

Тонкий органический синтез с использованием гетерополисоединений

И.В.Кожевников

*Институт катализа им.Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск 90, просп. ак. Лаврентьева, 5, факс (383–2) 35–5756*

Рассмотрено применение гетерополисоединений – гетерополикислот и их солей – в качестве кислотных и окислительных катализаторов реакций тонкого органического синтеза. Обсуждается использование гетерополисоединений в синтезе антиоксидантов, лекарственных препаратов, витаминов и других малотоннажных продуктов. Приведены примеры практического применения катализа гетерополисоединениями. Библиография – 177 ссылок.

Оглавление

I. Введение	510
II. Кислотный катализ	510
III. Реакции жидкофазного окисления	519
IV. Заключение	524

I. Введение

Катализ гетерополисоединениями (ГПС) является одним из важных направлений в современной науке о катализе.^{1–9} Работы в этой области интенсивно ведутся уже в течение 20 лет. Они позволили существенно продвинуться в понимании механизма каталитического действия ГПС на молекулярном уровне и привели к созданию ряда новых промышленных процессов.

Гетерополисоединения обладают уникальными физико-химическими свойствами. Катализаторы на их основе имеют определенную и хорошо установленную структуру. Гетерополисоединения эффективно катализируют как кислотные, так и окислительные реакции и часто существенно превосходят по активности и/или селективности известные аналоги.^{2–4,6} Об их перспективности свидетельствует, в частности, разработка и промышленная реализация в Японии ряда новых крупнотоннажных процессов органического синтеза, в которых в качестве катализаторов используются ГПС (табл. 1).⁷ В число этих процессов входят окисление метакролеина в метакриловую кислоту, гидратация олефинов в спирты и полимеризация тетрагидрофурана с раскрытием цикла (стадия синтеза полиуретанов).

Очень перспективно использование ГПС в качестве катализаторов процессов тонкого органического синтеза. В этом случае благодаря высокой цене продуктов выигрыш в селективности за счет введения более эффективного катализатора часто многократно перекрывает затраты на катализатор. В последнее время выполнено много работ по применению ГПС в синтезе антиоксидантов, лекарственных препаратов, витаминов, биологически активных веществ и т.д. Имеется большое число патентов на применение ГПС в тонком органическом синтезе. Некоторые разработки уже внедрены в практику. Обсуждение этих новых данных и

является главной целью настоящей статьи. Обзор адресован прежде всего химикам-синтетикам, чтобы привлечь их внимание к большим возможностям, которые открывает применение ГПС в синтетической практике. Основное внимание уделено кислотным и окислительным превращениям органических молекул в жидкой фазе в гомогенных и гетерогенных системах. Рассматриваются также некоторые новые данные о приготовлении и свойствах катализаторов на основе ГПС. Более полные сведения о синтезе, физико-химических и каталитических свойствах ГПС можно найти в монографиях и обзорах.^{1–14} Наиболее полно каталитические свойства ГПС рассмотрены в недавно опубликованном обзоре.²

II. Кислотный катализ

Гетерополисоединения – представители обширного класса полиядерных комплексов, который объединяет множество соединений, различающихся по химическому составу и структуре.¹³ Несмотря на их многообразие, до последнего времени в катализе почти исключительно использовали лишь наиболее устойчивые и хорошо изученные ГПС, содержащие гетерополианионы состава $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$, где X – центральный атом (Si^{4+} , P^{5+} и т.д.), x – степень его окисления и M – ион металла (Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} и др.). В качестве катионов могут выступать протоны, ионы металлов и т.д. Эти ГПС имеют хорошо известную кеггиновскую структуру (рис. 1),¹⁵ которая включает тетраэдр XO_4 , окруженный 12 октаэдрами MO_6 с общими вершинами и ребрами. В дальнейшем, за исключением специально оговоренных случаев, под ГПС будут подразумеваться соединения этой структуры.

В кислотном катализе преимущественно используют гетерополикислоты $\text{H}_{8-x}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$ (ГПК). Высокая эффективность ГПК как кислотных катализаторов определяется рядом причин. Прежде всего они являются сильными брэнстедовскими кислотами, превосходящими по силе многие обычные кислоты, используемые в качестве катализаторов.⁴ Гетерополикислоты хорошо растворимы в воде и кислород-содержащих растворителях, а также обладают достаточно

И.В.Кожевников. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией катализа реакций органического синтеза ИК СО РАН

Дата поступления 25 января 1993 г.

Таблица 1. Промышленные процессы, катализируемые ГПК⁷

Реакция	Катализатор	Масштаб производства, т	Начало использования, год
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	Mo-V-P-ГПК	95 000	1982
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{CH}_3)_3\text{CONH}_2$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	56 000	1984
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	40 000	1985
$n \text{ (циклопентан)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	—	1987

высокой термостабильностью в твердом состоянии. Благодаря этому их применяют в качестве как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Будучи «мягкими» основаниями, гетерополианионы (ГПА) способны осуществлять специфическую координацию молекул органических реагентов, что может вызывать активацию последних в определенных химических реакциях.^{6,7} Для гомогенного катализа важное значение имеет инертность ГПА по отношению ко многим побочным реакциям, характерным для органических реагентов, которые легко протекают в присутствии обычных минеральных кислот (сульфирование, хлорирование и т.д.).⁴ Твердые ГПК, благодаря лабильности их кристаллической структуры и высокой подвижности протонов, способны не только осуществлять обычный катализ с участием активных центров на поверхности ГПК, но и участвовать в объемном каталитическом действии, подобно концентрированным растворам кислот («псевдожидкая фаза»).

Данные о кислотных свойствах ГПК и их применении в кислотном катализе рассмотрены в обзорах.^{2,4,6}

1. Приготовление катализаторов

Такие ГПК, как $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, выпускаются промышленным способом в России и за рубежом в виде кристаллогидратов. Они вполне доступны. Обычно их получают путем подкисления водного раствора, содержащего натриевую соль гетероэлемента и вольфрамат или молибдат натрия, и выделяют экстракцией эфиром.^{10,13,14} Некоторые ГПК, в частности $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и смеси ГПК состава $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{MoO}_3$ ($n=6-9$), могут быть получены прямым взаимодействием соответствующих кислот и оксидов в растворе без экстракции эфиром.^{14,16-18}

Новые возможности для синтеза ГПК открывает электролиз. Этот метод позволяет получать многие ГПК с количественным выходом, исходя из натриевых солей.¹⁹⁻²⁵ Разработан и внедряется в промышленность эффективный электромембранный метод получения

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ путем взаимодействия Na_2WO_4 с H_3PO_4 в водном растворе и удаления ионов Na^+ с помощью селективной катионообменной мембраны.²²⁻²⁴ Схема этого метода представлена на рис. 2.

