (*Larichev Y.V., Selivanova N.V., Berdnikova P.V., Pai Z.P.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 8. P. 1215.)
  56. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Изд-во Наука, 1986. 279 с. (*Svergun D.I., Feigin L.A.* Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. New-York: Plenum Press, 1987. 335 p.)
  57. *Furukawa H., Nakamura T., Inagaki H., Nishikawa E., Imai C., Misono M.* // Chem. Lett. 1988. V. 17. № 5. P. 877.
  58. *Lee K.-Y., Itoh K., Hashimoto M., Mizuno N., Misono M.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 82. P. 583.
  59. *Valentin C.D., Gisdakis P., Yudanov I.V., Rosch N.* // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 10. P. 2996.
  60. *Jahier C., Mal S.S., Al-Oweini R., Kortz U., Nlate S.* // Polyhedron. 2013. V. 57. P. 57.

61. *Pai Z.P., Yushchenko D.Y., Khlebnikova T.B., Parmon V.N.* // Catal. Commun. 2015. V. 71. P. 102.
62. *Espenson J.H., Zhu Z., Zauche T.H.* // J. Org. Chem. 1999. V. 64. № 4. P. 1191.
63. *Пай З.П., Пармон В.Н., Бескопильный А.М., Бердникова П.В., Тучапская Д.П.* Патент РФ № 2335341, 2008.
64. *Пармон В.Н., Пай З.П., Оленева П.В., Бердникова П.В., Мальшева Л.В.* Патент РФ № 2554000, 2015.
65. *Бухтияров В.И., Пай З.П., Тучапская Д.П., Селиванова Н.В., Клименко А.С., Бердникова П.В., Тертишников И.В.* Патент РФ № 2697582, 2019.
66. *Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., Dijkstra A.* // Catal. Today. 2000. V. 57. № 1–2. P. 157.
67. *Sheldon R.A.* // Chemtech. 1991. V. 21. № 9. P. 566.
68. *Sheldon R.A.* // Top. Curr. Chem. 1993. V. 164. P. 21.
69. *Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Пай З.П.* // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. № 5. С. 344. (*Selivanova N.V., Berdnikova P.V., Pai Z.P.* // Catal. Indust. 2021. V. 13. № 2. P. 111.)
70. *Antonelli E., D'Aloisio R., Fiorani T., Venturello C.* // J. Org. Chem. 1998. V. 63. № 21. P. 7190.
71. *Sato K., Aoki M., Noyory R.* // Science. 1998. V. 281. № 5383. P. 1646.
72. *Pai Z.P., Selivanova N.V., Oleneva P.V., Berdnikova P.V., Beskopyl'nyi A.M.* // Catal. Commun. 2017. V. 88. P. 45.
73. *Guo M.-L.* // Green Chem. 2004. V. 6. № 6. P. 271.
74. *Venturello C.* // J. Org. Chem. 1991. V. 56. № 20. P. 5924.
75. *Mrowca J.J.* Patent US № 3906015, 1975.
76. *Mrowca J.J.* Patent US № 4257973, 1981.
77. *Лакеев С.Н., Карчевский С.Г., Майданова И.О., Алексашев В.И.* // Сб. матер. межрегиональной научно-практич. конф. “Инновационные процессы в области образования, науки и производства”. Нижнекамск. 2004. URL: <http://chemteq.ru/articles/olefin.html>
78. *Razumovskii S.D., Zaikov G.E.* // Russ. Chem. Rev. 1980. V. 49. № 12. P. 1163.
79. *Глянц И.Р., Береснев В.В., Петухов А.А., Клочков В.В.* // Журн. прикладной химии. 1993. Т. 66. № 5. С. 1179.
80. *Бердникова П.В., Селиванова Н.В., Оленева П.В., Пай З.П.* // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 6. С. 455. (*Berdnikova P.V., Selivanova N.V., Oleneva P.V., Pai Z.P.* // Catal. Indust. 2018. V. 10. № 2. P. 105.)
81. *Xue J., Wang A., Yin H., Wang J., Zhang D., Chen W., Yu L., Jiang T.* // J. Ind. Eng. Chem. 2010. V. 16. № 2. P. 288.
