На правах рукописи

БЕРЛИНА Оксана Владимировна

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ОКСОПЕРОКСОГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (W, Mo,V) И НЕМЕТАЛЛОВ (P, As, Si) В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

003162133

Тюмень – 2007

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» на кафедре органической и экологической химии

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор **Паничева Лариса Петровна**
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор **Ушкалова Валентина Николаевна**
	кандидат химических наук, доцент **Сагитуллина Галина Павловна**
Ведущая организация	Московский государственный университет им М В Ломоносова, химический факультет

Защита состоится «9» ноября 2007 года в 14 час 00 мин на заседании диссертационного совета К 212 274 04 при ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу 625003, Тюмень, ул Перекопская, 15, ауд 410

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет»

Автореферат разослан «08» октября 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук _____ Котова Т П

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Металлокомплексный катализ в условиях межфазного катализа (МФК) стал неотъемлемой частью методов органического синтеза В последнее время значительный интерес в этой области вызывают полиоксометаллаты и полипероксометаллаты как катализаторы различных окислительных процессов, действующие при совместном присутствии с пероксидом водорода Одной из перспективных областей их применения является эпоксидирование непредельных соединений в межфазных условиях

Пероксид водорода, являясь дешевым, доступным и безопасным для окружающей среды окислителем, позволяет получать конечные продукты – эпоксисоединения – без наличия каких-либо нежелательных примесей Образующиеся при этом эпоксидные соединения обладают высокой реакционной способностью и широко используются как промежуточные вещества для синтеза ценных органических продуктов

Эпоксидирование непредельных соединений пероксидом водорода в двухфазных водно-органических системах в присутствии оксопероксогетерополисоединений $Q_3[XO_4\{M(O)(O_2)_2\}_4]$, где M = Mo, W, X = P, As, Q^+ – липофильный катион, представляет существенный интерес для органического синтеза, поскольку в этом случае реализуется нерадикальный процесс окисления, что обеспечивает более высокую селективность образования эпоксидов Наибольший интерес представляют системы, в которых формирование оксопероксогетерополисоединений происходит *in situ*, что позволяет избежать предварительной стадии их получения, а также варьировать состав системы для достижения максимального эффекта каталитического действия

Механизм межфазного катализа для реакций эпоксидирования пероксидом водорода в двухфазных системах до настоящего времени однозначно не установлен Исследование реакций эпоксидирования в условиях МФК важно для развития модельных представлений как о механизме каталитического действия оксопероксогетерополисоединений, так и о механизме действия межфазных катализаторов различной природы Такие исследования обладают и практической значимостью, что обусловлено необходимостью разработки новых межфазных каталитических систем с целью повышения эффективности и селективности процессов синтеза эпоксидов, а также подбора наиболее эффективных межфазных катализаторов

Целью работы является изучение реакций эпоксидирования циклогексена и аллилхлорида пероксидом водорода в двухфазных водно-органических системах, содержащих межфазные переносчики различной природы и оксопероксогетерополианионы переходных металлов (W, Mo, V) и неметаллов (P, As, Si), образующиеся *in situ*

Научная новизна Впервые на примере реакций эпоксидирования циклогексена и аллилхлорида пероксидом водорода в двухфазных системах в присутствии оксопероксогетерополисоединений переходных металлов пред-

ложен механизм МФК с участием поверхности раздела фаз (ПРФ), установлен эффект синергетического действия для смеси поверхностно-активного межфазного переносчика оксопероксогетерополианионов и межфазного переносчика субстрата Максимальный эффект получен для смеси цетилпиридиний бромида (90 %) и N-оксида пиридина (10 %) Впервые для фосфатооксопероксогетерополисоединений переходных металлов смешанного состава (W + Mo, W + V, Mo + V) установлено наличие синергизма действия при эпоксидировании непредельных субстратов (циклогексена) Показано, что наиболее эффективным и селективным катализатором эпоксидирования является $Q_3[PW_2Mo_2O_{24}]$, где $Q^+ = [C_{16}H_{33}–NC_5H_5]^+$, и предложен механизм синергетического действия Впервые для смеси вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P и As, P и Si установлено наличие синергизма действия при эпоксидировании непредельных субстратов (аллилхлорида) Показано, что наиболее высокая каталитическая активность соответствует смесям состава (70 % P + 30 % Si) и (75 % P + 25 % As) и предложен механизм синергетического действия

Практическая значимость работы. Продукты реакций эпоксидирования являются ценным сырьем для получения различных органических соединений на основе нефтяного сырья В работе предложены эффективные каталитические системы для селективного синтеза целевых продуктов эпоксидирования циклогексена и аллилхлорида — эпоксициклогексана и эпихлоргидрина — с высоким выходом при практически полном отсутствии побочных продуктов

На защиту выносятся:

1 Механизм межфазного катализа (МФК) с участием поверхности раздела фаз (ПРФ) для реакций эпоксидирования циклогексена и аллилхлорида пероксидом водорода в двухфазных водно-органических системах в присутствие оксопероксогетерополианионов переходных металлов, образующихся *in situ*, и межфазных переносчиков

2 Анализ экспериментальных закономерностей, обусловленных влиянием липофильности и поверхностной активности катионов межфазных переносчиков QX, состава их смесей с третичными аминами (окисляющимися до N-оксидов) на эффективность МФК

3 Синергетический эффект каталитического действия оксопероксогетерополисоединений переходных металлов смешанного состава (W + Mo, W +V, Mo + V) в реакции эпоксидирования циклогексена пероксидом водорода

4 Синергетический эффект каталитического действия для смесей оксопероксогетерополисоединений W с различными неметаллами (P и As, P и Si) в реакции эпоксидирования аллилхлорида пероксидом водорода

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, докторантов и молодых ученых «Наука XXI веку», I сессия (Майкоп, 2004), Научной конференции преподавателей, молодых ученых аспирантов и соис-

кателей ТюмГАСА (Тюмень, 2004); Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 2005); VIII Всероссийской научной конференции «Новые технологии: производство и применение» (Пенза, 2007).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 10 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (141 наименование). Материал изложен на 135 страницах, обсуждение результатов содержит 20 рисунков, 3 таблицы, 3 схемы.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный современным представлениям о межфазном катализе, реакциях каталитического эпоксидирования непредельных соединений пероксидом водорода в гомогенных условиях и в условиях МФК, структуре и физико-химических свойствах пероксокомплексов переходных металлов, обладающих каталитической активностью. Отмечается, что механизм реакции эпоксидирования включает перенос электрофильного кислорода пероксокомплекса к нуклеофильному субстрату.

Высокая активность оксопероксогетерополисоединений состава $Q_3[XO_4\{M(O)(O_2)_2\}_4]$ (где X = P, As; M = Mo, W) обусловлена их строением (рис. 1):

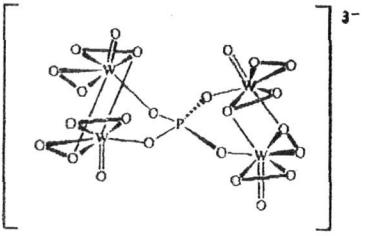


Рис. 1. Структура аниона $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$

Димерная часть комплекса $[W_2O_2(\mu\text{-}O_2)_2(O_2)_2]$ имеет две различные пары пероксолигандов и является уникальным блоком, в котором каждый W-центр имеет одну немостиковую (O_2)- и одну мостиковую $(\mu\text{-}O_2)$-группу с более удлиненными пероксосвязями. В $\mu\text{-}O_2$-группах тридентатный кислород обладает повышенной электрофильностью. Однако в условиях реакции, в димерном блоке реагирует только одна μ-пероксогруппа.