Анион $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ образуется в анодном пространстве электролизатора из WO_4^{2-} и PO_4^{3-} , взятых практически в стехиометрическом соотношении. Необходимое подкисление раствора осуществляется за счет электролиза воды. Синтез ГПК проводят в две стадии.²¹⁻²⁴ В первой стадии в отсутствие фосфат-иона WO_4^{2-} превращается в изополивольфрамат $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Затем вводят H_3PO_4 , и электрохимический процесс продолжается до полного завершения. Ионы Na^+ под действием электрического потенциала переходят из анодного пространства в катодное через катионообменную мембрану. В результате в анодном пространстве концентрируется водный раствор $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, в катодном — NaOH . Раствор ГПК концентрируют и кристаллизацией выделяют твердую кислоту. Щелочь используют для получения Na_2WO_4 из WO_3 или H_2WO_4 . Таким образом, процесс является безотходным. Выход ГПК близок к 100% в расчете на W. Содержание Na^+ в конечном продукте не превышает 0.01 вес.%. Аналогично могут быть получены другие ГПК, например $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_5\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}$, $\text{H}_5\text{PW}_{11}\text{ZrO}_{40}$, $\text{H}_6\text{PW}_{11}\text{BiO}_{40}$, $\text{H}_5\text{PW}_{11}\text{CeO}_{40}$, $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}$ и другие.^{19,21,25}

Как правило, вольфрамовые кислоты являются лучшими кислотными катализаторами в ряду ГПК. Это обусловлено их более сильной кислотностью, гидролитической и термической стабильностью, а также более низким окислительным потенциалом по сравнению с кислотами Mo и V.⁴ Однако известны случаи применения и Mo-ГПК, например, в промышленных процессах гидратации олефинов.⁷

Массивные ГПК обладают низкой удельной поверхностью ($1-5 \text{ м}^2/\text{г}$),^{4,26,27} хорошо растворимы в воде и кислородсодержащих органических растворителях, но не растворимы в углеводородах. Удельная поверхность нерастворимых солей, например $\text{Cs}_{3-x}\text{H}_x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$,^{28,29} составляет $100-200 \text{ м}^2/\text{г}$. Пористая структура гетерополиоксидов рассмотрена в работе.³⁰ Вольфрамовые гетерополиоксиды стабильны до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$.³¹ Соли ГПК более

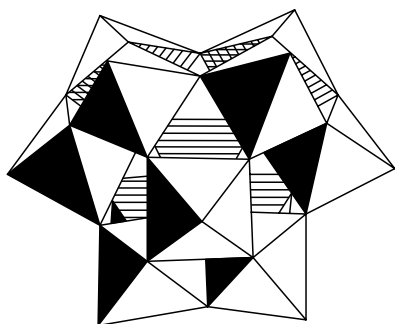
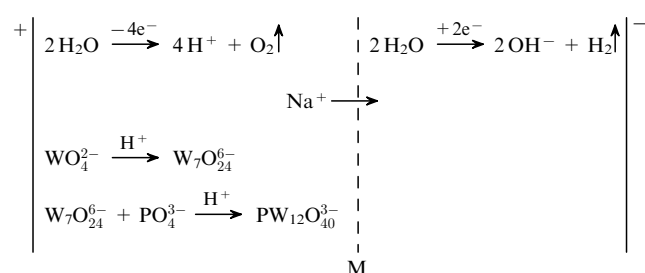
Рис. 1. Структура гетерополианиона $\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ (α -изомер)¹⁵Рис. 2. Схема синтеза $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ с использованием электролиза, М — катионообменная мембрана

Таблица 2. Константы диссоциации ГПК в ацетоне при 25°C (см.⁴)

Кислота	pK ₁	pK ₂	pK ₃
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1.6	3.0	4.0
H ₄ PW ₁₁ VO ₄₀	1.8	3.2	4.4
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	2.0	3.6	5.3
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	2.0	3.6	5.3
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	2.1	3.9	5.9
H ₂ SO ₄	6.6	+	+
HCl	4.3	+	+
HNO ₃	9.4	+	+

термостабильны, чем сами ГПК.

Силу и количество кислотных центров ГПК можно регулировать путем подбора внешнесферного катиона, замены центрального атома и иона металла в структуре полианиона, а также за счет использования носителей различной природы и изменения концентрации ГПК на носителе.⁴

Нанесение ГПК на инертные носители позволяет увеличить их поверхность, однако сила кислотных центров при этом несколько снижается.³² Нанесенные ГПК обычно получают методом пропитки или адсорбцией ГПК из растворов на носителях. Изучена адсорбция ГПК из растворов в различных растворителях на силикагеле, оксиде алюминия и активированном угле.^{32, 33}

В кислотном катализе в качестве носителей для ГПК чаще всего используют силикагель, реже активированный уголь; более основные носители, такие как Al₂O₃ и MgO, снижают кислотность ГПК.^{4, 34–36} Структура ГПК при нанесении на SiO₂ сохраняется.³⁴ По данным РФА^{32, 34} кристаллическая фаза ГПК на SiO₂ появляется при содержании ГПК > 20%. На поверхности SiO₂ методом электронной микроскопии обнаружено три формы H₄SiW₁₂O₄₀: изолированные молекулы ГПК, кластеры размером 50 Å и кристаллиты размером 500 Å.³² Соотношение этих форм зависит от количества нанесенной ГПК.

В последнее время привлекают интерес катализаторы, получаемые нанесением ГПК на ее нерастворимую изоструктурную соль, например H_{3+n}PMo_{12–n}V_nO₄₀/K₃PMo₁₂O₄₀ (n = 0 ÷ 3).^{37, 38} Такие системы обладают повышенной термостабильностью. По-видимому, они аналогичны нерастворимым кислым солям типа Cs_{3–x}H_xPW₁₂O₄₀.^{28, 29}

Катализаторы на основе ГПК перед использованием активируют путем термической дегидратации. Для полного удаления воды из ГПК достаточно нагреть ее в вакууме при 200–250°C в течение 1–2 ч.

2. Кислотные свойства ГПК

Гетерополиоксиды являются сильными бренстедовскими кислотами,^{1–9} а ГПА – «мягкими» слабо сольватированными основаниями.³⁹ В растворах ГПК обладают большей силой, чем многие обычные минеральные кислоты, такие как H₂SO₄, HCl, HBr, HNO₃ и др. (табл. 2). Сила ГПК со структурой Кеггина слабо зависит от их состава. Однако W-ГПК заметно сильнее, чем Mo-ГПК. Наиболее сильной и стабильной среди кислот M₁₂-ряда является H₃PW₁₂O₄₀.⁴ Измерены константы диссоциации ГПК в воде,^{40, 41} Me₂CO, EtOH, AcOH,^{42, 43} и функция кислотности Гаммета в воде, смесях H₂O – AcOH, H₂O – диоксан, H₂O – EtOH, H₂O – Me₂CO.^{44, 45} Определена активность воды в растворах H₃PW₁₂O₄₀.⁴⁴

Твердые ГПК обладают чисто бренстедовской кислотностью,^{46, 47} они сильнее таких традиционных кислотных катализаторов, как алюмосиликаты, H₃PO₄/SiO₂, цеолиты HX и HY.⁴⁶ Кислотность массивных и нанесенных ГПК изучали различными методами. В их числе индикаторный метод,^{48, 49} измерение коэффициентов диффузии⁵⁰ и ионной

