

УДК 547.313:547.717

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕАКЦИИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА И АЛЛИЛХЛОРИДА В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

<sup>1</sup>Агейкина О.В., <sup>2</sup>Метелева Г.П.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет», Тюмень, e-mail: berlinao@yandex.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет», Тюмень, e-mail: gpmeteleva@inbox.ru

Проведено исследование реакций эпексидирования непредельных соединений пероксидом водорода в присутствии пероксогетерополисоединений вольфрама (VI) и фосфора (V), генерирующихся *in situ*, в условиях межфазного катализа. Изучены кинетические особенности реакции эпексидирования циклогексена и аллилхлорида в двухфазных системах и определены условия, при которых обеспечивается кинетический режим протекаемых процессов. Показано, что скорость процесса эпексидирования циклогексена и аллилхлорида определяется скоростью стадии эпексидирования субстрата в органической фазе.

**Ключевые слова:** эпексидирование, межфазный катализ, межфазный переносчик

## THE KINETIC CHARACTERISTICS OF THE REACTION OF EPOXIDATION OF CYCLOHEXENE AND ALLYLCHLORIDE IN TWO-PHASE SYSTEMS

<sup>1</sup>Ageikina O.V., <sup>2</sup>Meteleva G.P.

<sup>1</sup>Tyumen state architectural-building University, Tyumen, e-mail: berlinao@yandex.ru;

<sup>2</sup>Tyumen state University, Tyumen, e-mail: gpmeteleva@inbox.ru

The study of the epoxidation reactions of unsaturated compounds with hydrogen peroxide in the presence of peroxocarbonate tungsten (VI) and phosphorus (V), generated *in situ*, in the conditions of phase transfer catalysis. Studied kinetic features of reactions epoxidation of cyclohexene and allylchloride in two-phase systems, and conditions, which provide for the kinetic mode of the proceeding processes. It is shown that the speed of the process of epoxidation of cyclohexene and allylchloride is determined by the speed stage epoxidation of the substrate in the organic phase.

**Keywords:** the epoxidation, interphase catalysis, interphase carrier

Эпексидирование олефинов пероксидом водорода в двухфазных водно-органических системах с использованием метода межфазного катализа (МФК) представляет существенный интерес для селективного органического синтеза. При участии пероксогетерополисоединений вольфрама (VI) и фосфора (V), образующихся *in situ*, реализуется нерадикальный процесс окисления, что обеспечивает более высокую селективность образования эпексида.

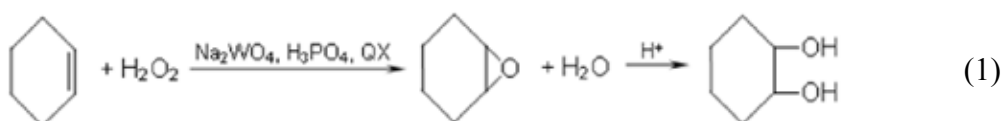
Высокая каталитическая активность при этом фосфорновольфрамовых гетерополисоединений обусловлена способностью атомов вольфрама при взаимодействии с пероксидом водорода образовывать циклические пероксокомплексы, а также специфическим влиянием атомов фосфора в промежуточных активных структурах.

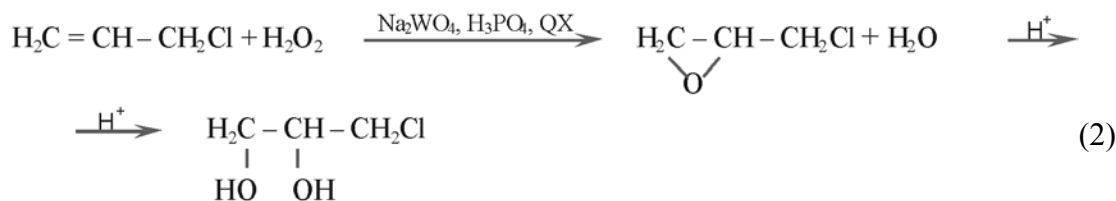
Разработка активных каталитических систем для эпексидирования непредель-

ных соединений разбавленными водными растворами пероксида водорода, основанная на использовании двух перспективных подходов – метода межфазного катализа и катализа пероксогетерополисоединениями вольфрама (VI) и фосфора (V), является актуальной задачей. Это подтверждается тем, что, несмотря на значительные успехи в этой области исследований, большинство известных литературных методик не обеспечивают достаточно высокой эффективности и селективности процессов эпексидирования различных субстратов.

