

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Каталитическое превращение алкилфенолов в ценные полупродукты в присутствии растворов гетерополикислот»

Родикова Юлия Анатольевна

Введение

Полиоксометаллаты (ПОМ) образуют обширный класс изо- и гетерополисоединений (ГПС), свойства которых могут изменяться в широких пределах [1]. Как результат, существует огромное множество ПОМ [2], однако в лабораторной практике применяются лишь некоторые из них.

Сегодня каталитические процессы на основе ГПС – интенсивно развивающаяся область исследований. В ряду ГПС, пригодных для окислительного и/или кислотного катализа, молибдованадофосфаты (Mo-V-P ГПС) – смешанные Mo-V-фосфорные гетерополикислоты (Mo-V-P ГПК) и их соли ($M_xH_yГПК$, M – металл) – зарекомендовали себя в качестве перспективных окислительных катализаторов [3-5]. Интерес к таким ГПС значительно возрос благодаря накоплению обширной информации об их свойствах и особенно благодаря свойству обратимой окисляемости, открытому в начале 1970-х годов [6]. В настоящее время опубликовано несколько сотен статей, посвященных изучению свойств Mo-V-P ГПС и их каталитической активности, однако использование растворов ГПС в реакциях тонкого органического синтеза освещено в литературе недостаточно.

В рамках представленной работы в качестве окисляемого субстрата был выбран представитель *диалкилфенолов* – 2,3-диметилфенол (2,3- $Me_2Ф$). Выбор субстрата определен тем, что продукт его окисления – 2,3-диметил-1,4-бензохинон (2,3- $Me_2БХ$) – широко используется в индивидуальном виде в качестве мягкого окислителя и акцептора электронов, а также в качестве предшественника для синтеза различных физиологически активных веществ. У некоторых полученных на его основе соединений обнаружены противоопухолевая [7] и высокая антиоксидантная [8] активности. Это увеличивает спрос на данный бензохинон и, соответственно, требует разработки эффективных экологических методов его получения.

В настоящее время в литературе описан ряд методов получения 2,3- $Me_2БХ$, в том числе и с использованием современных экологических подходов. Тем не менее, эффективность таких методов отличается значительно, и большинство из них сталкивается с проблемой низкой селективности и/или неполной конверсии субстрата, сложности отделения катализатора от реакционной смеси и потери его активности при повторном использовании [9]. Специфического высокоселективного способа получения 2,3- $Me_2БХ$ до сих пор не

найдено, а применяемые в настоящее время методы связаны с затратами на отделение и очистку получаемого бензохинона.

Цель работы -

исследование возможности использования каталитических систем на основе растворов ГПС и экологически чистых окислителей – кислорода и пероксида водорода – для селективного окисления замещенных фенолов в соответствующие востребованные *пара*-хиноны.

Основные задачи

1. Изучение кинетических закономерностей реакции окисления 2,3-Ме₂Ф в соответствующий хинон в двухфазных системах в присутствии растворов Мо-V-Р ГПС, выбор оптимальных катализаторов.
2. Изучение состава и свойств водных растворов Мо-V-Р ГПС до и после реакции, а также состава продуктов реакции окисления 2,3-Ме₂Ф различными физико-химическими методами.
3. Оценка стабильности оптимальных каталитических систем на основе Мо-V-Р ГПС в ходе многоцикловых испытаний по окислению 2,3-Ме₂Ф.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

В ходе выполнения проекта предполагается:

1. Получить кинетические данные о ходе окисления 2,3-Ме₂Ф в присутствии растворов Мо-V-Р ГПС, которые позволят сделать вывод о зависимости скорости реакции и состава продуктов от таких параметров, как температура, давление, атмосфера, состав и концентрация катализатора и т.д.
2. Исследовать состав и физико-химические свойства катализаторов до и после реакции методами ЯМР на ядрах ³¹P и ⁵¹V, рН-метрии, потенциометрии.
3. Исследовать состав и строение продуктов реакции методами хромато-масс-спектрометрии, газожидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии.
4. Сделать выводы о процессах, протекающих при окислении 2,3-Ме₂Ф в 2,3-Ме₂БХ в растворах Мо-V-Р ГПС, и их влиянии на состав продуктов.
5. Выбрать оптимальные параметры реакции окисления 2,3-Ме₂Ф в присутствии растворов Мо-V-Р ГПС, обеспечивающие максимальный выход целевого хинона.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Представляемая работа является частью исследования, направленного на создание технологии непрерывного получения востребованных алкилзамещенных хинонов путем

двухстадийного окисления соответствующих фенолов в двухфазных системах в присутствии водных растворов Мо-V-P ГПС.