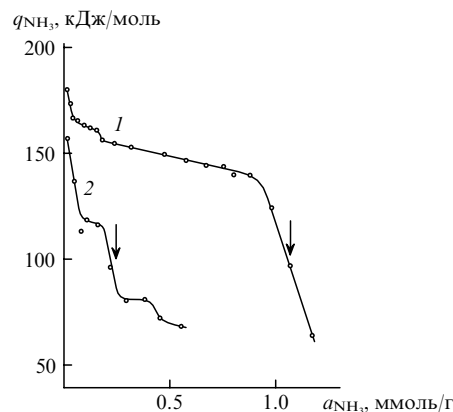


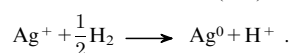
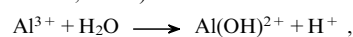
Рис. 3. Дифференциальные теплоты адсорбции NH₃ на H₃PW₁₂O₄₀ (1) и 20% H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ (2) при 150°C. Стрелками обозначены положения на оси абсцисс, отвечающие количеству протонных центров в образцах⁵⁹

проводимости,^{49, 51} ионный обмен,⁵² термодесорбция оснований,⁴⁶ ИК-спектроскопия,^{34, 46, 47, 53} ЯМР ¹H широких линий,^{11, 31, 54, 55} ЯМР ¹H (MAS),^{56, 57} ЭСХА⁵⁸ и др.

Согласно данным адсорбционной калориметрии,⁵⁹ протонные центры H₃PW₁₂O₄₀ достаточно однородны (рис. 3) и близки по силе к центрам H-морденита.[†] При нанесении на силикагель (20% ГПК/SiO₂) протонные центры ослабевают, приближаясь по силе к протонным центрам цеолитов HX и HY, и становятся менее однородными.⁵⁹ Сила кислотных центров нанесенной H₃PW₁₂O₄₀ уменьшается в ряду носителей SiO₂ > Al₂O₃ > активированный уголь (сибунит).⁵⁹ Причина сильного падения кислотности ГПК на угле пока не ясна.

Структура протонных центров катализаторов на основе ГПК рассмотрена в работе.⁴

Нейтральные соли ГПК также используют в кислотном катализе, поскольку они способны формировать протонные центры при взаимодействии с реакционной средой.^{2, 4, 6} Различают два механизма генерирования протонных центров в солях ГПК^{2, 6} – гидролитический (для солей с катионами Al³⁺, Zn²⁺ и т.д.) и окислительно-восстановительный (для Cu²⁺, Pd²⁺):



Гетерополиоксиды, содержащие одновременно внешнесферные протоны и катионы переходных металлов, способны действовать как бифункциональные катализаторы. Примером может служить гидроизомеризация алканов² на (Pt,Pd)/H₃PW₁₂O₄₀.

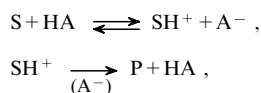
Природу, силу и количество кислотных центров можно целенаправленно регулировать, изменяя химический состав ГПС, тип носителя, концентрацию ГПС на носителе, условия предварительной обработки катализатора и т.д. Структура Кеггина сохраняется в широком интервале варьирования кислотных свойств ГПС, что надежно установлено спектральными методами (ИК, ЯМР ³¹P, ¹⁷O, ⁹⁵Mo, ¹⁸³W, ⁵¹V и др.).^{4, 11, 13} Благодаря этим ценным свойствам ГПС представляют большой интерес как для прикладного кислотного катализа, так и в качестве модельных систем для изучения фундаментальных проблем катализа на молекулярном уровне.

[†] К протонным относили центры, теплота адсорбции аммиака на которых превышала 90 кДж/моль.⁵⁹

3. Механизмы кислотного катализа гетерополикислотами

а. Гомогенный катализ

Механизм гомогенного кислотного катализа ГПК в принципе аналогичен механизму катализа растворами минеральных кислот. В простейшем случае он может быть представлен схемой

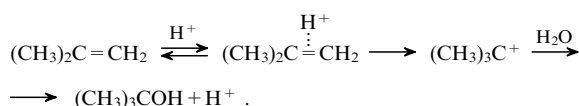


где S – субстрат, HA – катализатор, P – продукт. Гетерополикислоты, как более сильные, способны более эффективно, чем обычные минеральные кислоты, протонировать субстрат и активировать его к последующим химическим превращениям. Благодаря этому ГПК, как правило, значительно активнее минеральных кислот.

Органические реакции в присутствии ГПК и минеральных кислот обычно следуют одним и тем же закономерностям. Известно много примеров симбатного изменения каталитической активности ГПК и констант их диссоциации (уравнение Бренстеда).^{2,4} В концентрированных растворах ГПК наблюдается зависимость константы скорости от функции кислотности Гаммета H_0 .^{45,60} Так, константы скорости гидратации изобутилена в водном растворе в присутствии $H_3PW_{12}O_{40}$ и $H_4SiW_{12}O_{40}$ при 25°C подчиняются уравнению⁶⁰

$$\lg k = -1.04H_0 - 3.46.$$

Эта же зависимость выполняется в случае H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и $HClO_4$. На этом основании предполагают,⁶⁰ что гидратация изобутилена в присутствии ГПК и минеральных кислот идет по общепринятому механизму, в котором лимитирующей стадией является превращение π -комплекса олефина с H^+ в карбониевый ион



Вместе с тем механизмы каталитического действия ГПК и минеральных кислот в растворах несколько различаются, что связано с высокой степенью диссоциации ГПК и высоким зарядом ГПА. Прежде всего это проявляется в сильном солевом эффекте, который наблюдается в ионизирующих средах, например в воде,^{45,60} о чем может свидетельствовать переменный порядок реакции по катализатору, превышающий первый. Так, формальный порядок реакции гидратации изобутилена по ГПК в разбавленных растворах (0.02–0.1 моль/л ГПК) составляет 1.2–1.5, а в концентрированных (до 0.5 моль/л) – 2.0–2.2 (см.⁶⁰). В присутствии минеральных кислот реакция имеет практически первый порядок. Оценить вклад солевого эффекта в константы скорости реакции неэлектролита с ионным реагентом можно с помощью уравнения Сеченова. В случае бимолекулярной реакции

$$\lg k = \lg k_0 + (B - B^\#)[H^+],$$

где k – константа скорости второго порядка при данной концентрации $[H^+]$, $k_0 = k$ при $[H^+] = 0$, B и $B^\#$ – коэффициенты высаливания основного и переходного состояний.⁶⁰ Это уравнение хорошо выполняется при гидратации изобутилена в присутствии как ГПК, так и минеральных кислот. Отсюда был сделан вывод, что истинный порядок реакции по ГПК равен единице, как и в случае минеральных кислот, а его рост при повышении концентрации ГПК обусловлен соле-