### Материалы и методы исследования

Для изучения каталитической активности пероксогетерополисоединений W(VI) и P(V) в зависимости от их состава и условий образования *in situ* в каталитических системах, были выбраны модельные реакции эпексидирования циклогексена и аллилхлорида пероксидом водорода:





В качестве основного катализатора использовали комплекс Вентурелло  $\text{Q}_3[\text{PO}_4\{\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2\}_4]$  [8] (обозначаемый также в виде  $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$ ), образующийся *in situ*. Эпоксидирование непредельных субстратов проводили в двухфазной водно-органической системе в присутствии фосфорно-вольфрамовых гетерополиосоединений, которые формировались в водной фазе системы при смешивании водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В термостатируемый реактор, снабженный магнитной мешалкой ( $w=1200$  об/мин) и обратным холодильником, при 323 К вносили навеску межфазного переносчика ( $\text{Q}^+\text{X}^-$ ), в качестве которого использовали цетилпиридиний бромид (ЦПБ), добавляли органическую фазу (оф) (органический растворитель – 1,2-дихлорэтан и субстрат). Затем вливали приготовленную водную фазу (вф), предварительно доведенную до определенного значения pH с помощью 30%-ных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaOH}$ . При необходимости разделение фаз после реакции достигалось путем центрифугирования. Объем смеси составлял 4 мл водной фазы и 2 мл органической фазы, содержащей 6,13 моль/л аллилхлорида или 4,94 моль/л циклогексена в 1,2-дихлорэтано.

Анализ продуктов эпоксидирования циклогексена и хлористого аллила проводили методом ГЖХ на газовом хроматографе «CHROM-5». По данным ГЖХ при эпоксидировании аллилхлорида основным продуктом реакции является 3-хлор-1,2-эпоксипропан

(эпихлоргидрин), достаточно устойчивый к гидролизу с образованием 3-хлорпропандиола-1,2. При эпоксидировании циклогексена основным продуктом реакции является эпоксициклогексан, способный гидролизоваться в довольно кислых средах с образованием циклогександиола-1,2.

### Результаты исследования и их обсуждение

В условиях межфазного катализа в системе  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$  формирование пероксогетерополианионов  $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$  происходит в водной фазе (*in situ*), затем они стабилизируются липофильными катионами межфазного переносчика ( $\text{Q}^+$ ) на поверхности раздела фаз (ПРФ) и переносятся в органическую фазу, где происходит взаимодействие пероксогетерополианионов с молекулами субстрата. Далее катализатор регенерируется пероксодом водорода в водной фазе. В [2] на примере эпоксидирования алкенов в присутствии одного из наиболее активных пероксосоединений  $\text{Q}_3[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]$  была предложена следующая схема каталитического цикла:

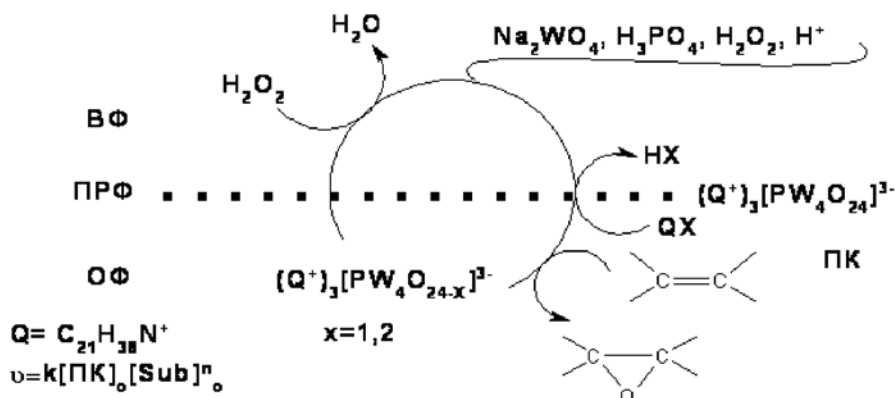


Схема 1. Каталитический цикл эпоксидирования ( $\text{Q}^+ = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ )

В соответствии со схемой 1, использование каталитических реакций эпоксициклирования непредельных соединений пероксидом водорода в двухфазных системах в условиях межфазного катализа в качестве метода исследования каталитической активности пероксогетерополисоединений возможно только при соблюдении некоторых условий.

