

УДК 547.313:547.717

МЕЖФАЗНЫЙ ПЕРЕНОС ОРГАНИЧЕСКОГО СУБСТРАТА В РЕАКЦИИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛЛИЛХЛОРИДА В ДВУХФАЗНЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 2018 г. Л. П. Паничева¹, Г. П. Метелёва^{1, *}, О. В. Агейкина^{2, **}, С. А. Паничев¹¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия²Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

*E-mail: gpmeteleva@inbox.ru

**E-mail: berlinao@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.12.2017 г.

Установлен механизм синергизма для смесей межфазных переносчиков QX с третичными аминами и пиридином в реакции эпокси́дирования аллилхлорида. Показано, что третичные амины (триэтиламин, трибутиламин, N,N-диметиламин, N-метилдиэтиламин) и пиридин, окисляющиеся *in situ* до N-оксидов, способствуют переносу органического субстрата (аллилхлорида) к ПРФ. Сделано предположение, что синергизм смесей межфазных переносчиков QX с оксидом третичного амина или оксидом пиридина может быть также обусловлен образованием смеси двух катализаторов $Q_3[PW_4O_{24-x}]$ и $WO(O_2)_2L$ (где L = оксид третичного амина или оксид пиридина). Комплекс $WO(O_2)_2L$ будет обеспечивать стадию реокисления комплекса $Q_3[PW_4O_{24-x}]$ в органической фазе и, соответственно возможность протекания процесса эпокси́дирования не только на ПРФ, но и в объеме органической фазы. Максимальный коэффициент синергетического действия ($k_s = 2$) наблюдается для смеси цетилпиридиний бромид (90 мол. %) и N-оксида пиридина (10 мол. %).

Ключевые слова: эпокси́дирование аллилхлорида, межфазный катализ, межфазный перенос, поверхность раздела фаз, эпихлоргидрин, фосфорно-вольфрамовые оксопероксогетерополисоєдинения.

DOI: 10.1134/S0028242118050143

Эпокси́дирование непредельных соединений является одним из важнейших нефтехимических процессов. Образующиеся при этом эпоксидные соединения обладают высокой реакционной способностью и широко используются как промежуточные вещества для синтеза различных органических продуктов. Каталитические системы на основе оксопероксоєдинений вольфрама широко используются в процессах эпокси́дирования в двухфазных водно-органических системах [1–3].

Изучение реакций эпокси́дирования алкенов пероксидом водорода в двухфазных водно-органических системах с использованием метода межфазного катализа в присутствии фосфатооксопероксовольфрамовых соединений, образующихся *in situ*, также представляет значительный интерес, связанный с развитием теоретических представлений о механизме катализа соединением переходных металлов и механизме межфазного переноса в водно-органических системах [4, 5].

В данной работе проведено исследование влияния добавок третичных аминов и пиридина на протекание реакции эпокси́дирования аллилхлорида в условиях межфазного катализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпокси́дирование субстрата проводили в двухфазной водно-органической системе в присутствии фосфорно-вольфрамовых оксопероксогетерополисоєдинений, формирование которых осуществлялось в водной фазе системы при смешивании водного раствора H_2O_2 , Na_2WO_4 и H_3PO_4 . В реактор, термостатируемый при $T = 323$ К, снабженный магнитной мешалкой ($\omega = 1200$ об./мин) и обратным холодильником, вносили навеску межфазного переносчика (Q^+X^-), добавляли органическую фазу (ОФ) (органический растворитель – 1,2-дихлорэтан и субстрат). Затем добавляли водную фазу (ВФ), предварительно доведенную до определенного значения pH с помощью 30%-ных растворов H_2SO_4 или NaOH. В случае необходимости разделение водной и органической фаз после реакции осуществляли центрифугированием. Реакционная смесь состояла из 4 мл ВФ и 2 мл ОФ, содержащей 6.13 моль/л аллилхлорида в 1,2-дихлорэтане.

Приготовление ВФ. В бюкс небольшого объема помещали необходимые количества водных рас-

творов Na_2WO_4 (0.8 М), H_3PO_4 (85%), H_2O_2 (30%, 11.8 М). Объем водной фазы доводили водой до 4 мл. Полученный раствор перемешивали магнитной мешалкой.

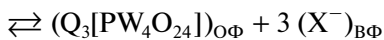
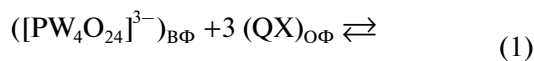
В качестве основного межфазного переносчика использовали ЦПБ.