При смешивании комплексов $Q_3[PO_4\{W(O)(O_2)_2\}_4]$ и $Q_3[PO_4\{Mo(O)(O_2)_2\}_4]$ возможно перераспределение с образованием смешанных комплексов $Q_3[PO_4\{Mo_{4-n}W_nO_{20}\}]$ (n = 1-3). В состав смешанных комплексов входят моно- и биметаллические димерные блоки, между которыми возможны непрерывные переходы. Для V(V) описано строение комплекса $[NH_4]_5[PO_4\{V(O)(O_2)_2\}_2] \cdot H_2O$.

Во второй главе изложены методики проведения каталитического эксперимента, выделения и анализа продуктов реакции.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты и их обсуждение. Приведены экспериментальные данные по определению

стехиометрического состава образующихся *in situ* оксопероксогетерополианионов W и P Представлены данные по влиянию природы межфазных переносчиков оксопероксогетерополианионов (QX) и межфазных переносчиков субстрата (третичных аминов и пиридина, образующих *in situ* N-оксиды), интенсивности перемешивания системы на эффективность реакций эпоксидирования. Предложен механизм межфазного катализа с участием поверхности раздела фаз. Представлены данные по влиянию концентрации H_2O_2 в водной фазе, pH водной фазы на эффективность эпоксидирования циклогексена и аллилхлорида, а также их обсуждение Приведены данные по влиянию природы переходных металлов (W, Mo, V) в составе оксопероксогетерополисоединений на эффективность реакций эпоксидирования циклогексена и разложения H_2O_2 в отсутствие и в присутствии субстрата, экспериментальное подтверждение синергетических эффектов при образовании пероксокомплексов смешанного состава Представлены данные по влиянию природы неметаллов (P, As, Si) в составе оксопероксогетерополисоединений вольфрама на эффективность реакции эпоксидирования аллилхлорида; экспериментальное подтверждение синергетических эффектов для смесей оксопероксогетерополисоединений W с различными неметаллами, а также предложены механизмы синергетического действия соответствующих каталитических систем

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика каталитического эксперимента. Реакции эпоксидирования циклогексена и аллилхлорида пероксидом водорода проводили в стеклянном реакторе с термостатирующей рубашкой, магнитной мешалкой и обратным холодильником.

В качестве межфазных переносчиков (QX) использовали тетраметиламмоний бромид (**ТМАБ**), тетраметиламмоний хлорид (**ТМАХ**), тетраэтиламмоний бромид (**ТЭАБ**), тетрабутиламмоний бромид (**ТБАБ**), октилтриметиламмоний бромид (**ОТМАБ**), додецилтриметиламмоний бромид (**ДДТМАБ**), цетилтриметиламмоний хлорид (**ЦТМАХ**), цетилтриметиламмоний бромид (**ЦТМАБ**), цетилпиридиний бромид (**ЦПБ**), цетилпиридиний хлорид (**ЦПХ**) Используемые амины и их N-оксиды пиридин, N-оксид пиридина, триэтиламин, трибутиламин, N,N-диметиланилин, N-метилдиэтаноламин

Реакции проводили в двухфазных водно-органических системах Водную фазу формировали посредством смешивания водных растворов H_2O_2, H_3PO_4 (Na_2HAsO_4, Na_2SiO_3) и Na_2WO_4 (Na_2MoO_4, NH_4VO_3) и последующего подкисления до определенного значения pH Органическую фазу получали растворением субстрата и межфазного переносчика в 1,2-дихлорэтане

Условия реакции. $V_{вф}$ = 4 мл, $V_{оф}$ = 2 мл, $(C_{H_2O_2})_{вф}$ = 4,0 М, T = 50 °С, ω = 1200 об/мин, τ = 1 час; при эпоксидировании циклогексена суммарная концентрация солей металлов – 0,05 М, $(C_{H_3PO_4})_{вф}$= 0,0125 М, $(C_{C_6H_{10}})_{оф}$= 4,94 М, $(C_{ЦПБ})_{оф}$ = 0,036 М, pH = 2,25, при эпоксидировании аллилхлорида

$(C_{Na_2WO_4})_{вф}$ = 0,075 М, суммарная концентрация кислот – 0,019 М, $(C_{C_3H_5Cl})_{оф}$ = 6,13 М, $(C_{ЦПБ} + C_{добавки})_{оф}$ = 0,056 М, pH = 1;

Для анализа кинетических данных использовали выходы (α, мол %) основных (эпоксидов) и побочных (диолов) продуктов за 1 час реакции, т е за период, в течение которого кинетические кривые имели подобный характер Кинетический контроль реакции разложения H_2O_2 осуществлялся волюмометрическим методом.

Концентрацию пероксида водорода определяли методом обратного иодометрического титрования.

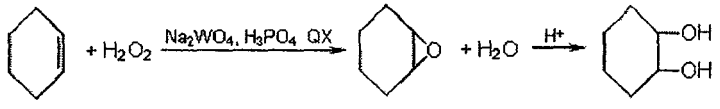
Для описания синергетических эффектов в каталитических системах использовали коэффициент синергизма действия: $k_S = h_3/(\alpha_1 h_1 + \alpha_2 h_2)$, где h_3 — выход продукта при суммарной концентрации смеси, равной C; h_1 — выход продукта в присутствии первого катализатора с концентрацией C, h_2 — выход продукта в присутствии второго катализатора с концентрацией C, α_1 и α_2 — мольные доли компонентов в смеси

Анализ продуктов реакции проводили методом газожидкостной хроматографии (хроматограф «CHROM-5», насадочная колонка с иммобилизованной фазой CHROMATON N AW-DMCS, ДИП, газ-носитель – аргон)

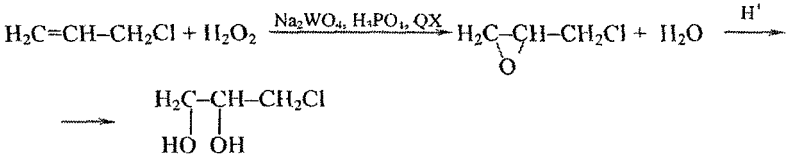
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Межфазный механизм реакций эпоксидирования циклогексена и аллилхлорида

Для изучения механизма реакций эпоксидирования в двухфазных водно-органических системах были выбраны модельные реакции эпоксидирования циклогексена и аллилхлорида пероксидом водорода



(1)



(2)

В качестве основного катализатора использовали комплекс $Q_3[PW_4O_{24}]$, образующийся *in situ* По данным ГЖХ при эпоксидировании аллилхлорида основным продуктом реакции является 1-хлор-2,3-эпоксипропан (эпихлоргидрин), а 1-хлорпропандиол-2,3 образуется в следовых количествах При эпоксидировании циклогексена основным продуктом реакции является эпок-

сициклогексан, способный гидролизоваться в кислых средах с образованием *транс*-циклогександиола-1,2.

Реакции проводили при ω = 1200 об/мин, когда их скорость уже не зависела от интенсивности перемешивания (достигается максимальная поверхность раздела фаз в эмульсии). Пероксид водорода вводили в избытке, чтобы обеспечить нулевой порядок реакции эпоксидирования по H_2O_2.

Образование оксопероксогетерополисоединений. На примере системы Na_2WO_4/H_2O_2 – H_2O/H_3PO_4 образование оксопероксогетерополианионов в водной фазе при pH ≤ 2,25 можно представить следующими уравнениями:

$$HWO_4^- + 2\,H_2O_2 \rightleftarrows HWO_6^- + 2\,H_2O \qquad (3)$$

$$H_3PO_4 + 4\,HWO_6^- + H^+ \rightleftarrows [PW_4O_{24}]^{3-} + 4\,H_2O \qquad (4)$$

Для подтверждения образования и переноса в органическую фазу комплекса $Q_3[PW_4O_{24}]$ (W : P = 4 : 1) проведены экспериментальные исследования влияния соотношения реагентов Na_2WO_4 и H_3PO_4 на выход продуктов эпоксидирования аллилхлорида и циклогексена за 1 час реакции (рис. 2, 3). Максимальные выходы эпоксидов (кр. 1,2) при эпоксидировании обоих субстратов пероксидом водорода в двухфазных системах, содержащих межфазный переносчик – цетилпиридиний бромид (ЦПБ), наблюдаются при соотношении реагентов Na_2WO_4 : H_3PO_4 = 4 : 1. В связи с этим при дальнейших исследованиях в системы вводили реагенты в соотношениях M : X = 4 : 1, где M = W, Mo, V; X = P, As, Si.