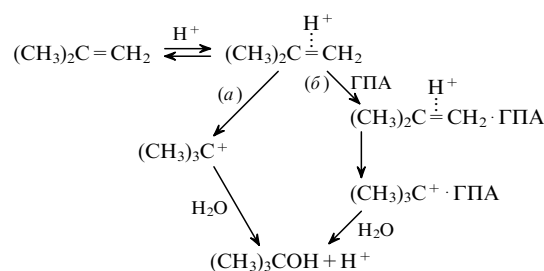
вым эффектом.⁶⁰ Ниже приведены величины k_0 ; B ; $B^\#$ и $B - B^\#$ для реакции гидратации изобутилена в присутствии различных кислот (25°C):⁶⁰

	$10^4 k_0$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	B , л·моль ⁻¹	$B^\#$, л·моль ⁻¹	$B - B^\#$, л·моль ⁻¹
$H_3PW_{12}O_{40}$	20 ± 3	-0.87	-3.0	2.1
$H_4SiW_{12}O_{40}$	17 ± 4	-0.87	-3.0	2.1
HNO_3	3.8 ± 0.4	-0.02	-0.2	0.2
H_2SO_4	5 ± 1	+0.08	-0.2	0.3

Как видно, величины k_0 , экстраполированные к $[H^+] = 0$, приблизительно соответствуют основности кислот, т.е. скорости реакций в расчете на один протон близки независимо от типа кислотного катализатора. Судя по отрицательным значениям B и $B^\#$, почти всегда имеет место «всаливание», т.е. понижение уровня свободной энергии основного и переходного состояний за счет солевого эффекта. При этом, как и следовало ожидать, более полярное переходное состояние «всаливается» сильнее. Обращает на себя внимание тот факт, что величина солевого эффекта $B - B^\#$ в случае ГПК на порядок выше, чем в случае минеральных кислот. Это хорошо объясняется ожидаемым влиянием ионной силы на скорость взаимодействия полярной молекулы с ионом, поскольку при полной диссоциации 1-4-электролита ($H_4SiW_{12}O_{40}$) ионная сила в 10 раз больше, чем при диссоциации 1-1-электролита (HNO_3).

Обычно кинетику полярных реакций с участием ионных реагентов изучают в растворах, имеющих достаточно высокую постоянную ионную силу, устанавливаемую путем введения нейтрального электролита с целью компенсации солевого эффекта. Заметим, что в случае ГПК сильный солевой эффект часто делает такой прием малоэффективным, а это осложняет определение истинного порядка реакции по ГПК.

Ряд авторов предполагает способность «мягких» ГПА осуществлять специфическую координацию органических молекул.^{6,7} Так, детальное изучение² процесса гидратации изобутилена в присутствии ГПК позволило интерпретировать высокий порядок реакции по ГПК в предположении о ее двухмаршрутном механизме:



Здесь (а) – обычный маршрут, который уже был рассмотрен выше, (б) – маршрут, включающий образование комплекса ГПА с олефином, в котором олефин активируется за счет координации с ГПА. Предполагается, что именно наличием маршрута (б) объясняется повышение порядка реакции по ГПК.

В действительности оба механизма этой промышленно важной реакции, по-видимому, едины по сути, и различие состоит лишь в интерпретации влияния среды. В одном случае это делается в рамках традиционного подхода через учет солевого эффекта, когда среда рассматривается как континуум, в другом – на молекулярном уровне, когда предполагается образование слабых комплексов ГПА с субстратом. На наш взгляд, проведение дальнейших исследований с целью поиска доказательств возможности образования таких комплексов представляет большой интерес.

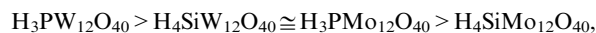
6. Гетерогенный катализ

В гетерогенных системах ГПК также проявляют очень высокую активность. Как правило, ГПК активнее таких традиционных катализаторов, как Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, цеолиты НХ и НУ и т.д., что находится в полном соответствии с относительной силой этих твердых кислот.^{2,4,6} Как уже отмечалось, ГПК обладают чисто бренстедовской кислотностью, в отличие от оксидных систем, которые имеют как бренстедовские, так и льюисовские кислотные центры.

Массивные ГПК обладают очень сильными и достаточно однородными протонными центрами, но их удельная поверхность мала ($1\text{--}5\text{ м}^2/\text{г}$). При нанесении на инертный носитель доступная поверхность ГПК увеличивается, однако кислотные центры становятся более слабыми и менее однородными.⁵⁹ Для реакций, протекающих на кислотных центрах умеренной силы в паровой или жидкой фазе, оптимальным катализатором может служить 20% ГПК/ SiO_2 , где ГПК – это $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ или $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, а SiO_2 – широкопористый силикагель с удельной поверхностью $200\text{--}300\text{ м}^2/\text{г}$. Такой катализатор может быть легко получен пропиткой SiO_2 водным раствором ГПК с последующей сушкой на воздухе и активацией путем прокаливании при $200\text{--}250^\circ\text{C}$ в вакууме. Гетерополиоксикислота находится на поверхности этого катализатора в виде изолированных молекул и кластеров размером $50\text{ \AA}$; при этом кеггиновская структура ГПК сохраняется.³²

Массивные ГПК во многих отношениях ведут себя подобно растворам, что дает основание ожидать аналогии в механизме действия гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе ГПК. Это связано прежде всего с тем, что и в растворе, и в твердом состоянии ГПК имеют одну и ту же молекулярную (кеггиновскую) структуру. Важную роль играют также высокая протонная проводимость ГПК и их способность образовывать сольваты с полярными органическими молекулами.^{2,4,6} Эти свойства более ярко проявляются в низкотемпературных реакциях ($< 300^\circ\text{C}$), где структура Кеггина сохраняется.

Сила твердых гидратов ГПК уменьшается в ряду⁴



который совпадает с рядом силы ГПК в растворах (табл. 2). В этой же последовательности обычно снижается каталитическая активность ГПК как в гомогенных, так и в гетерогенных системах.^{2,4}

Кристаллогидраты ГПК обладают высокой протонной проводимостью.^{2–4,6} Миграция H^+ по системе водородных связей, формирующих кристаллическую структуру ГПК, происходит с низкой энергией активации и практически так же легко, как и в водных растворах, причем электропроводность возрастает с увеличением степени гидратации ГПК. Аномально высокая подвижность H^+ может быть одной из причин высокой каталитической активности массивных ГПК, так как она повышает эффективную концентрацию H^+ в приповерхностной области.

Твердые ГПК и их растворимые соли обладают высоким сродством к молекулам полярных веществ, таких как спирты, кетоны, эфиры, амины и т.д. Эти вещества в большом количестве абсорбируются в объеме кристаллических ГПК с образованием сольватов.^{2–4,6} Сорбция неполярных углеводородов (алканы, олефины, арены) незначительна. Они адсорбируются лишь на поверхности ГПК.