Продукты реакции эпоксицирования аллилхлорида анализировали методом ГЖХ на газовом хроматографе "СНРОМ-5". Хроматографический анализ проводили на насадочной колонке (длина 2.5 м, диаметр 3 мм), заполненной носителем СНОМАТОН N-AW-DMCS 0.200-0.250 мм (пропитанным 5% Carboxax 20M). Детектор – пламенно-ионизационный. Газ-носитель – аргон, скорость газа-носителя 20 мл/мин. $T_{\text{исп}} = 523 \text{ К}$, $T_{\text{дет}} = 523 \text{ К}$. При проведении анализа использовали программируемый режим повышения температуры термостата. Относительное среднее квадратичное отклонение высот и площадей хроматографических пиков при дозировании микрошприцем – 1%. В качестве внутреннего стандарта использовался *n*-тридекан.

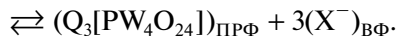
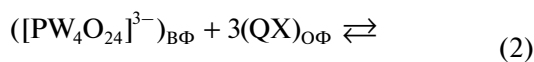
По данным ГЖХ при эпоксицировании аллилхлорида основным продуктом реакции является эпихлоргидрин, достаточно устойчивый к гидролизу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для осуществления процесса эпоксицирования непредельных органических соединений оксопероксогетерополисоединениями в двухфазных водно-органических системах необходимо обеспечить эффективный межфазный перенос оксопероксогетерополианионов катионами межфазного переносчика (QX) из ВФ фазы в ОФ:

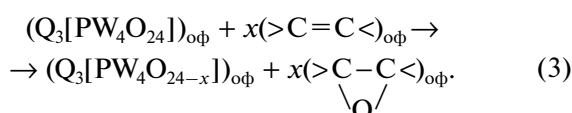


или на поверхность раздела фаз (ПРФ):

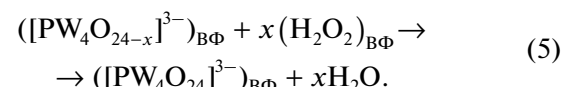
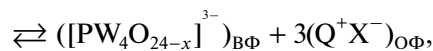
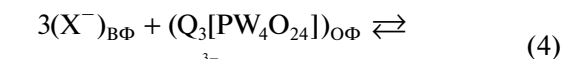


Реакция эпоксицирования субстрата теоретически может протекать как в объеме органической фазы (экстракционный механизм МФК), так и на поверхности раздела фаз (механизм МФК с участием ПРФ).

Протекание реакции в объеме органической фазы благоприятствует взаимодействию оксопероксокомплекса с органическим субстратом:



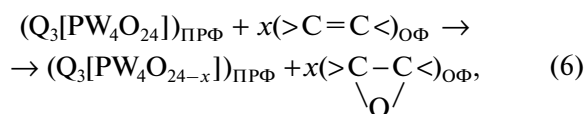
Однако для осуществления реокисления комплекса $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24-x}]$ пероксидом водорода необходим его перенос в водную фазу:



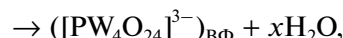
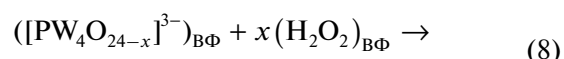
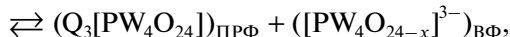
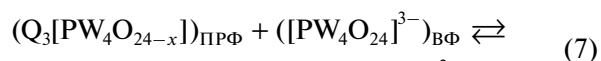
Как правило, экстракционный механизм МФК эффективен, если реагирующий анион Y^- более липофилен, чем образующийся анион X^- , т.е. $K_{\text{Y/X}}^{\text{сел}} \geq 1$ [6].

В исследованных нами системах липофильность образующегося аниона $[\text{PW}_4\text{O}_{24-x}]^{3-}$ не может существенно отличаться от липофильности реагирующего аниона $[\text{PW}_4\text{O}_{24}]^{3-}$. Это обстоятельство будет затруднять перенос образовавшегося аниона в водную фазу (уравнение (4)) и стадию реокисления (уравнение (5)).