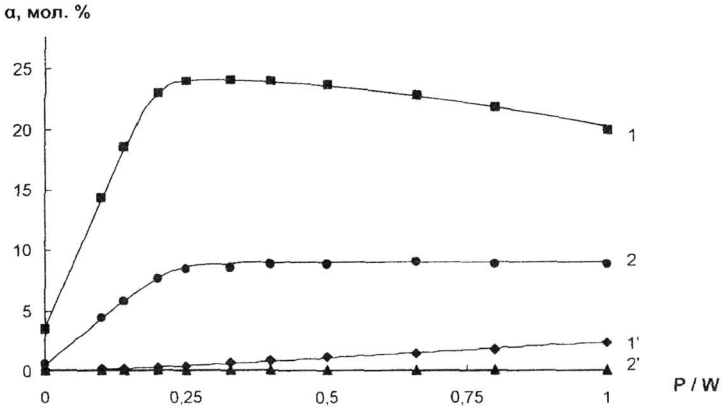


Рис. 2 Зависимости выхода эпоксидов (1, 2) и диолов (1', 2') от соотношения концентраций H_3PO_4 и Na_2WO_4 (P / W) при эпоксидировании: **1, 1'– циклогексена** (pH = 2,25); **2, 2'– аллилхлорида** (pH = 1); τ = 1 час

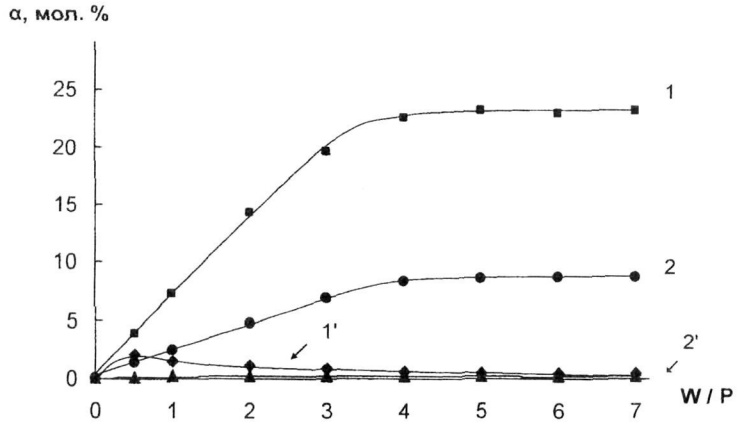


Рис. 3 Зависимости выхода эпоксидов (1,2) и диолов (1', 2') от соотношения концентраций Na_2WO_4 и H_3PO_4 (W / P) при эпоксидировании:
1, 1' – циклогексена (pH = 2,25); **2, 2' – аллилхлорида** (pH = 1); τ = 1 час

Межфазный перенос оксопероксогетерополианионов. Эффективность межфазного переноса оксопероксогетерополианионов и, соответственно, преимущественная локализация реакции на ПРФ или в органической фазе зависит от выбора межфазного переносчика QX.

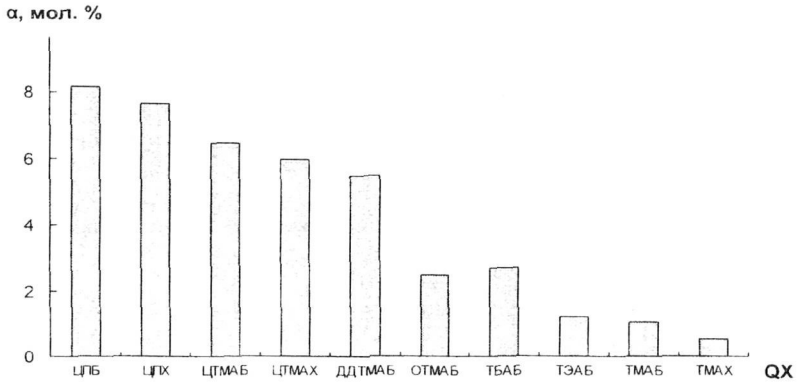


Рис. 4 Влияние природы межфазного переносчика на эффективность эпоксидирования аллилхлорида. $(C^{\circ}_{QX})_{оф}$ = 0,056 М, pH = 1, τ = 1 час

Согласно данным рис 4, эффективность межфазного переносчика зависит как от строения и липофильности катиона (Q^+), так и от природы аниона (X^-)

Активность солей $R_4N^+Br^-$ с катионом симметричного строения невелика, но несколько возрастает с увеличением длины алкильного радикала

$$(CH_3)_4N^+ < (C_2H_5)_4N^+ < (C_4H_9)_4N^+$$

В ряду гомологов алкилтриметиламмония активность также возрастает с увеличением длины длинноцепочечного радикала, т е с увеличением липофильности и поверхностной активности (со стороны водной фазы)

$$(CH_3)_4N^+ < C_8H_{17}(CH_3)_3N^+ < C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+ < C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$$

Наибольшая активность наблюдается для ЦПБ При сопоставимой липофильности додецилтриметиламмоний бромида (ДДТМАБ) и тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ) активность длинноцепочечного катиона ДДТМАБ, обладающего поверхностной активностью, существенно превышает активность катиона симметричного строения ТБАБ Это свидетельствует о том, что наиболее эффективным механизмом для реакций эпоксидирования в двухфазных системах является механизм МФК с участием поверхности раздела фаз, который представлен на схеме 1

Схема 1

Механизм МФК с участием ПРФ в присутствии QX

1 $(HWO_4^- + 2H_2O_2)_{вф} \rightleftarrows (HWO_6^-)_{вф} + 2H_2O$

2 $(H_3PO_4 + 4HWO_6^- + H^+)_{вф} \rightleftarrows ([PW_4O_{24}]^{3-})_{вф} + 4H_2O$

3 $([PW_4O_{24}]^{3-})_{вф} + 3(QX)_{оф} \rightleftarrows (Q_3[PW_4O_{24}])_{прф} + 3(X^-)_{вф}$

4 $(Q_3[PW_4O_{24}])_{прф} + x\,(>C{=}C<)_{оф} \longrightarrow (Q_3[PW_4O_{24-x}])_{прф} + x\,(>C\underset{O}{\diagup\!\diagdown}C<)_{оф}$

5 $(Q_3[PW_4O_{24-x}])_{прф} + x(H_2O_2)_{вф} \longrightarrow (Q_3[PW_4O_{24}])_{прф} + xH_2O$

Согласно этой схеме, оксопероксогетерополианион образуется в водной фазе (ур 1, 2), далее с помощью катиона Q^+ переносится на ПРФ (ур 3), где происходит взаимодействие с субстратом (ур 4) Наиболее вероятно, что стадия реокисления пероксидом водорода также происходит на ПРФ (ур 5)

Согласно схеме 1, эффективность стадии эпоксидирования на ПРФ (ур 4) можно существенно повысить при использовании добавок катализаторов обратного межфазного переноса, обеспечивающих перенос субстрата из органической фазы к ПРФ

Межфазный перенос органического субстрата. Катализаторами обратного межфазного переноса являются вещества, образующие комплексы с переносом заряда с молекулами органического реагента Перенос на ПРФ органического субстрата (аллилхлорида) с помощью N-оксидов третичных аминов можно представить следующими уравнениями

$$(CH_2{=}CH{-}CH_2Cl)_{оф} + (O^-{-}N^+R_3)_{оф} \rightleftarrows (CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}N^+R_3Cl^-)_{оф} \quad (5)$$

$$(CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}N^+R_3Cl^-)_{оф} \rightleftarrows (CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}N^+R_3Cl^-)_{прф} \quad (6)$$