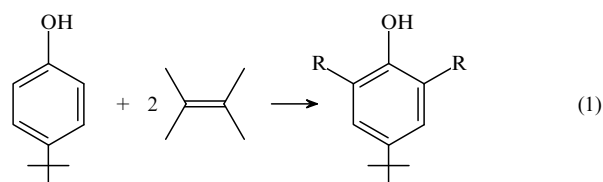
Благодаря легкости сорбции полярных молекул их каталитические превращения могут протекать не только на поверхности, но и в объеме массивных ГПК. Твердые ГПК ведут себя в отношении полярных веществ подобно очень концентрированным растворам, т.е. в каталитической реакции принимают участие все, а не только поверхностные

протоны кислоты. Это необычное для гетерогенного кислотного катализа явление обозначают термином «псевдожидкая фаза».^{2,6} В отличие от полярных молекул, неполярные реагенты не способны абсорбироваться в объеме ГПК; они взаимодействуют лишь с поверхностью катализатора. По-видимому, «псевдожидкая фаза» играет существенную роль в превращениях полярных веществ при низких температурах, т.е. в условиях, когда сорбция субстрата в объеме катализатора велика. В высокотемпературных процессах вклад объемной реакции, вероятно, не столь значителен. Подробнее об этом см. в работах.^{2,4,6}

4. Алкилирование, деалкилирование и трансалкилирование фенолов

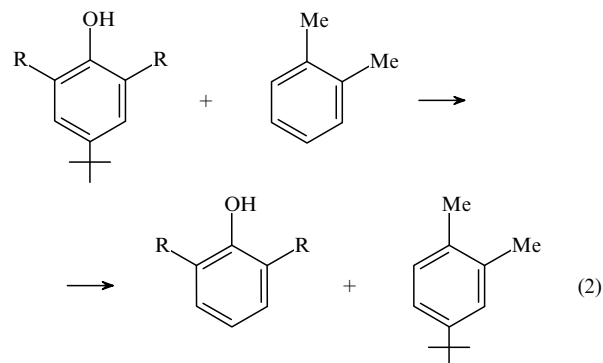
Эти реакции имеют важное практическое значение и широко применяются в промышленности для получения антиоксидантов, термо- и светостабилизаторов, биологически активных веществ и т.д. Для их проведения используют разнообразные кислотные-основные катализаторы: минеральные кислоты, сульфокислоты, катиониты, алюмосиликаты, соли и оксиды металлов.^{61–64}

Гетерополиоксикислоты проявляют высокую каталитическую активность в реакциях алкилирования бензола и алкилбензолов олефинами.^{34,65–67} Фенол также легко алкилируется на ГПК, но реакция идет неселективно.^{68–71} Более селективно алкилируется *n*-(*трет*-бутил)фенол (ТБФ). Реакция ТБФ с циклогексеном, гексеном-1, стиролом и бензилхлоридом в присутствии массивных и нанесенных на SiO_2 кислот $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (1% по отношению к ТБФ) при $100\text{--}150^\circ\text{C}$ дает 2,6-диалкил-4-*трет*-бутилфенолы с выходом $63\text{--}90\%$.^{68,69}

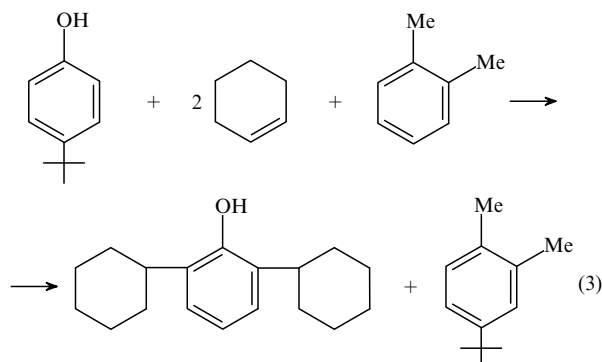


Наиболее селективна реакция со стиролом: выход достигает 90% при 100%-ной конверсии ТБФ ($100\text{--}110^\circ\text{C}$, 1 ч). В случае α -метилстирола преимущественно идет моноалкилирование, выход 2-кумил-4-*трет*-бутилфенола составляет 70%.

Алкилирование ТБФ олефинами в присутствии ГПК в среде *o*-ксилола, являющегося акцептором *трет*-бутильной группы, позволяет получить 2,6-диалкилфенолы без промежуточного выделения 2,6-диалкил-4-*трет*-бутилфенола. Отщепление *трет*-бутильной группы протекает количественно по реакции

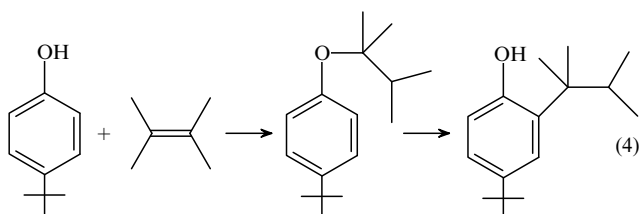


Таким путем получен 2,6-дициклогексилфенол с выходом 77%.^{68, 69}

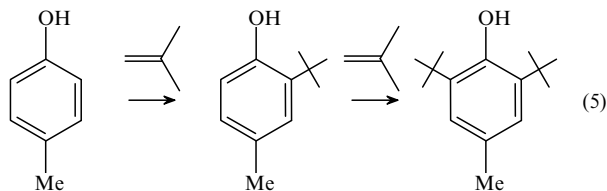


Образующийся в этой реакции *трет*-бутилксилол может быть использован в синтезе пигментов. Гетерополикислоты нерастворимы в реакционной массе, легко отделяются от нее и могут быть использованы повторно.

Алкилирование ТБФ, по-видимому, протекает по механизму, включающему образование эфиров в качестве первичных продуктов с последующей их перегруппировкой в продукты С-алкилирования. Это подтверждается регистрацией эфиров на начальной стадии реакции.^{68, 69}

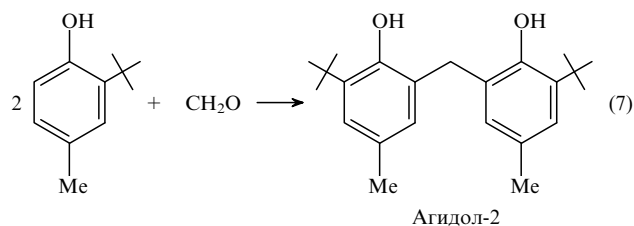
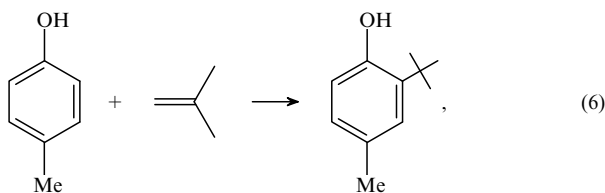


Кислотное алкилирование *n*-крезола изобутиленом является важной промышленной реакцией, используемой в синтезе фенольных антиоксидантов.⁶²