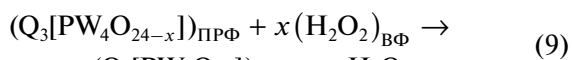
Если реакция эпоксицирования протекает на поверхности раздела фаз:



то эти условия менее благоприятны для взаимодействия оксопероксокомплекса с органическим субстратом, чем при протекании реакции в объеме органической фазы. В этом случае стадия реокисления $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24-x}]$ может происходить не только в водной фазе:



но и на поверхности раздела фаз:



Возможно, что локализация стадий эпоксицирования субстрата и реокисления оксопероксокомплекса на ПРФ может оказаться более благоприятной, чем их протекание в разных фазах.

Эффективность межфазного переноса и, соответственно, преимущественная локализация реакции на ПРФ или в органической фазе зависит от выбора межфазного переносчика, а именно, от гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) ионных пар, образуемых катионом межфазного переносчика (Q^+) и анионом реагента (Y^-). Для реакций, протекающих по экстракционному механизму, в литературе отмечается соответствие между каталитической активностью межфазных катализаторов и их растворимостью в органической фазе [6], а для реакций, протекающих с участием ПРФ, предполагается, что каталитическая

активность межфазных переносчиков коррелирует с их поверхностной активностью [7].

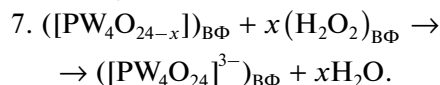
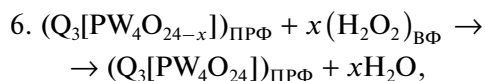
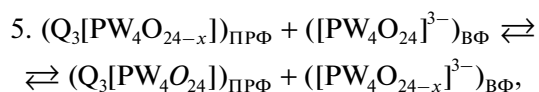
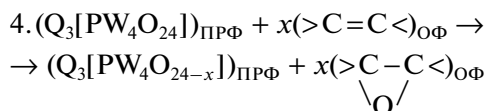
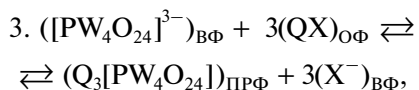
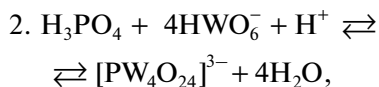
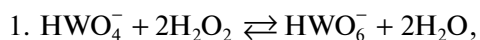
Как показано в нашей работе [4], эффективность межфазного переносчика зависит от строения катиона, его липофильности и поверхностной активности, а также от природы аниона.

При близком суммарном количестве атомов углерода и, соответственно, сопоставимой липофильности додецилтриметиламмоний бромид (ДДТМАБ) и тетрабутилламмоний бромид (ТБАБ), активность длинноцепочечного катиона ДДТМАБ, обладающего поверхностной активностью за счет более ярко выраженной дифильности, существенно превышает активность катиона симметричного строения ТБАБ [4]. По-видимому, это свидетельствует о том, что механизм МФК с участием ПРФ является более эффективным, чем экстракционный механизм МФК.

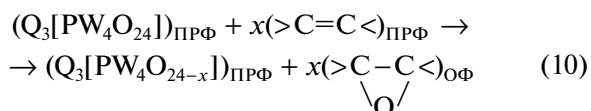
Из исследованных нами ранее поверхностно-активных межфазных переносчиков, наиболее эффективным является цетилпиридиний бромид (ЦПБ) [4]. Высокая активность ЦПБ, катион которого имеет всего три заместителя при атоме азота и, соответственно, более высокую доступность заряда на атоме азота по сравнению с катионами $R(CH_3)_3N^+$, может быть также обусловлена образованием более “тесного” ионного контакта с пероксогетерополианионом, что способствует стабилизации комплекса $Q_3[PW_4O_{24}]$ и более эффективному межфазному переносу.

Таким образом, можно считать, что при эпексидировании непредельных органических соединений в зависимости от природы межфазного переносчика возможна преимущественная локализация стадии эпексидирования как в органической фазе, так и на ПРФ. Но при этом активность поверхностно-активных межфазных переносчиков существенно выше. Следовательно, наиболее эффективным механизмом для реакций эпексидирования в двухфазных водно-органических системах является механизм МФК с участием ПРФ, который представлен на схеме:

Механизм МФК с участием ПРФ в присутствии QX



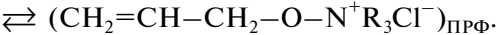
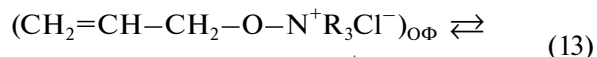
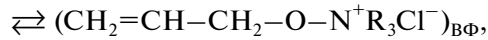
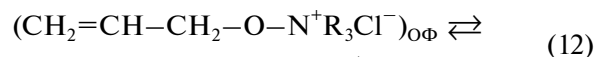
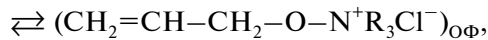
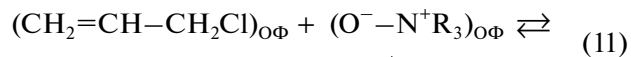
Мы предположили, что при использовании поверхностно-активного межфазного переносчика (ЦПБ), обеспечивающего преимущественный перенос аниона $[PW_4O_{24}]^{3-}$ на поверхность раздела фаз, эффективность реакции эпексидирования на ПРФ:



можно существенно повысить при использовании добавок катализаторов обратного межфазного переноса, обеспечивающих перенос субстрата из органической фазы к ПРФ.

Для проведения органических синтезов по механизму «всаливания» в водную фазу, в качестве катализаторов используются вещества, образующие комплексы с переносом заряда с молекулами органического реагента. В частности, в [8] показано, что эффективным катализатором обратного межфазного переноса (из органической фазы в водную) является оксид пиридина. Можно предположить, что аналогичными свойствами могут обладать N-оксиды третичных аминов.

Межфазный перенос органического субстрата – аллилхлорида с помощью N-оксидов третичных аминов в водную фазу или на ПРФ – можно представить следующей схемой:



Однако следует отметить, что интерпретация экспериментальных данных по влиянию катализаторов обратного межфазного переноса может быть осложнена следующим фактором. Согласно литературным данным, для модифицирования (повышения активности) оксидпероксокомплексов вольфрама используются лиганды (оксиды аминов и пиридина, трифенилфосфин, 8-оксидинолин), которые повышают их липофильность и, соответственно, растворимость $WO(O_2)_2L$ в органических растворителях [9–13].

Маловероятно, что комплекс $Q_3[PW_4O_{24}]$, высокая каталитическая активность которого обусловлена уникальностью его димерных блоков, можно модифицировать такими лигандами. Но не исключена возможность их конкурентного

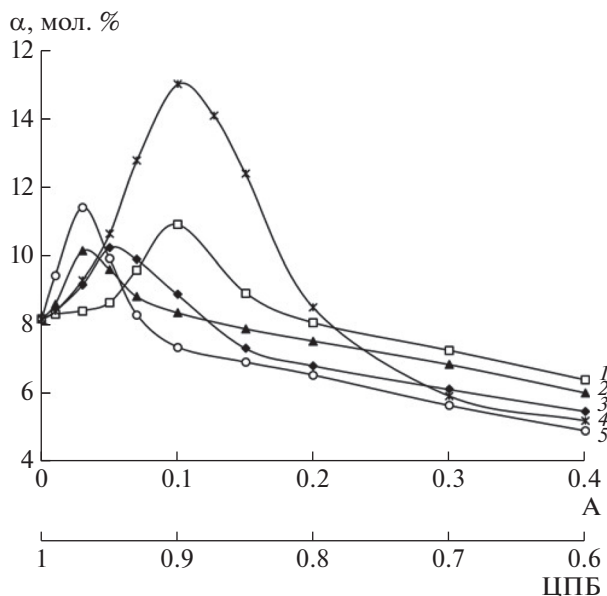


Рис. 1. Зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения концентраций ЦПБ : А (Амин), где А = трибутиламин (1), N,N-диметиланилин (2), триэтиламин (3), пиридин (4), N-метилдиэтанолламин (5). $V_{\text{ВФ}} = 4$ мл, $V_{\text{ОФ}} = 2$ мл, $(C_{\text{Na}_2\text{WO}_4})_{\text{ВФ}} = 0,075$ М, $(C_{\text{H}_3\text{PO}_4})_{\text{ВФ}} = 0,019$ М, $(C_{\text{H}_2\text{O}_2})_{\text{ВФ}} = 4,0$ М, $(C_{\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}})_{\text{ОФ}} = 6,13$ М, $(C_{\text{ЦПБ}} + C_{\text{А}})_{\text{ОФ}} = 0,056$ М, $T = 50^\circ\text{C}$, $\omega = 1200$ об./мин, $\text{pH} = 1$, $\tau = 1$ ч.