Наличие высокого окислительного потенциала, обратимая окисляемость, сохранение активности при повторном использовании и другие особенности водных растворов Мо-V-P ГПС, установленные в ходе многолетней практики работы с ними, а также в ходе исследования окисления родственных соединений, таких как 2,3,6-триметилфенол и 2,6-диметилфенол, позволяют рассматривать растворы ГПС в качестве перспективных гомогенных катализаторов окисления, на основе которых могут быть созданы эффективные процессы получения важных для тонкой и фармацевтической химии «строительных» соединений, таких как 2,3-Ме₂БХ.

Научная новизна

По завершении работы предполагается получение следующих оригинальных результатов:

- разработка каталитического метода получения 2,3-Ме₂БХ окислением соответствующего фенолов экологически чистым окислителем (кислородом) в двухфазных системах в присутствии растворов Мо-V-P ГПС;
- определение эксплуатационных характеристик наиболее эффективного раствора ГПС;
- предположение о механизме влияния природы органического растворителя на скорость и селективность реакции, а также о механизме реакции.

Практическая значимость работы

Полученная информация о механизме и кинетических закономерностях протекания подобной реакции позволит расширить круг субстратов и облегчит оптимизацию условий их окисления, а также позволит оценить возможность получения различных востребованных хинонов с помощью одного и того же аппаратного обеспечения.

Использованная литература

- [1] Поп, М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. // Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – 232 с.
- [2] Максимов, Г.М. Достижения в области синтеза полиоксометаллатов и изучения гетерополиоксидов // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 5. – С. 480-496.
- [3] Симонова, М. В., Жижина, Е. Г. Получение витамина К₃ по реакции диенового синтеза в растворах Мо-V-фосфорных гетерополиоксидов // Хим. Инт. Уст. Разв. – 2005. – № 13. – С. 479-482.
- [4] Жижина, Е. Г., Симонова, М. В., Русских, В. В., Матвеев, К. И. Каталитический синтез 9,10-антрахинона в присутствии растворов Мо-V-фосфорных гетерополиоксидов // Катализ в промышленности. – 2005. – № 1. – С. 12-17.
- [5] Rodikova, Yu. A., Zhizhina, E. G. Trimethyl-1,4-benzoquinone synthesis via 2,3,6-trimethylphenol catalytic oxidation by oxygen in the presence of non-Keggin-type Mo-V-phosphoric heteropoly acid solutions // J. Chem. Chem. Eng. – 2013. – Vol. 7. – N. 9. – P. 808-820.

- [6] Матвеев К.И., Шитова Н.Б., Пай З.П., Одяков В.Ф., Акмалова О.К., Кузнецова Л.И., Басалаева Т.А., Румянцев А.В., Шадрин Л.П. Катализатор для жидкофазного окисления этилена в ацетальдегид. А.С. СССР № 421226 (приоритет от 15.07.1972) // Бюллетень: Изобретения. - 1992. № 16. - С. 34.
- [7] Agarova, L. S., Chernyak, B. V., Domnina, L. V., Dugina, V. B., Efimenko, A. Yu., Fetisova, E. K., Ivanova, O. Yu., Kalinina, N. I., Khromova, N. V., Kopnin, B. P., Kopnin, P. B., Korotetskaya, M. V., Lichinitser, M. R., Lukashev, A. L., Pletjushkina, O. Yu., Popova, E. N., Skulachev, M. V., Shagieva, G. S., Stepanova, E. V., Titova, E. V., Tkachuk, V. A., Vasiliev, J. M., Skulachev, V. P. Mitochondria-targeted plastoquinone derivatives as tools to interrupt execution of the aging program. 3. Inhibitory effect of SkQ1 on tumor development from p53-deficient cells // Biochemistry (Moscow). – 2008. – Vol. 73. – No. 12. – P. 1300-1316.
- [8] Skulachev, V. P. A biochemical approach to the problem of aging: “Megaproject” on membrane-penetrating ions. The first results and prospects // Biochemistry (Moscow). – 2007. – Vol. 72. – No. 12. – P. 1385-1396.
- [9] Rodikova, Yu. A., Zhizhina, E. G., Pai, Z. P. Alkyl-1,4-benzoquinones – from synthesis to application // ChemistrySelect. – 2016. *in press*