82. *Chen J., Hua L., Zhu W., Zhang R., Guo L., Chen C., Gan H., Song B., Hou Zh.* // Catal. Commun. 2014. V. 47. P. 18.
83. *Poli E., Bion N., Barrault J., Casciato S., Dubois V., Pouilloux Y., Clacens J.-M.* // Catal. Today. 2010. V. 157. № 1–4. P. 371.
84. *Bi Y.L., Zhou M.J., Hu H.Y., Wei Ch.P., Li W.X., Zhen K.J.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 72. № 1. P. 73.
85. *Пай З.П., Бердникова П.В., Носиков А.А., Хлебников Б.М.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. № 4. С. 421.
86. *Пай З.П., Бердникова П.В., Носиков А.А.* // Журн. прикладной химии. 2007. Т. 80. № 12. С. 2022.
87. *Красных Е.Л., Глазко И.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В., Тихонова И.А.* // Химическая промышленность. 2002. Т. 6. С. 53.
88. *Светозарский С.В., Феллер К.Л., Самитов Ю.Ю., Зильберман Е.Н., Разуваев Г.А.* // Изв. АН. СССР, сер. хим. 1964. № 1. С. 121.
89. *Creese M.W., Smisson E.E.* // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 1. P. 169.
90. *Катаев В.Е. Исследования Б.А. Арбузова в области изомеризации и стереохимии бициклических мономеренов.* Казань: Изд-во КГУ, 2003. С. 205.
91. *Jia D., Wang L., Li C., Wang X.* // Fluid Phase Equilib. 2012. V. 327. № 5. P. 1.
92. *Mfuh A.M., Larionov O.V.* // Curr. Med. Chem. 2015. V. 22. № 24. P. 2819.
93. *Bur S.K.* // Comprehensive Organic Synthesis II. Elsevier. 2014. V. 6. P. 755.
94. *Do Pham D.D., Kelso G.F., Yanga Y., Hearn M.T.W.* // Green Chem. 2014. V. 16. № 3. P. 1399.
95. *Massaro A., Mordini A., Mingardi A., Klein J., Andreotti D.* // Eur. J. Org. Chem. 2011. V. 2011. № 2. P. 271.
96. *Ellis G.L., O'Neil I.A., Ramos V.E., Cleator E., Kalindjian S.B., Chorlton A.P., Tapolczay D.J.* // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. № 10. P. 1683.
97. *Larionov O.V., Stephens D., Mfuh A., Chavez G.* // Org. Lett. 2014. V. 16. № 3. P. 864.
98. *Commandeur C., Commandeur M., Bathany K., Kauffmann B., Edmunds A.J.F., Maienfisch P., Ghosez L.* // Tetrahedron. 2011. V. 67. № 51. P. 9899.
99. *Cui L., Peng Y., Zhang L.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 24. P. 8394.
100. *Oh K., Li J.-Y., Ryu J.* // Org. Biomol. Chem. 2010. V. 8. № 13. P. 3015.
101. *Bull J.A., Mousseau J.J., Pelletier G., Charette A.B.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 5. P. 2642.
102. *Yan G., Borah A.J., Yang M.* // Adv. Synth. Catal. 2014. V. 356. № 11–12. P. 2375.
103. *Cai X., Sha M., Guo Ch., Pan R.M.* // Asian J. Chem. 2012. V. 24. № 9. P. 3781.
104. *Tian J., Shi H., Li X., Yinc Y., Chen L.* // Green Chem. 2012. V. 14. № 7. P. 1990.
105. *Fields D.L.* Patent US № 5023369, 1991.
106. *Ющенко Д.Ю.* Каталитическое окисление N-замещенных аминфосфорных кислот пероксидом водорода в жидкофазных системах с образованием глифосата. Дис. ... к.х.н., Новосибирск, 2021.
107. *Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 3. С. 283. (*Yushchenko D.Y., Khlebnikova T.B., Pai Z.P., Bukhtiyarov V.I.* // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 3. P. 331.)
108. *Yushchenko D.Y., Malysheva L.V., Baranova S.S., Khlebnikova T.B., Pai Z.P.* // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 11. P. 961.