Прежде всего, полный механизм процесса эпоксициклирования включает стадию переноса пероксогетерополианионов из водной фазы в органическую и, следовательно, для обеспечения кинетического режима

в двухфазных системах реакции должны протекать без диффузионных осложнений.

В данной работе кинетический режим процесса обеспечивался за счет интенсивного перемешивания системы со скоростью ( $w$ ) 1200 об/мин. Как видно из рис. 1, при  $w \geq 900$  об/мин выходы эпоксидов при эпоксициклировании аллилхлорида и циклогексена уже не зависят от интенсивности перемешивания системы. В этом случае для переноса реагентов между фазами применима модель экстракционного равновесия.

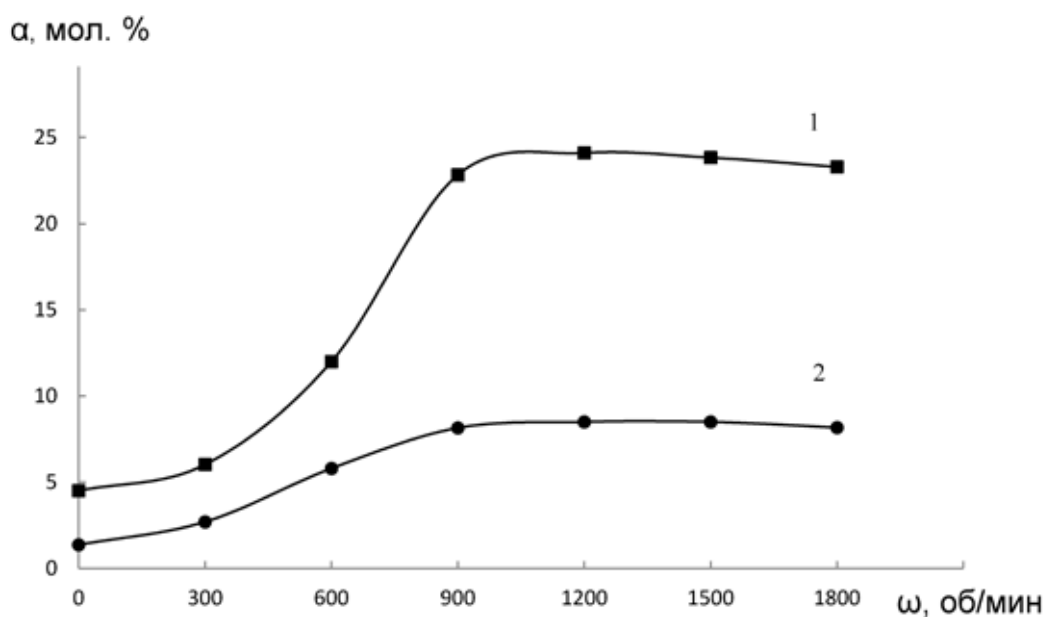


Рис. 1. Зависимости выхода эпоксида от интенсивности перемешивания, при эпоксициклировании:

1 – циклогексена:  $(C_{Na_2WO_4})_{эф} = 0,05 M$ ,  $(C_{H_2PO_4})_{эф} = 0,0125 M$ ,  
 $(C_{C_6H_{10}})_{эф} = 4,94 M$ ,  $(C_{ППВ})_{эф} = 0,036 M$ ,  $pH = 2,25$ ;  
 2 – аллилхлорида:  $(C_{Na_2WO_4})_{эф} = 0,075 M$ ,  $(C_{H_2PO_4})_{эф} = 0,019 M$ ,  $(C_{C_3H_5Cl})_{эф} = 6,13 M$ ,  
 $(C_{ППВ})_{эф} = 0,056 M$ ,  $pH = 1$ ;  $V_{эф} = 4$  мл,  $V_{орг} = 2$  мл,  $(C_{H_2O_2})_{эф} = 4,0 M$ ,  $t = 50^\circ C$ ,  $\tau = 1$  час

Кроме того, скорость реакций не должна лимитироваться скоростью образования пероксогетерополисоединений или скоростью их регенерации (реокисления) пероксидом водорода в водной фазе. В связи с этим реакции необходимо проводить в присутствии избытка пероксида водорода, когда будет на-

блюдаться нулевой порядок реакции по  $H_2O_2$ . На рис. 2 представлены зависимости выходов эпоксициклогексана (кр.1) и эпихлоргидрина (кр.2) и соответствующих им диолов (кр.1',2') от концентрации пероксида водорода в условиях, способствующих формированию in situ комплекса  $[C_{16}H_{33}C_5H_5N]_3[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]$ .