взаимодействия с ионами HWO_6^- , что может приводить к образованию *in situ* смеси различных по природе пероксокомплексов вольфрама.

Для проверки этой гипотезы в работе использованы добавки трифенилфосфина, 8-оксихинолина, которые плохо окисляются в условиях реакции и не могут взаимодействовать с субстратом с образованием комплекса с переносом заряда, но, согласно литературным данным [10, 13, 14], способны взаимодействовать с пероксовольфраматами в качестве лиганда при атоме металла. Изучение влияния добавок проводилось при варьировании их содержания в смеси с межфазным переносчиком – ЦПБ при условии, что $C_{\text{ЦПБ}} + C_{\text{ДОБАВКА}} = \text{const}$.

При использовании добавок трифенилфосфина и 8-оксихинолина в присутствии ЦПБ при эпексидировании аллилхлорида в системах с образованием *in situ* $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$ эффекта синергизма не наблюдается. Напротив, происходит некоторое уменьшение каталитической активности систем, возможно, за счет того, что комплекс, образующийся при взаимодействии с этими лигандами, менее эффективен, чем комплекс Вентурелло $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$.

Для проверки влияния добавок оксидов аминов на эффективность реакции эпексидирования

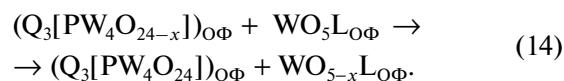
можно использовать третичные амины и пиридин. В условиях реакции эпексидирования третичные амины способны окисляться пероксидом водорода до соответствующих N-оксидов [15].

Как видно из экспериментальных данных (рис. 1), добавки третичных аминов: трибутиламина (кр. 1), N,N-диметиланилина (кр. 2), триэтиламина (кр. 3), пиридина (кр. 4) и N-метилдиэтанолламина (кр. 5) в присутствии ЦПБ при содержании их в смеси до 10% проявляют эффект синергизма в реакциях эпексидирования аллилхлорида. В присутствии аминов, но без ЦПБ, системы практически неактивны.

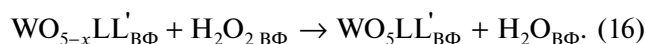
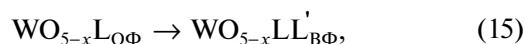
При использовании пиридина (кр. 4) и пиридин N-оксида, экспериментальные данные практически совпадают. Следовательно, в двухфазной водно-органической системе в присутствии фосфатопероксовольфрамовых соединений пиридин окисляется пероксидом водорода до N-оксида. Согласно литературным данным [16, 17] надежным доказательством образования N-оксидов *in situ* из соответствующих аминов может служить наличие в ИК-спектре сильной и узкой полосы в интервале $1300\text{--}1200$ cm^{-1} . В случае пиридин N-оксида такая полоса наблюдалась при 1276 cm^{-1} (эфирный экстракт).

Как уже отмечалось, N-оксид пиридина достаточно хорошо известен в литературе, как межфазный переносчик субстрата [8], в частности аллилхлорида [18]. Это позволяет нам классифицировать оксиды третичных аминов в первую очередь, как межфазные переносчики субстрата, хотя из полученных экспериментальных данных нельзя полностью исключить их роль в качестве лиганда в составе нейтральных пероксокомплексов вольфрама $\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{L}$, где L – оксид третичного амина или оксид пиридина).

Можно предположить, что при наличии в органической фазе смеси активного в реакции эпексидирования комплекса Вентурелло $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$ и менее активного комплекса $\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{L}$ стадия реокисления комплекса $\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24-x}]$ может протекать с участием комплекса $\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{L}$ в органической фазе:



Далее WO_{5-x}L гидратируется и в водной фазе окисляется пероксидом водорода до $\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{LL}'$, где $\text{L}' - \text{H}_2\text{O}$:



Пероксокомплекс $\text{WO}_5\text{LL}'$ дегидратируется и мигрирует в органическую фазу:

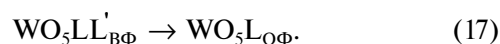


Таблица 1. Эффективность эпоксирирования аллилхлорида в присутствии $Q_3[PO_4\{W(O)(O_2)_2\}_4]$ для смесей ЦПБ и третичных аминов оптимального состава $V_{ВФ} = 4$ мл, $V_{ОФ} = 2$ мл, $(C_{Na_2WO_4})_{ВФ} = 0.075$ М, $(C_{H_3PO_4})_{ВФ} = 0.019$ М, $(C_{H_2O_2})_{ВФ} = 4.0$ М, $(C_{C_3H_5Cl})_{ОФ} = 6.13$ М, $(C_{ЦПБ} + C_A)_{ОФ} = 0.056$ М, $T = 50^\circ C$, $\omega = 1200$ об./мин, $pH = 1$, $\tau = 1$ ч

№	Третичный амин (А)	Оптимальный мольный состав смеси	Выход эпихлоргидрина, α , мол. %	k_s
1	—	100% ЦПБ	8.2	—
2	$C_6H_5N(CH_3)_2$	97% ЦПБ + 3% А	10.1	1.3
		100% А	0	—
3	$(C_2H_5)_3N$	95% ЦПБ + 5% А	10.2	1.3
		100% А	0	—
4	$(C_4H_9)_3N$	90% ЦПБ + 10% А	10.9	1.5
		100% А	0	—
5	$CH_3(C_2H_4OH)_2N$	97% ЦПБ + 3% А	11.4	1.4
		100% А	0	—
6	C_5H_5N (или C_5H_5NO)	90% ЦПБ + 10% А	15.0 (15.6)	2.0 (2.1)
		100% А	0	—

Цикл замыкается реакцией реокисления комплекса $Q_3[PW_4O_{24-x}]$ (ур. (13)).

Данные по выходу эпихлоргидрина и коэффициентам синергизма (k_s) для смесей ЦПБ и третичных аминов (их N-оксидов) представлены в табл. 1.

Согласно данным табл. 1, при эпоксирировании аллилхлорида пероксидом водорода в двухфазных системах в присутствии оксипероксогетерополианионов W(VI) и P(V), наиболее эффективной является смесь двух катализаторов межфазного переноса: ЦПБ (90 мол. %) и C_5H_5NO (10 мол. %).

Таким образом, на основании проведенных исследований предложен механизм МФК с участием ПРФ и показано, что для переноса органического субстрата к ПРФ наиболее эффективен N-оксид пиридина. Для смеси цетилпиридиний бромида (90 мол. %) и N-оксида пиридина (10 мол. %) наблюдается максимальный коэффициент синергетического действия ($k_s = 2$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amini M., Haghdoost M.M., Bagherzadeh M. // Coordination Chemistry Reviews. 2014. V. 268. С. 83.
2. Meshechkina A.E., Mel'Nik L.V., Rybina G.V., Srednev S.S., Moskvichev Y.A., Shevchuk A.S. // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 51.
3. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Runova E.A., Talanova M.Yu., Filippova T.Yu., Glotov A.P. // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 2. P. 110.
4. Panicheva L. P., Meteleva, G. P., Berlina, O. V. // Tyumen State University Herald. 2013. № 5. P. 31.
5. Panicheva L.P., Meteleva G.P., Berlina O.V., Yuffa A.Ya. // Petrol. Chemistry. 2006. V. 46. № 3. P. 177.
6. Юфим С.С. // ЖВХО им. Менделеева. 1986. Т. 31. Вып. 2. С. 134.
7. Mason D., Magdassi S., Sasson Y. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2714.
8. Fife W., Xin Y. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1278.
9. Mimoun H., de Roch S.I., Sajus L. // Bull. Soc. Chim. France. 1969. № 5. P. 2255.
10. Westland A.D., Haque F., Bouchard J.M. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. № 8. P. 2255.
11. Tarafder M.T.H., Khan A.R. // Polyhedron. 1987. V. 6. № 2. P. 275.
12. Herrmann W.A., Ding H., Kratzer R.M., Kuhn F.E., Haider J.J., Fischer R.W. // J. Organometallic. Chem. 1997. V. 549. P. 319.
13. Бейлес Р.Г., Бейлес Э.М. // Журнал неорганической химии. 1969. Т. 14. № 7. С. 1891.
14. Филиппов А.П., Конишевская Г.А., Белоусов В.И. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 2. С. 346.
15. Ballistreri F.P., Bazzo A., Tomaselli G.A., Toscano R.M. // J. Org. Chem. 1992. № 57. P. 7074.
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 211 с.
17. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 253 с.
18. Киселев С.А., Лебедева Н.Н., Паничева Л.П. // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. 2014. № 5. С. 36.