В работе использовали N-оксиды третичных аминов и пиридина, образующиеся *in situ* при окислении аминов. Как видно из рис. 5, при использовании пиридина (кр. 1) и пиридин N-оксида (кр. 2) в смеси с ЦПБ, экспериментальные зависимости практически совпадают

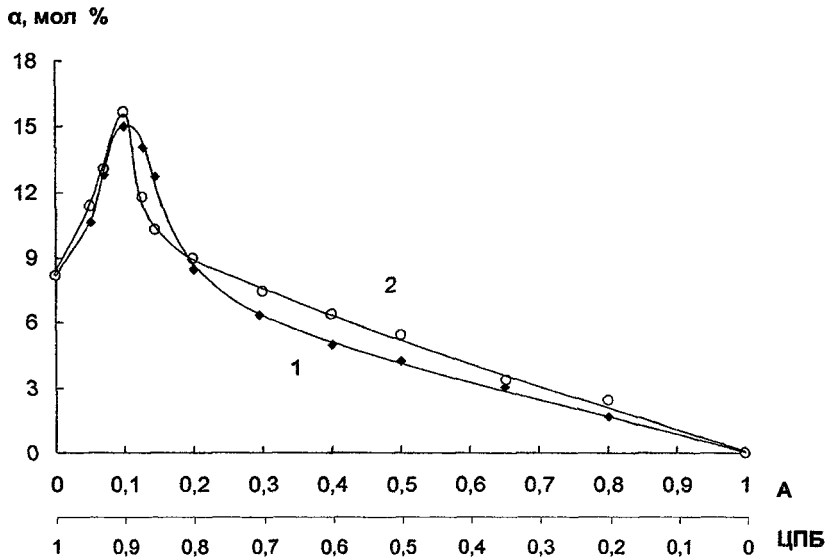


Рис. 5 Зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения концентраций ЦПБ A, где A = пиридин (1), пиридин N-оксид (2).
$(C_{ЦПБ} + C_A)_{оф}$ = 0,056 М, pH = 1, τ = 1 час

Аналогичные зависимости были получены для ряда третичных аминов, что позволило в каждом случае определить оптимальный состав смеси межфазных переносчиков разного типа

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

Таблица 1

Эффективность эпоксидирования аллилхлорида в присутствии $Q_3[PO_4\{W(O)(O_2)_2\}_4]$ для смесей ЦПБ и третичных аминов оптимального состава

$(C_{ЦПБ} + C_A)_{оф} = 0{,}056$ М, pH = 1, $\tau = 1$ час

№	Третичный амин (А)	Оптимальный 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	90 % ЦПБ + 10 % А	15,0	2,0
		100 % А	0	—

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что эпоксидирование пероксидом водорода в водно-органических системах аллилхлорида (pH = 1) и циклогексена (pH = 2,25) при соотношении реагентов $Na_2WO_4 : H_3PO_4 = 4$ 1 с использованием ЦПБ в качестве межфазного переносчика осуществляется в присутствии комплекса $Q_3[PW_4O_{24}]$, структура которого известна и описана в литературе (рис 1) Предложен механизм МФК с участием ПРФ и показано, что для переноса оксопероксогетерополианионов на ПРФ наиболее эффективны высоколипофильные и поверхностно-активные катионы (Q^+) межфазных переносчиков, а для переноса органического субстрата к ПРФ — N-оксид пиридина Наиболее эффективной является смесь (90 % ЦПБ + 10 % C_5H_5NO)

2. Каталитическая активность оксопероксогетерополисоединений переходных металлов (Mo, W, V) и неметаллов (P, As, Si) в реакциях эпоксидирования

В работе проведено исследование каталитической активности оксопероксогетерополианионов, образующихся *in situ*, на основе различных металлов (Mo, W, V) и неметаллов (P, As, Si) в реакции эпоксидирования непредельных соединений и в побочном процессе разложения пероксида водорода

Влияние pH водной фазы. При разработке высокоэффективных каталитических систем, включающих образование оксопероксогетерополисоединений *in situ*, необходимо учитывать, что повышение кислотности среды способствует образованию оксопероксогетерополианионов (ур. 3, 4), которые

устойчивы к гидролизу даже в сильно кислых средах В кислых средах, однако, возможно снижение реакционной способности (нуклеофильности) субстрата Это приводит к необходимости проводить реакции эпоксидирования при строго определенных оптимальных значениях pH.

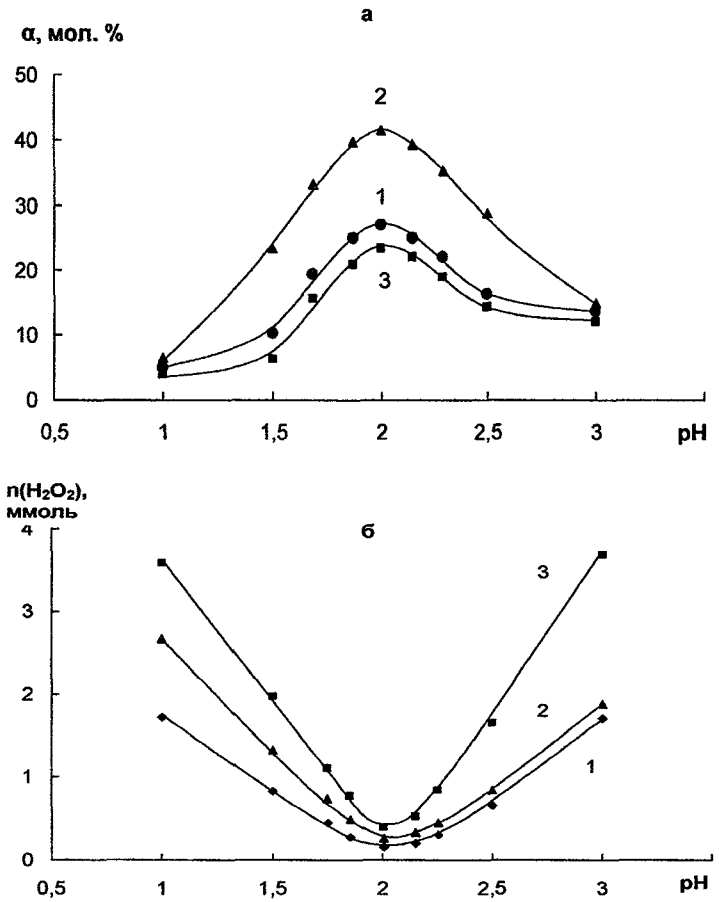


Рис 6 Зависимости выхода эпоксидов (а) и количества разложившегося пероксида водорода (б) от pH водной фазы при эпоксидировании циклогексена в системах с различным соотношением W(VI) · Mo(VI)
1) 100 % W, 2) 50 % W + 50 % Mo; 3) 100 % Mo, $(C_{Na_2WO_4 + Na_2MoO_4})_{вф}$ = 0,05 M, τ = 1 час

На рис. 6а, представлены данные по влиянию pH водной фазы на эффективность эпоксидирования циклогексена в присутствии $Q_3[PW_4O_{24}]$ (100 % W, кр. 1) и $Q_3[PMo_4O_{24}]$ (100 % Mo, кр 3), а также в присутствии пероксокомплекса смешанного состава (50 % W + 50 % Mo, кр 2) На рис 6б представлены данные по количеству непродуктивно разложившегося H_2O_2 в этих же системах.