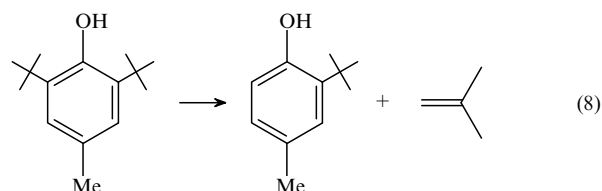
Эта реакция гладко идет при использовании в качестве гетерогенного катализатора ГПК. Активность ГПК в реакциях алкилирования *n*-крезола и ТБФ (в расчете на один доступный протон) на 4 порядка выше активности серной кислоты, что объясняется более сильной кислотностью ГПК.⁶⁸

В Институте катализа Сибирского отделения РАН разработан промышленный вариант алкилирования *n*-крезола изобутиленом в присутствии $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Эта реакция является первой стадией синтеза антиоксиданта «Агидол-2» (2,2'-метилен-бис-[6-*трет*-бутил-4-метилфенол]), широко применяемого для стабилизации полимерных материалов.⁶²



Вторая стадия – реакция (7) – осуществляется по известному методу с использованием в качестве катализатора HCl .⁶² Применение вместо серной кислоты ГПК позволило полностью исключить выделение токсичных крезольно-сульфатных сточных вод на первой стадии процесса. Уменьшен расход *n*-крезола, поскольку исключается его сульфирование и потери при нейтрализации и промывке. Сокращена продолжительность стадии алкилирования и резко снижено смолообразование.

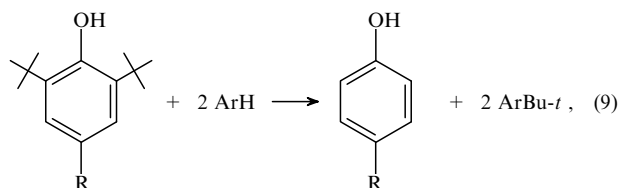
Деалкилирование производных 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в 2-*трет*-бутилфенолы

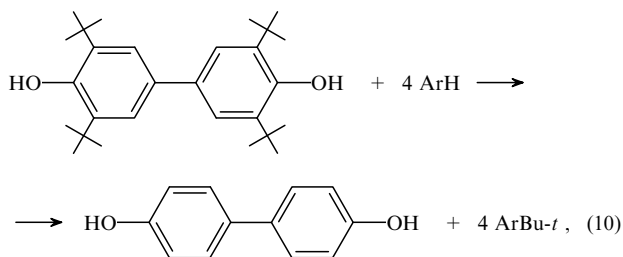


также широко используется в синтезе фенольных антиоксидантов. Кислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ являются эффективными гомогенными и гетерогенными катализаторами этой реакции, в которой в качестве заместителя могут выступать не только Me, но и H, Et, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$.^{72–74} Гетерогенный процесс идет при 130–150°C в присутствии катализатора (<1%), находящегося в расплаве субстрата.^{72, 73} Молибденовые кислоты быстро дезактивируются в результате их восстановления реакционной средой. Гетерополикислоты в десятки раз активнее таких гетерогенных катализаторов, как катионообменные смолы, алюмосиликаты, сульфат алюминия и т.д. Гомогенный процесс еще более эффективен. В растворе уксусной кислоты деалкилирование идет уже при 80°C. Каталитическая активность ГПК коррелирует с их силой и более чем в 100 раз превышает активность серной кислоты.⁷⁴

Детально изучено трансалкилирование 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов в присутствии ГПК.^{70, 75–77} Эта важная реакция широко используется в органическом синтезе для региоселективной функционализации фенолов.^{78, 79} В качестве акцепторов *трет*-бутильной группы применяют такие ароматические соединения (ArH), как бензол, толуол, *o*-ксил, нафталин и т.п., а в качестве катализаторов – H_2SO_4 , $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, MeSO_3H , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, цеолиты, алюмосиликаты, перфторсульфокатионит Nafion-H.^{78–81}

Массивные и нанесенные вольфрамовые ГПК (0.5–7%) являются универсальными катализаторами полного *транс*-де-*трет*-бутилирования фенолов





где R=H, Me, Et, (CH₂)₂COMe, (CH₂)₂COOMe, (CH₂)₃OCOMe, (CH₂)₃Cl, (CH₂)₃OCOC₁₇H₃₅. Эти реакции протекают при 100–140°C и молярном отношении ArH:(2,6-ди-*трет*-бутилфенол) = 2:1 за время 0.2–4 ч с выходом 92–98%. Лучшими акцепторами *трет*-бутильной группы являются толуол и *о*-ксилол. Катализатор легко отделяется от реакционной массы и может быть использован повторно. Гетерополиокислоты более активны в реакции трансалкилирования фенолов по сравнению с другими кислотными катализаторами. Даже Nafion-H, близкий по силе к суперкислотам,⁸² заметно уступает ГПК по активности в этих реакциях.^{76, 81}

Реакция де-*трет*-бутирования 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов имеет первый порядок по фенолу и ГПК. Ее скорость зависит от природы ArH. Эта зависимость аналогична той, которая наблюдается в случае электрофильного замещения в ароматическом ряду. Ниже приведены отношения констант скорости $k_{\text{ArH}}/k_{\text{PhH}}$ при 20°C (2% H₃PW₁₂O₄₀):⁷⁷

ArH	PhH	PhMe	PhBu- <i>t</i>	<i>o</i> -Me ₂ C ₆ H ₄	<i>m</i> -Me ₂ C ₆ H ₄
$k_{\text{ArH}}/k_{\text{PhH}}$	1.0	6.9	1.5	12	0.95

При использовании катализаторов на носителе скорость реакции существенным образом зависит от количества нанесенной ГПК. На рис. 4 представлена зависимость констант скорости k_t и k_s де-*трет*-бутирования 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола от количества нанесенной на силикагель кислоты H₃PW₁₂O₄₀ (k_t и k_s – константы скорости, отнесенные соответственно к общему количеству протонов ГПК в катализаторе и к количеству поверхностных протонных центров ГПК). С ростом количества нанесенной ГПК возрастает сила протонных центров и одновременно уменьшается поверхность катализатора, а следовательно, снижается число доступных протонных центров. Видно, что k_t быстро возрастает с ростом концентрации ГПК на носителе, достигая максимума, и затем медленно снижается. Такой вид зависимости объясняют конкурентным влиянием роста силы

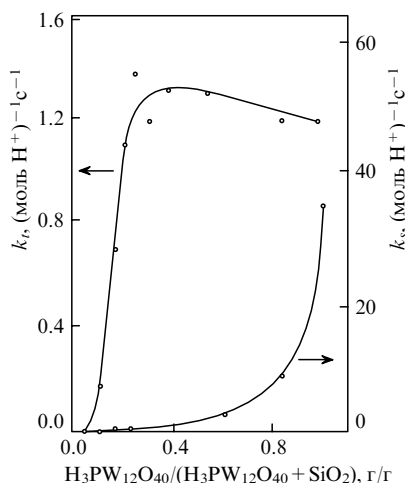
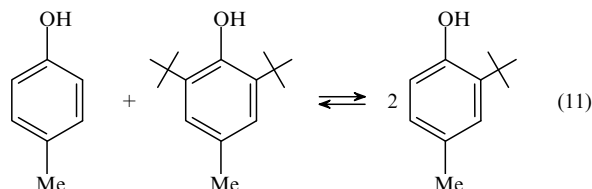