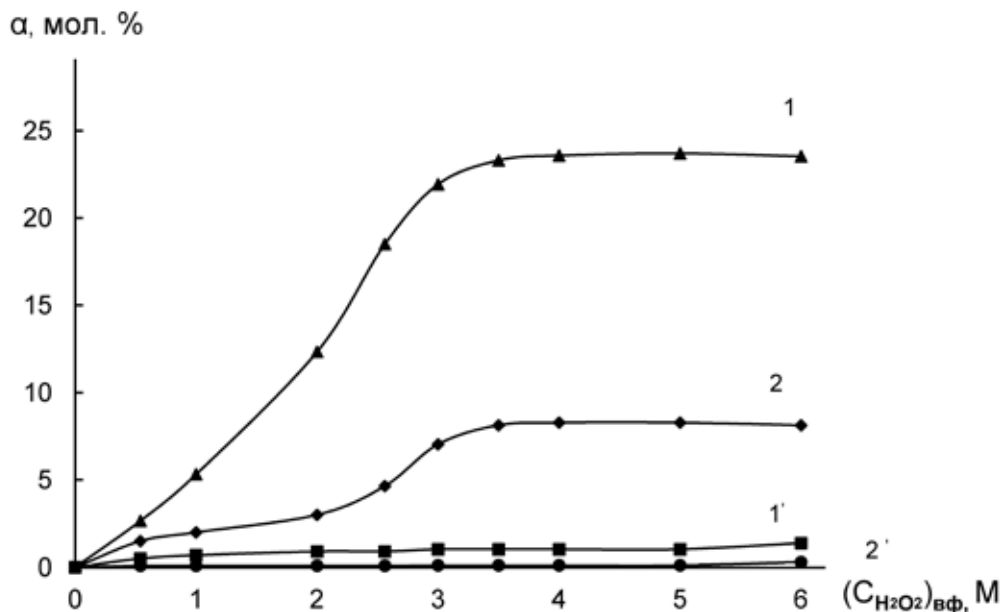


Рис. 2 Влияние концентрации пероксида водорода в водной фазе на выход эпексидов (1,2) и диолов (1', 2') при эпексидировании: 1, 1' – циклогексена;

$(C_{Na_2WO_4}_{вф} = 0,05M, (C_{H_3PO_4}_{вф} = 0,0125 M, (C_{C_6H_{10}})_{оф} = 4,94M, (C_{ЦПВ})_{оф} = 0,036 M, pH = 2,25;$   
 2, 2' – аллилхлорида:  $(C_{Na_2WO_4}_{вф} = 0,075M, (C_{H_3PO_4}_{вф} = 0,019M, (C_{C_3H_5Cl})_{оф} = 6,13M, (C_{ЦПВ})_{оф} = 0,056 M,$   
 $pH = 1; V_{вф} = 4 \text{ мл}, V_{оф} = 2 \text{ мл}, t = 50^\circ C, \omega = 1200 \text{ об/мин}, \tau = 1 \text{ час}$

Согласно рис. 2, скорости реакций эпексидирования субстратов возрастают с увеличением концентрации  $H_2O_2$  в водной фазе, но при  $(C_{H_2O_2})_{вф} \geq 3M$  зависимости практически запределываются.

В соответствии с литературными данными [3], определенный избыток  $H_2O_2$  в каталитических системах необходим также для разрушения (предотвращения образования) пероксогетерополисоединений со структурой, подобной структуре фосфорновольфрамовой гетерополиоксиды  $H_3PW_{12}O_{40}$  (ФВК), т.е. соответствующей насыщенный ряду по вольфраму ( $PW_{11}$ ,  $PW_9$ ) или с небольшим его нарушением ( $PW_{11}$ ,  $PW_9$ ).