Как видно из рис 6, в оптимальной области pH = 2, соответствующей максимальному выходу эпоксида, наблюдается минимальный непродуктивный распад пероксида водорода При эпоксидировании циклогексена в присутствии оксопероксогетерополисоединений V(V) и комплексов смешанного состава W + V, Mo + V были получены аналогичные зависимости

На рис 7 представлены данные по влиянию pH на эффективность эпоксидирования аллилхлорида в присутствии $Q_3[PW_4O_{24}]$ (100 % P, кр 1) и смеси $Q_3[PW_4O_{24}]$ и $Q_3[AsW_4O_{24}]$ (75 % P + 25 % As, кр 2) Оптимум кислотности для обеих систем приходится на pH = 1

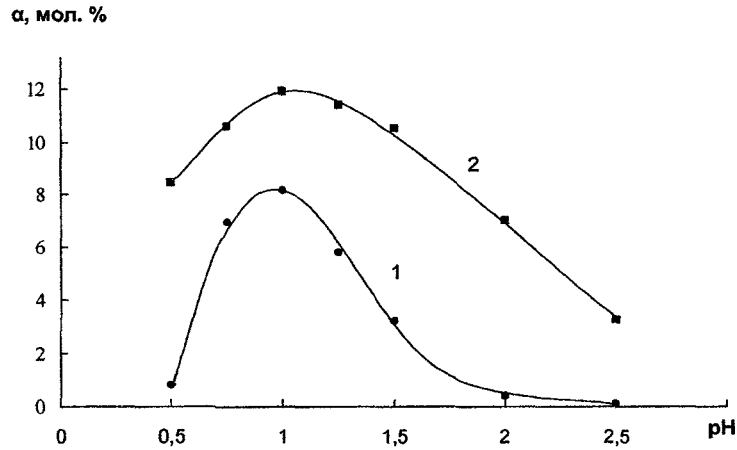


Рис 7 Зависимость выхода эпихлоргидрина от pH водной фазы в системах с различным соотношением P(V) As(V)
1) 100 % P, 2) 75 % P + 25 % As, $(C_{H_3PO_4} + C_{H_3AsO_4})_{вф}$ = 0,019 M, τ = 1 час

При эпоксидировании аллилхлорида в присутствии смесей $Q_3[PW_4O_{24}]$ и $Q_4[SiW_4O_{24}]$ (70 % P + 30 % Si) была получена аналогичная зависимость

Таким ообразом, подкисление водной фазы способствует образованию оксопероксогетерополисоединений, но значение pH, при котором наблюдается максимальный выход эпоксида, зависит от природы субстрата для аллилхлорида pH = 1, для циклогексена pH = 2, а для гексена-1, согласно прове-

денным ранее исследованиям, pH = 1,6. В исследованной области pH = 1÷3 непродуктивный распад H_2O_2 преимущественно наблюдается в условиях, неблагоприятных для реакции эпоксидирования субстрата.

Разложение пероксида водорода. При эпоксидировании непредельных соединений пероксидом водорода в присутствии пероксокомплексов переходных металлов необходимо учитывать наличие двух конкурентных процессов: образование эпоксида и непродуктивный распад H_2O_2.

На рис. 8 представлены кинетические кривые разложения H_2O_2 в двухфазных системах с органической фазой, содержащей: а) только органический растворитель (кр. 1-6); б) раствор субстрата (циклогексена) в органическом растворителе, то есть в условиях реакции эпоксидирования (кр. 1′-6′).

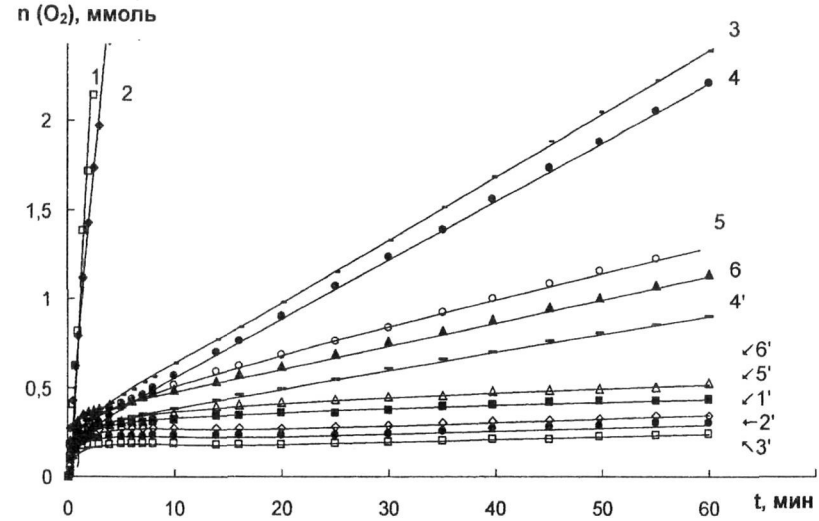


Рис. 8 Кинетические кривые выделения кислорода без субстрата (1-6) и в присутствии циклогексена (1'-6') в каталитических системах:
1,1' – 100 % W; **2,2'** – (95 % W + 5 % V); **3,3'** – (50 % W + 50 % Mo); **4,4'** – 100 % V; **5,5'** – (95 % Mo + 5 % V); **6,6'** – 100 % Mo.
Соотношение P : M = 1 : 4, (где M = W, Mo, V), pH = 2

Как видно из рис. 8, в системах без субстрата (кр. 1-6) наблюдается эффективное разложение пероксида водорода, а в системах, содержащих субстрат (кр. 1′-6′), эффективность распада H_2O_2 резко снижается. Таким образом, взаимодействие оксопероксогетерополианионов с субстратом способствует повышению их устойчивости к разложению с выделением O_2.

При эпоксидировании циклогексена непродуктивный распад пероксида водорода не превышает 2,5 % практически для всех каталитических систем, кроме систем, содержащих P(V) и V(V) (6,8 %) (рис. 8)

Влияние природы переходных металлов. В работе проведено сравнительное исследование каталитической активности фосфатооксопероксогетерополисоединений W(VI), Mo(VI), V(V) на примере реакции эпоксидирования циклогексена в условиях МФК.

W + Mo. Значительный интерес представляют выявленные в данной работе эффекты синергизма действия разных металлоцентров при образовании оксопероксогетерополисоединений смешанного состава. На рис 9 приведены зависимости выхода продуктов реакций эпоксидирования циклогексена от соотношения Na_2WO_4 и Na_2MoO_4 (W Mo) в каталитических системах Как видно из представленных данных, активность оксопероксокомплекса $Q_3[PW_4O_{24}]$ в реакции эпоксидирования циклогексена несколько превышает активность оксопероксокомплекса $Q_3[PMo_4O_{24}]$

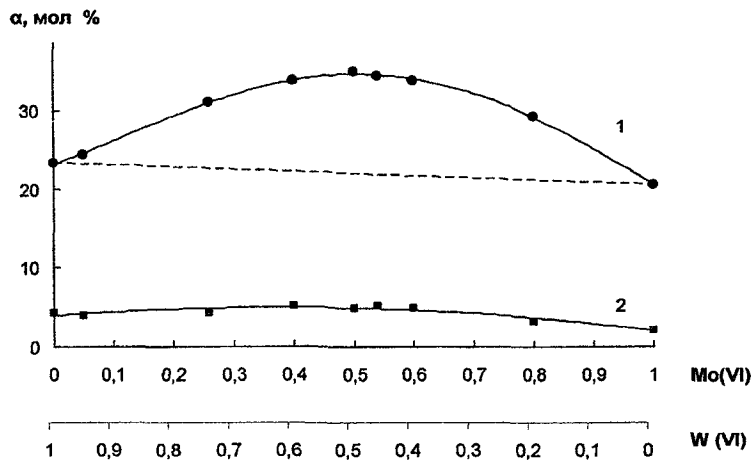


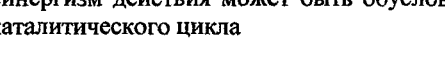
Рис. 9 Зависимости выхода эпоксициклогексана (1) и циклогександиола-1,2 (2) от соотношения W Mo. $(C_{Na_2WO_4 + Na_2MoO_4})_{вф} = 0{,}05$ M, pH = 2,25, $\tau = 1$ час