Рис. 4. Зависимости констант k_t и k_s от соотношения H₃PW₁₂O₄₀/(H₃PW₁₂O₄₀ + SiO₂)⁷⁷

кислотных центров, с одной стороны, и уменьшения их количества на поверхности катализатора, с другой.⁷⁷ Подобная зависимость наблюдалась при парофазной дегидратации *трет*-бутанола на H₃PW₁₂O₄₀ и H₃PMo₁₂O₄₀.⁸³ В отличие от k_t , константа k_s монотонно возрастает с ростом концентрации ГПК на носителе, что свидетельствует о наличии корреляции между каталитической активностью и силой кислотных центров.⁷⁷

Гетерополиокислоты являются эффективными катализаторами реакции

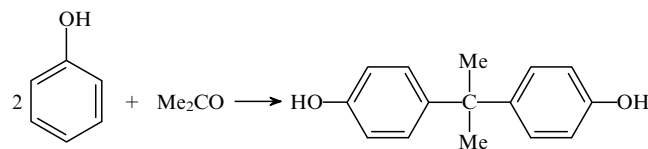


которая наряду с реакциями (5) и (8) используется в промышленности для получения фенольных антиоксидантов. И в этом случае ГПК активнее серной кислоты на 4 порядка в расчете на один доступный протон.⁷⁶

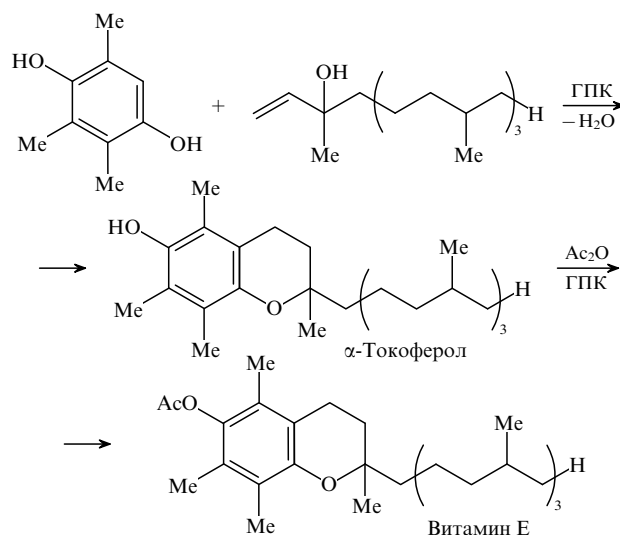
В Институте катализа СО РАН разработан промышленный процесс получения 2-*трет*-бутил-4-метилфенола по реакции (11) с использованием ГПК вместо серной кислоты. Он имеет те же преимущества, что и рассмотренный ранее процесс алкилирования *n*-крезола по реакции (6).

5. Реакции конденсации

Гетерополиокислоты давно применяют в качестве катализаторов реакций конденсации.⁴ Они катализируют конденсацию ацетона с образованием окиси мезитила и алкилбензолов как в гомогенных,^{84, 85} так и в гетерогенных условиях.⁸⁶ Бисфенолы получают конденсацией фенолов и кетонов в присутствии ГПК.⁸⁷

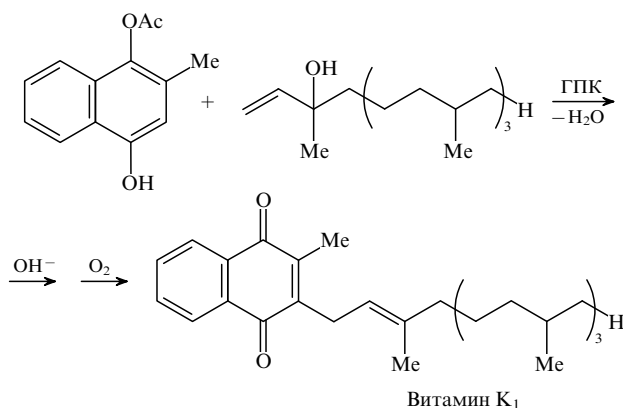


Недавно установлено, что ГПК эффективно катализируют стадии конденсации в синтезе витаминов E, K₁ и C.^{88–90} Кислоты H₃PW₁₂O₄₀ и H₄SiW₁₂O₄₀ катализируют конденсацию изофитола с 2,3,5-триметилгидрохиноном (ТМГХ) с образованием α-токоферола и превращение последнего в ацетат (витамин E)^{88, 89}

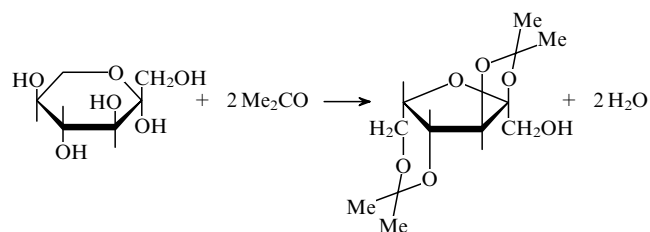


Реакция конденсации протекает как в гомогенной (в AcOH , BuOH), так и в гетерогенной (в толуоле, *o*-ксилоле) системах. Гетерополиокислоты вводят в количестве около 1% по отношению к ТМГХ. Выход продукта достигает 91–92%, содержание витамина Е в полученном продукте 95%. В промышленности в качестве катализаторов для синтеза α -токоферола используют ZnCl_2 или серную кислоту.⁹¹ При использовании ZnCl_2 получают продукт (выход ~80%) высокого качества с содержанием витамина Е более 95%.⁹² Существенным недостатком данного способа является большой расход катализатора (около 1 моля ZnCl_2 на 1 моль ТМГХ) и образование большого количества отходов. При использовании серной кислоты получаемый продукт содержит 10–20% примесей, которые трудно отделить от витамина Е.⁹³ Применение гетерополиокислот вместо ZnCl_2 увеличивает выход витамина Е на 10% без снижения качества получаемого продукта. Гетерополиокислоты легко отделяются от реакционной смеси без нейтрализации и могут быть использованы повторно.

Гетерополиокислоты эффективны также и в родственной реакции конденсации изофитола с 1-ацетокси-4-гидрокси-2-метилнафталином, которая является ключевой стадией синтеза витамина K_1 .^{88, 89} В этой реакции ГПК приблизительно в 50 раз активнее ZnCl_2 и алюмосиликатов.⁹⁴

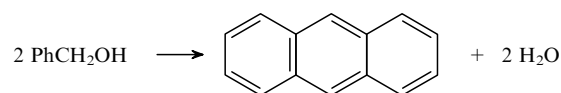


Ацетонирование L-сорбозы – одна из стадий в синтезе L-аскорбиновой кислоты (витамин С) – проводят в ацетоне, при этом выход диацетон-L-сорбозы (ДАС) в присутствии 0.1–0.35% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ или $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ в качестве катализаторов составляет 85%.^{88, 90} Образующуюся в реакции воду отгоняют или отделяют путем поглощения ее цеолитом NaA.