109. *Пай З.П., Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пармон В.Н.* Патент РФ № 2618629, 2017.
110. *Yushchenko D.Y., Pai Z.P., Khlebnikova T.B.* // *Catal. Lett.* 2021. V. 152. P. 2025.
111. *Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пай З.П.* // *Наука и технологии Сибири.* 2022. Т. 5. С. 89.
112. *Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Баранова С.С.* Патент РФ № 2775230, 2022.
113. *Хлебникова Т.Б., Конев В.Н., Яковлева Е.Ю., Ющенко Д.Ю., Пай З.П.* Патент РФ № 2753453, 2021.
114. *Achrem-Achremowicz J., Janeczko Z.* // *Wiadomosci Chemiczne.* 2003. V. 57. № 3–4. P. 223.
115. *Кислицын А.Н.* // *Химия древесины.* 1994. № 3. С. 3.
116. *Sheth K., Bianchi E., Wiedhope R., Gole J.R.* // *J. Pharm. Sci.* 1973. V. 62. № 1. P. 139.
117. *Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2005. № 1. С. 1.
118. *Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Кузнецов Б.Н., Матцат Ю.В., Кузнецова С.А., Бердникова П.В., Скворцова Г.П.* // *Журн. Сибирского федерального университета. Серия: Химия.* 2008. Т. 1. № 3. С. 277.
119. *Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Редькина Е.С., Соколенко В.А., Скворцова Г.П.* Патент РФ № 2324700, 2008.
120. *Osadchii S.A., Shul'ts E.E., Shakirov M.M., Tolstikov G.A.* // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2006. V. 55. № 2. P. 375.
121. *Шульц Э.Э., Петрова Т.Н., Шакиров М.М., Черняк Е.И., Покровский Л.М., Нехорошев С.А., Толстиков Г.А.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2003. № 4. С. 683.
122. *Ito C., Itoigawa M., Mishina Y., Filho V.C., Enjo F., Tokuda H., Hishino H., Furukawa H.* // *J. Nat. Prod.* 2003. V. 66. № 3. P. 368.
123. *Guilet D., Helesbeux J.J., Seraphin D., Sevenet T., Richomme P., Bruneton J.* // *J. Nat. Prod.* 2001. V. 64. № 5. P. 563.
124. *Appendino G., Bianchi F., Bader A., Campagnuolo C., Fattorusso E., Tagliatalata Scafati O., Blanco Molina M., Macho A., Fiebich B.L.* // *J. Nat. Prod.* 2004. V. 67. № 4. P. 532.
125. *Guo H., Yin G.* // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. № 35. P. 17516.
126. *Lan J., Lin J., Chen Z., Yin G.* // *ACS Catal.* 2015. V. 5. № 4. P. 2035.
127. *Saleem F., Muller P., Eranen K., Warna J., Murzin D.Yu., Salmi T.* // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2017. V. 92. № 9. P. 2206.
128. *Murzin D.Yu., Bertrand E., Tolvanen P., Devyatkov S., Rahkila J., Eranen K., Warna J., Salmi T.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 30. P. 13516.
129. *Shcherban N.D., Varakov R.Yu., Sergiienko S.A., Eranen K., Warna J., Murzin D.Yu.* // *Catal. Lett.* 2022. V. 152. № 10. P. 2920.
130. *Бадовская Л.А., Латашко В.М., Посконин В.В., Грунская Е.П., Тюхтенева З.И., Рудакова С.Г., Пестунова С.А., Саркисян А.В.* // *Химия гетероциклических соединений.* 2002. № 9. С. 1194.
131. *Бадовская Л.А., Посконин В.В.* // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56. № 2. С. 172.
132. *Пономаренко Р.И.* Реакции в системе фурфурол–пероксид водорода при регулируемых значениях рН. Дис. ... к.х.н., Краснодар, 2003.
133. *Nguyen V.T., Wiskur Sh.L., Ansllyn E.V.* // *Org. Lett.* 2004. V. 6. № 15. P. 2499.
134. *Пономаренко Р.И., Бадовская Л.А., Латашко В.М.* // *Химия гетероциклических соединений.* 2002. № 9. С. 1204.
135. *Kassaian J.-M. Tartaric Acid / Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2002.
136. Большая российская энциклопедия. URL: <https://bigenc.ru/chemistry/text/1914990>
137. *Pai Z.P., Khlebnikova T.B., Mattsat Y.V., Parmon V.N.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. V. 98. № 1. P. 1.
138. *Khlebnikova T.B., Pai Z.P., Fedoseeva L.A., Mattsat Y.V.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. V. 98. № 1. P. 9.
139. *Belousov A.S., Esipovich A.L., Kanakov E.A., Otopkova K.V.* // *Sustain. Energy Fuels.* 2021. V. 5. № 18. P. 4512.
140. *Cerone M., Smith T.K.* // *Front. Nutrit.* 2021. V. 8. P. 570401.
141. *Meng Y., Taddeo F., Freitas Aguilera A., Cai X., Russo V., Tolvanen P., Leveneur S.* // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 7. P. 765.
142. *John G., Nagarajan S., Kumar Vemula P., Silverman J.R., Pillaid C.K.S.* // *Prog. Polym. Sci.* 2019. V. 92. P. 158.
143. *Афанасьев Н.И., Макаревич Н.А., Селиванова Н.В., Селянина С.Б., Тельтевская С.Е., Труфанова М.В.* // *Инновации.* 2003. № 4. С. 67.
144. *Пай З.П.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2013. Т. 21. № 3. С. 267.
145. *Пай З.П., Пармон В.Н.* / Сб. научных трудов Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Минск: Изд. дом Белорусская наука, 2008. С. 346.
146. *Пай З.П., Кочубей Д.И., Пармон В.Н.* / Сб. научных трудов Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Минск: Изд. дом Белорусская наука, 2011. С. 423.
147. *Uslamin E.A., Khlebnikova T.B., Mattsat Y.V., Pai Z.P.* / 22nd European Biomass Conference and Exhibition. Hamburg, Germany, 2014.
148. *Ющенко Д.Ю., Пай З.П., Ученова Ю.В., Хлебникова Т.Б.* // *Кинетика и катализ.* 2023. Т. 64. № 3. С. 298.
149. *Musik M., Janus E., Pelech R., Salacinski L.* // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 9. P. 1058.
150. *Егоров М.П., Максимов А.Л., Музафаров А.М., Нуфантьев Н.Э., Цивадзе А.Ю.* // *Вестник РАН.* 2022. Т. 92. № 2. С. 103.