По литературным данным в пероксокомплексах Mo длины связей M–O и O–O в μ-O_2-группах существенно меньше, чем в пероксокомплексах W Кроме того, в пероксокомплексах W наблюдается существенная асимметричность μ-O_2-групп (длины связей W–O(1) и W–O(2) различаются). На этом основании может быть объяснена более высокая активность оксопероксогетерополисоединений $Q_3[PW_4O_{24}]$ по сравнению с $Q_3[PMo_4O_{24}]$

Согласно данным рис 9, максимальный выход эпоксициклогексана наблюдается для системы (50 % W + 50 % Mo). Для объяснения синергетического эффекта необходимо учесть, что в состав смешанных комплексов $Q_3[PMo_{4-n}W_nO_{24}]$ могут входить монометаллические димерные блоки $[W_2O_2(\mu\text{-}O_2)_2(O_2)_2]$ и $[Mo_2O_2(\mu\text{-}O_2)_2(O_2)_2]$, а также биметаллические димерные блоки $[WO(\mu\text{-}O_2)(O_2)MoO(\mu\text{-}O_2)(O_2)]$, между которыми возможны непрерывные переходы.

Для упрощения описания каталитических циклов введем обозначения димерных блоков: $[W_2O_2(\mu\text{-}O_2)_2(O_2)_2]$ – $[A^*A^*]$, $[Mo_2O_2(\mu\text{-}O_2)_2(O_2)_2]$ – $[B^*B^*]$, $[WO(\mu\text{-}O_2)(O_2)MoO(\mu\text{-}O_2)(O_2)]$ – $[A^*B^*]$, где (*) – наличие $\mu\text{-}O_2$-группы с электрофильным атомом кислорода, которая после взаимодействия с субстратом превращается в оксогруппу

Если в реакции принимает участие μ-пероксогруппа только при одном металлоцентре (активность второй μ-пероксогруппы в $[AA^*]$ снижается из-за дестабилизации структуры блока), то каталитический цикл для монометаллических блоков $[A^*A^*]$ можно записать следующим образом·



$$[A^*A^*] + >C{=}C< \longrightarrow [AA^*] + >C\underset{O}{\diagdown\diagup}C< \qquad (7)$$

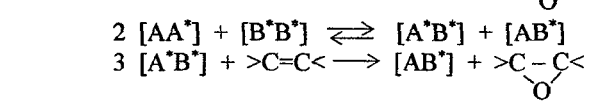
$$[AA^*] + H_2O_2 \longrightarrow [A^*A^*] + H_2O \qquad (8)$$

Для монометаллических блоков $[B^*B^*]$ можно записать аналогичный цикл При этом активность $[A^*A^*]$ – выше активности $[B^*B^*]$ – димерных блоков при взаимодействии с субстратом В то же время реокисление пероксидом водорода блоков $[BB^*]$ энергетически выгоднее, чем блоков $[AA^*]$

Синергизм действия может быть обусловлен появлением дополнительного каталитического цикла

Схема 2

Предполагаемый механизм синергетического действия для $Q_3[PMo_{4-n}W_nO_{24}]$



1 $[A^*A^*] + >C{=}C< \longrightarrow [AA^*] + >C\underset{O}{\diagdown\diagup}C<$

2 $[AA^*] + [B^*B^*] \rightleftarrows [A^*B^*] + [AB^*]$

3 $[A^*B^*] + >C{=}C< \longrightarrow [AB^*] + >C\underset{O}{\diagdown\diagup}C<$

4 $[AB^*] + H_2O_2 \rightleftarrows [A^*B^*] + H_2O$

5. $2[A^*B^*] \rightleftarrows [A^*A^*] + [B^*B^*]$

Обмен металлопероксо-центров (ур 2, сх 2) может осуществляться по диссоциативному механизму или при разрыве димерных блоков без влияния на тетраэдр P–O–M в комплексе. При этом неактивная μ-пероксогруппа в со-

ставе [AA*] становится активной в составе блока [A*B*], структура которого стабилизирована двумя мостиковыми связями.

Таким образом, за счет дополнительного цикла реализуется возможность взаимодействия с субстратом двух μ-пероксогрупп в исходном составе [A*A*]. Кроме того, реокисление металлоцентра А в составе блока [AB*] (ур. 4, сх. 2.) может быть энергетически выгоднее, чем в составе блока [AA*], за счет взаимного влияния металлоцентров.

Положение максимума на кривой зависимости активности системы от ее состава, определяется действием двух противоположных факторов. С увеличением содержания менее активных блоков [B*B*]:

а) увеличивается доля дополнительного цикла (сх. 2.), что приводит к увеличению активности системы;

б) увеличивается доля каталитического цикла [B*B*], что приводит к снижению каталитической активности. При малых содержаниях [B*B*] будет доминировать первый фактор, а при больших — второй.

W + V и Mo + V. По литературным данным возможно образование оксопероксогетерополианионов $[PO_4\{V(O)(O_2)_2\}_2]^{5-}$ (V : P = 2 : 1). Не исключено, что в условиях реакции эпоксидирования пероксокомплекс состава V : P = 4 : 1 не образуется и это влияет на каталитическую активность систем.

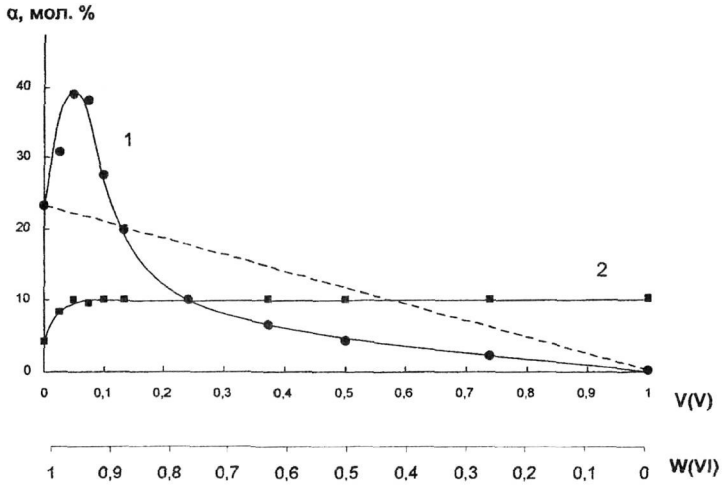


Рис. 10 Зависимости выхода эпоксициклогексана (1) и циклогександиола-1,2 (2) от соотношения W(VI) : V(V) в составе катализатора. $(C_{Na_2WO_4} + C_{NH_4VO_3})_{вф}$ = 0,05 М, pH = 2,25, τ = 1 час

На рис 10 представлены зависимости выхода эпоксида и диола при эпоксидировании циклогексена от соотношения содержания солей Na_2WO_4 и NH_4VO_3 (W V) в каталитических системах

Как видно из рис 10, в системе, содержащей 100 % V, выход эпоксида крайне мал (кр 1) и преимущественно образуется диол (кр 2) Кроме того, в условиях эпоксидирования наблюдается значительный непродуктивный распад H_2O_2 (рис 8, кр 4') Вероятно, в отличие от W и Mo, в присутствие соединений V пероксид водорода разлагается гомолитически, и в условиях радикального процесса вместо продуктов эпоксидирования преимущественно образуются продукты автоокисления Однако, при небольших добавках V (до 7 мол %) к системе, содержащей W, наблюдается эффект синергизма, что не исключает возможность включения блоков $[V(O)(O_2)_2]$ в состав $Q_3[PO_4\{M(O)(O_2)_2\}_4]$ (где M = W, Mo) с образованием смешанных фосфатооксопероксокомплексов W(VI) и V(V), Mo(VI) и V(V) Для системы Mo + V были получены аналогичные зависимости Данные по влиянию природы металлов на активность каталитических систем индивидуального и оптимального смешанного состава представлены в табл 2