В работе использовались водные растворы  $H_2O_2$  с концентрацией 4,0 М и растворы  $Na_2WO_4$  с концентрацией 0,05 М. Таким образом, избыток пероксида водорода ( $C_{H_2O_2}/C_{Na_2WO_4} \approx 80$ ) является более чем достаточным для полного разрушения структуры ФВК и образования пероксочастиц состава  $PW_4$ . С другой стороны, при получении эпексидов использование концентрированных водных растворов  $H_2O_2$  (более 40%), а также высоких температур (выше  $65^\circ C$ ) нежелательно, особенно, если субстрат используется без органического растворителя, так как при этом возможно образование побочных продуктов за счет окислительного расщепления непердель-

ных соединений с образованием соответствующих карбоновых кислот [1, 4, 6, 7].

В связи с этим для проведения реакций эпексидирования в условиях межфазного катализа использовались водные растворы пероксида водорода с концентрацией не более 10% при температуре не выше  $50^\circ C$ . Это позволило избежать образования побочных продуктов окислительного расщепления, что согласуется с данными [5], где показано, что в этих условиях окислительное расщепление линейных и циклических алкенов также не наблюдалось.

Для получения препаративных выходов эпексидов возможно поэтапное добавление  $H_2O_2$  (в виде концентрированного раствора) в систему по мере его расходования. Кроме того, метод МФК позволяет увеличить количество  $H_2O_2$  в системе за счет увеличения соотношения объемов водной и органической фаз. В данной работе использовалось соотношение объемов фаз  $V_{вф} : V_{оф} = 2 : 1$ .

Следует отметить, что для оценки каталитической активности систем целесообразно использование начальных участков кинетических кривых, где кривые образования эпексидов имеют подобный характер, т.е. до существенного накопления побочных продуктов (диолов) и торможения, связанного с уменьшением концентрации реагентов ( $H_2O_2$ , субстрата). В частно-

сти, при эпексидировании аллилхлорида (рис. 3) даже в очень кислых средах (рН = 0,75-1,25) в течение первого часа реакции образование диола практически не

наблюдается, и кривые имеют подобный характер. Поэтому для оценки каталитической активности систем использовался выход эпексидов за 1 час реакции.

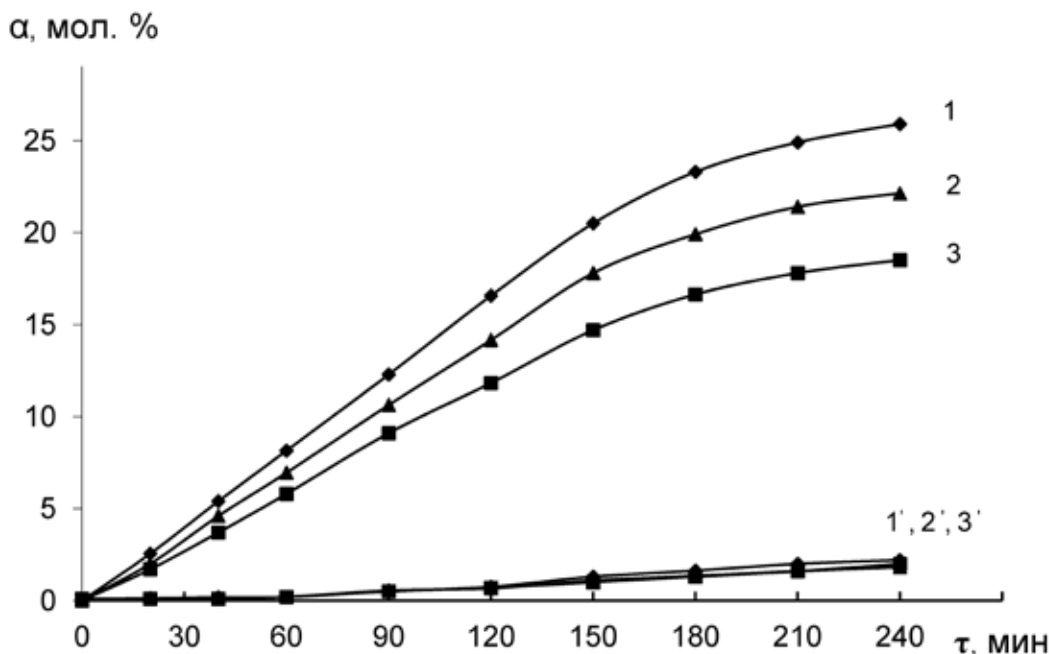


Рис. 3 Кинетические кривые образования эпихлоргидрина (1,2,3) и 3-хлоропандиола-1,2 (1', 2', 3') при различных значениях рН водной фазы:

1,1' – 1; 2,2' – 0,75; 3,3' – 1,25.  $V_{\text{вф}} = 4 \text{ мл}$ ,  $V_{\text{оф}} = 2 \text{ мл}$ ,  $(C_{\text{H}_2\text{O}_2})_{\text{вф}} = 0,075 \text{ М}$ ,  $(C_{\text{H}_2\text{PO}_4})_{\text{вф}} = 0,019 \text{ М}$ ,  $(C_{\text{H}_2\text{O}_2})_{\text{оф}} = 4,0 \text{ М}$ ,  $(C_{\text{СЗНСI}})_{\text{оф}} = 6,13 \text{ М}$ ,  $(C_{\text{ЩПВ}})_{\text{оф}} = 0,056 \text{ М}$ ,  $t = 50^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 1200 \text{ об/мин}$

Таким образом, в данной работе показано, что при эпексидировании циклогексена и аллилхлорида в двухфазных системах ( $V_{\text{вф}}:V_{\text{оф}} = 2:1$ ),  $(C_{\text{H}_2\text{O}_2})_{\text{вф}} = 4,0 \text{ М}$ , в присутствии межфазного переносчика, при интенсивном перемешивании ( $\omega = 1200 \text{ об/мин}$ ) и при  $50^\circ\text{C}$ , скорость процесса определяется скоростью стадии эпексидирования субстрата в органической фазе.

#### Список литературы

1. Бердникова П.В. Окисление непредельных углеводородов пероксидом водорода в присутствии пероксовольфраматов в сочетании с катализатором межфазного переноса / П.В. Бердникова, З.П. Пай, А.Г. Толстиков, Н.В. Семенова // 4 Всероссийский симпозиум по органической химии «органическая химия – упадок или возрождение?»: Тезисы докладов участников симпозиума М.: Фирма «Chem Bridge Corporation», 2003. – С.16.
2. Довганюк Т. В. Формирование каталитической системы и эпексидирование олефинов пероксидом водорода в условиях межфазного катализа / Т.В. Довганюк, В.В. Беренщвейг, Э.А. Караханов, А.А. Борисенко // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 5. – С. 602-608.
3. Кузнецова Л.И. Пероксокомплексы фосфорновольфрамовой гетерополиоксидной кислоты / Л.И. Кузнецова, Р.И. Макси-

мовская, М.А. Федотов, К.И. Матвеев // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1983. – № 4. – С. 733-737.

4. Селиванова Н.В. Пероксополиоксометаллаты – катализаторы окисления непредельных углеводородов в бифазных системах / Н.В. Селиванова, З.П. Пай, А.Г. Толстиков, П.В. Бердникова, Г.Н. Кустова // 4 Всероссийский симпозиум по органической химии «органическая химия – упадок или возрождение?»: Тезисы докладов участников симпозиума. – М.: Фирма «Chem Bridge Corporation», 2003. – С. 137.

5. Федоров А.В. Эпексидирование алкенов пероксидом водорода в присутствии пероксогетерополиоксидной вольфрама (VI) и фосфора (V) в условиях межфазного катализа: Дис. ... канд. хим. наук. 02.00.03, 02.00.04. – Тюмень, 2004. – 134 с.

6. Antonelli E. Efficient oxidative cleavage of olefins to carboxylic acids with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioctylammonium tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under two phase conditions. Synthetic aspects and investigation of the reaction course / E. Antonelli, R. D'Aloisio, M. Gambaro, T. Fiorani, C. Venturello. // J. Org. Chem. – 1998. – Vol. 63. – P. 7190-7206.

7. Noyori R. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide / R. Noyori, M. Aoki, K. Sato // Chemical Communications – 2003. – P. 1977-1986.

8. Venturello C. A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate(3-) / C. Venturello, R. D'Aloisio, J.C.R. Bart, M. Ricci // J. Mol. Catal. – 1985. – Vol. 32. – P. 107-110.