## Catalysts for Liquid-Phase Oxidation of Organic Compounds by Hydrogen Peroxide: Homogeneous and Phase-Transfer Systems

Z. P. Pai<sup>1</sup>, \*, V. N. Parmon<sup>1</sup>, and V. I. Bukhtiyarov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Ac. Lavrentieva ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

*\*e-mail: zpai@catalysis.ru*

The review presents a comparative analysis of promising homogeneous metal complex catalysts and presents the results of studies on the synthesis and determination of the structural characteristics of effective catalysts for the oxidation of organic compounds with hydrogen peroxide –  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  (Q is a quaternary ammonium cation) – using methods EXAFS, SAXS, NMR, Raman and IR spectroscopy. The possibilities of using bifunctional homogeneous peroxopolyoxo complexes of metals in combination with organic cations having quaternized nitrogen under the conditions of interfacial catalysis are considered, using examples of reactions of oxidation of various classes of organic compounds with hydrogen peroxide to obtain popular products – aliphatic and aromatic epoxides, mono- and dicarboxylic acids, as well as biologically active compounds for medical and agro-industrial purposes.

**Keywords:** oxo- and peroxopolyoxometalates, quaternary ammonium cations, EXAFS, SAXS, NMR, Raman and IR spectroscopy, homogeneous and phase-transfer catalysis, liquid-phase oxidation of organic compounds, hydrogen peroxide