Таблица 2

Активность фосфатооксопероксогетерополисоединений переходных металлов индивидуального и смешанного состава при эпоксидировании циклогексена

Соотношение P M = 1 4 (где M = W, Mo, V), pH = 2, τ = 1 час

№	Состав исходной смеси	Эпоксидирование циклогексена		
		Выход эпоксида, %	Выход диола, %	k_s
1	100 % W	27,0	5,0	—
2	50 % W + 50 % Mo	41,1	5,4	1,6
3	100 % Mo	23,4	2,8	—
4	95 % W + 5 % V	42,0	10,0	1,6
5	95 % Mo + 5 % V	29,8	5,6	1,3
6	100 % V	0,2	11,8	—

Таким образом, при эпоксидировании циклогексена пероксидом водорода в присутствии фосфатооксопероксогетерополисоединений наибольшие значения коэффициента синергизма действия k_s и выхода эпоксида наблюдаются для смесей (95 % W + 5 % V) и (50% W + 50% Mo) при оптимальном значении pH = 2 (табл 2) Однако, в присутствии V(V) снижается селективность процесса по эпоксиду, что обусловлено увеличением выхода диола до 10 % Кроме того, растет доля непродуктивного распада H_2O_2 до 6,8 %

Влияние природы неметаллов. В работе проведено сравнительное исследование каталитической активности вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P(V), As(V), Si(IV), и их смесей на примере реакции эпоксидирования аллилхлорида в условиях МФК.

P + As и **P + Si**. Для смесей оксопероксогетерополисоединений W с различными неметаллами выявлены эффекты синергизма действия. На рис. 11 представлена зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения H_3PO_4 и H_3AsO_4 (образующейся *in situ* из Na_2HAsO_4 в кислой среде), т.е. от соотношения P : As.

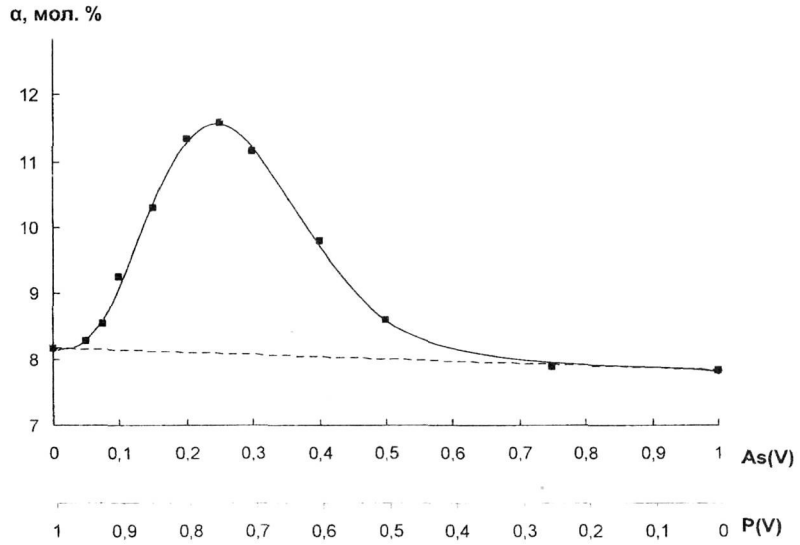


Рис. 11 Зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения P(V) : As(V). $(C_{H_3PO_4} + C_{H_3AsO_4})_{вф} = 0{,}019$ M, pH = 1, $\tau = 1$ час

Как видно из рис. 11, при эпоксидировании аллилхлорида активность оксопероксокомплексов $Q_3[PW_4O_{24}]$ и $Q_3[AsW_4O_{24}]$ практически одинакова. Однако, при частичной замене фосфора на мышьяк в каталитической системе наблюдается эффект синергизма. Максимальный выход эпихлоргидрина (pH = 1) соответствует системе (75 % P + 25 % As).

Для системы P + Si были получены аналогичные зависимости, но активность оксопероксокомплекса $Q_3[PW_4O_{24}]$ существенно выше активности оксопероксокомплекса предполагаемого состава $Q_4[SiW_4O_{24}]$. Максимальный выход эпихлоргидрина соответствует системе (70 % P + 30 % Si).

Данные по влиянию природы неметаллов на активность каталитических систем индивидуального и смешанного состава представлены в табл 3

Таблица 3

Активность оксопероксогетерополисоединений W и различных неметаллов, а также их смесей при эпоксидировании аллилхлорида

Соотношение X W = 1 4 (где X = P, As, Si), pH = 1, τ = 1 час

№	Состав исходной смеси	Выход эпихлоргидрина, α, мол %	k_s
1	100 % P	8,2	-
2	75 % P + 25 % As	11,9	1,5
3	100 % As	7,8	-
4	70 % P + 30 % Si	14,7	2,4
5	100 % Si	1,4	-

В ряду Si, As, P увеличивается электроотрицательность атомов (1,9, 2,0, 2,1, соответственно) Вероятно, присутствие более электроотрицательного элемента в составе оксопероксогетерополисоединения способствует повышению электрофильности тридентантного кислорода в мостиковых μ-O_2-группах и, соответственно, его реакционной способности при взаимодействии с нуклеофильным субстратом Однако, в этом же ряду при образовании оксопероксогетерополианионов эффективность собирающих лигандов SiO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-} в большей степени зависит от кислотности среды (с учетом констант диссоциации соответствующих кислот) При заданном значении pH и прочих равных условиях концентрация образующихся *in situ* оксопероксогетерополианионов будет увеличиваться в ряду

$$[PW_4O_{24}]^{3-} < [AsW_4O_{24}]^{3-} << [Si\ W_4O_{24}]^{4-}$$

Для объяснения синергетического эффекта рассмотрим смесь двух оксопероксогетерополисоединений $Q_3[PW_4O_{24}]$ и $Q_3[AsW_4O_{24}]$ Введем обозначения димерный блок в $Q_3[PW_4O_{24}]$ — $P[A^*A^*]$, димерный блок в $Q_3[AsW_4O_{24}]$ — $As[A^*A^*]$, где (*) — наличие μ-O_2-группы, которая после взаимодействия с субстратом превращается в оксогруппу

Реакции взаимодействия димерных блоков $P[A^*A^*]$ с субстратом и их последующего реокисления пероксидом водорода (при условии, что в димерном блоке реагирует только одна μ-O_2-группа) можно представить следующими уравнениями

$$P[A^*A^*] + >C{=}C< \longrightarrow P[AA^*] + >\underset{O}{C-C}< \qquad (9)$$

$$P[AA^*] + H_2O_2 \longrightarrow P[A^*A^*] + H_2O \qquad (10)$$

Для димерных блоков $As[A^*A^*]$ можно записать аналогичный цикл При этом блок $P[A^*A^*]$ лучше взаимодействует с субстратом, чем блок $As[A^*A^*]$, но образуется *in situ* в меньших количествах

Также как и в случае образования смешанных комплексов W и Mo, синергизм действия смеси оксопероксогетерополисоединений P и As может быть обусловлен появлением дополнительного каталитического цикла

Схема 3

Предполагаемый механизм синергетического действия для смеси $Q_3[PW_4O_24]$ и $Q_3[AsW_4O_24]$

$$1.\ P[A^*A^*] + >C{=}C< \longrightarrow P[AA^*] + >\underset{\diagdown\ \diagup}{C-C}<\ (O)$$

$$2\ P[AA^*] + As[A^*A^*] \rightleftarrows P[A^*A^*] + As[AA^*]$$

$$3\ As[AA^*] + H_2O_2 \longrightarrow As[A^*A^*] + H_2O$$

Согласно схеме 3, эффективность стадии эпоксидирования обеспечивается за счет взаимодействия с субстратом наиболее реакционноспособных блоков $P[A^*A^*]$

Обмен монопероксовольфрамовых центров (A) на диперoксовольфрамовые центры (A^*) (ур 2, сх 3) может осуществляться по диссоциативному механизму, а эффективность обмена будет определяться тем, что менее реакционноспособные блоки $As[A^*A^*]$ образуются в системе в большем количестве

Таким образом можно предположить, что механизм синергетического действия оксопероксогетерополисоединений переходных металлов (W, Mo, V) и неметаллов (P, As, Si) в реакциях эпоксидирования непредельных соединений обусловлен появлением дополнительных каталитических циклов, в которых за счет диссоциативного обмена оксопероксометаллоцентрами реализуется возможность взаимодействия с субстратом всех потенциально активных μ-пероксогрупп в составе наиболее активного катализатора $Q_3[PO_4\{W(O)(\mu\text{-}O_2)(O_2)\}_4]$, а менее активный катализатор обеспечивает стадию реокисления

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование реакции эпоксидирования циклогексена и аллилхлорида пероксидом водорода в двухфзаных водно-органических системах в присутствии образующихся *in situ* оксопероксогетерополисоединений переходных металлов (W(VI), Mo(VI), V(V)) и неметаллов (P(V), As(V), Si(IV)) Показано, что образование *in situ* оксопероксогетерополисоединений $Q_3[XM_4O_{24}]$, где M = W, Mo, X = P, As в условиях межфазного катализа (МФК) обеспечивает высокую каталитическую активность систем.

2 Изучено влияние pH водной фазы на эффективность реакций эпоксидирования и показано, что уменьшение pH способствует образованию оксо-

пероксогетерополисоединений, но оптимальное значение pH, соответствующее максимальному выходу эпоксида и минимальному непродуктивному распаду H_2O_2, зависит от природы субстрата для циклогексена $pH_{опт} = 2$, а для аллилхлорида $pH_{опт} = 1$

3 Впервые для реакций эпоксидирования в присутствии оксопероксогетерополианионов предложен механизм МФК с участием поверхности раздела фаз (ПРФ) Показано, что наибольшая эффективность межфазного переноса оксопероксогетерополианионов наблюдается для межфазных переносчиков (QX), обладающих высокой поверхностной активностью·

$$Q^+ = [C_{16}H_{33}–NC_5H_5]^+, C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+, \quad X = Br^-, Cl^-.$$

4 Впервые установлен механизм синергетического действия для смесей межфазных переносчиков QX с третичными аминами и пиридином в реакции эпоксидирования аллилхлорида Показано, что третичные амины (триэтиламин, трибутиламин, N,N-диметиланилин, метилдиэтаноламин) и пиридин, окисляющиеся *in situ* до N-оксидов, способствуют переносу органического субстрата (аллилхлорида) к ПРФ Максимальный коэффициент синергетического действия (k_s = 2) наблюдается для смеси цетилпиридиний бромида (90 %) и N-оксида пиридина (10 %)

5 Изучено влияние природы переходных металлов в составе фосфатооксопероксогетерополисоединений и показано, что эффективность эпоксидирования по механизму переноса электрофильного кислорода к нуклеофильному субстрату увеличивается в ряду· V(V) << Mo(VI) < W(VI), взаимодействие оксопероксогетерополисоединений с субстратом уменьшает распад пероксида водорода с выделением O_2 В системах, содержащих V(V), возможен гомолитический распад H_2O_2 и в условиях радикального процесса преимущественное образование диола

6 Впервые для фосфатооксопероксогетерополисоединений переходных металлов смешанного состава (W + Mo), (W + V), (Mo + V) установлено наличие синергизма действия при эпоксидировании непредельных субстратов (циклогексена) Наиболее эффективным и селективным катализатором эпоксидирования является $Q_3[PW_2Mo_2O_{24}]$, где $Q^+ = [C_{16}H_{33}–NC_5H_5]^+$ Предложен механизм синергетического действия.

7 Изучено влияние природы неметаллов в составе оксопероксогетерополисоединений W и показано, что эффективность эпоксидирования увеличивается в ряду Si(IV) < As(V) < P(V) Впервые для смеси вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P и As, P и Si установлено наличие синергизма действия при эпоксидировании непредельных субстратов (аллилхлорида). Наиболее высокая каталитическая активность соответствует смесям состава (70 % P + 30 % Si) и (75 % P + 25 % As) Предложен механизм синергетического действия

Основные результаты диссертации опубликованы в работах·

1 Паничева Л П Исследование формирования каталитической системы эпоксидирования олефинов на основе фосфатооксопероксовольфрамовых соединений / Л П Паничева, А В Федоров, Г П Метелева, О В Берлина // Вестник ТюмГУ – 2005 – № 1 – С 97-104

2 Паничева Л П Эффективность межфазного переноса пероксогетерополианионов в каталитических реакциях эпоксидирования олефинов / Л П Паничева, Г П Метелева, А Я Юффа, О В Берлина // Нефтехимия – 2006 – Т 46 – № 3 – С 199-203

3 Паничева Л П Влияние состава пероксогетерополисоединений W (VI) и P (V) на эффективность эпоксидирования олефинов в условиях межфазного катализа / Л П Паничева, Г П Метелева, О В Берлина, С А Паничев // Нефтехимия – 2006 – Т 46 – № 6 – С 453-457

4 Паничева Л П Особенности кинетики эпоксидирования непредельных соединений в условиях межфазного катализа / Л П Паничева, Г П Метелева, О В Берлина // Вестник ТюмГУ – 2007 – № 3 – С 94-100

5 Берлина О В Влияние природы МФП на эпоксидирование циклогексена в двухфазной системе / О В Берлина, С А Голянская // Материалы Всероссийской заочной конференции «Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях» – Тверь, 2002 – С 20-22

6 Берлина О В Влияние солей четвертичных аммониевых оснований на эффективность межфазного переноса в реакциях эпоксидирования олефинов / О В Берлина, Г П Метелева // Материалы V Всеросс научно-практ конференции студентов, аспирантов, докторантов и молодых ученых «Наука XXI веку» Майкоп 20-23 04 2004 – Майкоп Изд-во МГТУ, 2004 – С 22

7 Метелева Г П Эпоксидирование аллилхлорида в условиях межфазного катализа / Г П Метелева, О В Берлина // Сборник материалов научной конференции преподавателей, молодых ученых, аспирантов и соискателей ТюмГАСА – Тюмень, 2004 – С 73

8 Паничева Л П Влияние природы органического растворителя на реакционную способность алкенов в реакциях эпоксидирования в условиях МФК / Л П Паничева, А В Федоров, Г П Метелева, О В Берлина // Труды Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» Тюмень 26-28 05 2005 – Тюмень изд-во ТюмГУ, 2005 – С 305-308

9 Метелева Г П Эпоксидирование циклогексена в условиях МФК / Г П Метелева, О В Берлина, С А Голянская // Сборник научных трудов, посвященный 35 - летию ТюмГАСУ – Тюмень, 2006 – С 120-123

10 Паничева Л П Влияние температуры на протекание процессов эпоксидирования непредельных соединений в условиях межфазного катализа / Л П Паничева, Г П Метелева, О В Берлина // Материалы VIII Всероссийской научной конференции «Новые технологии производство и применение» Пенза Изд-во «ПДЗ», 2007 – С 53-55

Подписано в печать 03 10 2007 г Тираж 100 экз
Печать трафаретная Заказ 087
Отпечатано в печатном цехе «Ризограф»
Тюменского Аграрного Академического Союза
625003, г Тюмень, ул Республики, 7