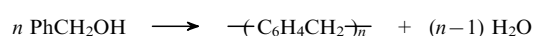
Ацетонирование L-сорбозы в промышленности проводят в присутствии олеума (выход ДАС ~80%⁹¹). Олеум добавляют в большом количестве (~5% в расчете на ацетон), поскольку он служит как катализатором, так и водоотнимающим средством. Недостатком этого процесса является большое количество отходов сульфата натрия, получаемых при нейтрализации олеума. Таким образом, применение ГПК позволяет заметно увеличить выход ДАС и существенно уменьшить количество отходов при нейтрализации катализатора.

Гетерополиокислоты катализируют конденсацию бензильного спирта с образованием антрацена. Однако выход антрацена меньше, чем при использовании таких менее сильных твердых кислот, как цеолит HY и фторированный



оксид алюминия. По выходу продукта при 300°C катализаторы располагаются в ряд (в скобках указан выход в процентах): Al_2O_3 (14) < $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (25) < $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (33) < $\text{F}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ (46) < HУ (50). Причиной более низкой активности ГПК может быть их малая удельная поверхность по сравнению с HУ и $\text{F}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также отсутствие у ГПК льюисовских кислотных центров, если такие центры нужны для данной реакции.⁹⁵

Поликонденсацию бензильного спирта катализируют $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.⁹⁶ Хиральная кислота $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ со структурой Доусона индуцирует асимметрическую поликонденсацию бензильного спирта.⁹⁷ В присутствии гомогенной системы *l*-бруцин – $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ бензильный спирт превращается в оптически активный полибензил

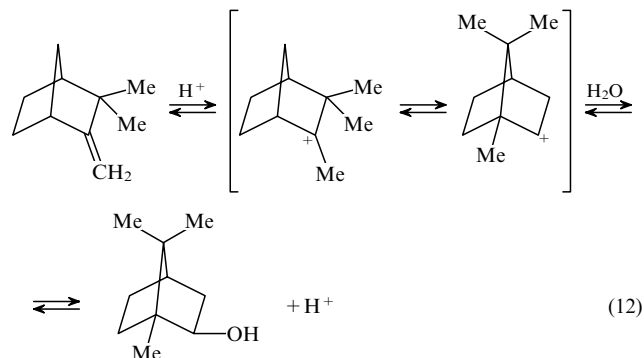


При использовании нехиральной кислоты $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ образуется оптически неактивный полибензил.

6. Реакции гидратации

Гидратация олефинов в присутствии ГПК хорошо изучена как в жидкой, так и в паровой фазах.⁴ Как уже отмечалось, жидкофазную гидратацию пропилена и бутиленов в присутствии ГПК используют в промышленности для получения соответствующих спиртов.⁷

Кислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ оказались прекрасными катализаторами гомогенной гидратации камфена в изоборнеол, полупродукт синтеза камфоры (50°C, [ГПК] = 0.05 моль/л в смеси $\text{Me}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$).⁹⁸

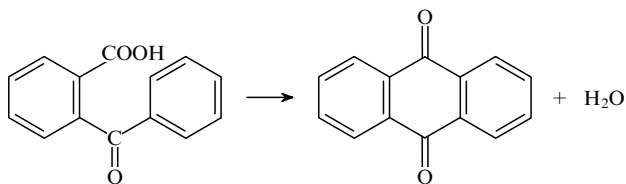


Изоборнеол является практически единственным продуктом этой реакции. Конверсия камфена составляет 35%. Более сильная кислота $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ несколько более активна, чем $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. В присутствии серной кислоты реакция (12) идет намного медленнее: в сравнимых условиях конверсия камфена не превышает 3%. Эта реакция может представлять практический интерес как прямой одностадийный метод получения изоборнеола. Существующий метод его синтеза является двухстадийным, в качестве промежуточного продукта выделяется борнилацетат.

При гидратации циклоалкенов в присутствии катализатора, представляющего собой концентрированный водный раствор ароматической сульфокислоты и вольфрамовой ГПК со структурой Кеггина, циклоалканола образуются с селективностью >99%. Применение ГПК позволяет увеличить выход спиртов и снизить коррозионную активность реакционной смеси.⁹⁹

Изучена гидратация фенилацетилена в присутствии ГПК при 60°C. Гетерополиокислоты более активны в этой реакции, чем серная или хлорная кислоты.¹⁰⁰

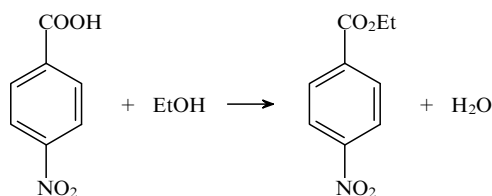
Гетерополиоксид $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ может быть использована взамен серной кислоты в качестве катализатора дегидратации *o*-бензоилбензойной кислоты в антрахинон.¹⁰¹



7. Реакции этерификации

Гетерополиоксиды являются эффективными катализаторами синтеза простых и сложных эфиров.⁴ Перспективно их применение в реакциях этерификации при синтезе лекарственных препаратов.

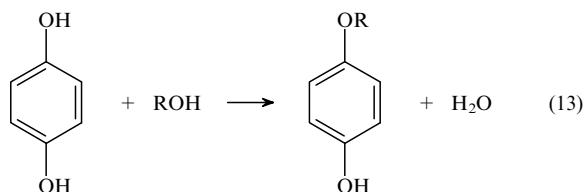
Этиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты (ПНБК) – полупродукт синтеза обезболивающих препаратов анестезина и новокаина – получен с выходом $>99\%$ путем этерификации ПНБК этанолом в присутствии $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (3–7%) при 75°C .¹⁰²



Образующаяся в реакции вода отгоняется в виде азеотропа с толуолом. В конце реакции реакционная масса расслаивается на две фазы. Верхний слой содержит этиловый эфир ПНБК в смеси с толуолом и спиртом, нижний – раствор ГПК в этаноле. Благодаря этому катализатор можно легко отделить от продукта реакции без нейтрализации и использовать повторно. Активность его при этом не теряется.

В промышленности в качестве катализатора для получения этилового эфира ПНБК используют серную кислоту. Этот метод характеризуется невысоким выходом продукта (75%) и большим количеством отходов, образующихся в результате нейтрализации серной кислоты.¹⁰³ Таким образом, применение ГПК в этой реакции позволяет существенно повысить выход продукта и уменьшить количество отходов. Каталитическая активность ГПК в реакции этерификации ПНБК близка к активности катионита КУ-2-8.¹⁰⁴

Массивные и нанесенные на SiO_2 , Al_2O_3 или TiO_2 гетерополиоксиды используют в качестве катализаторов синтеза моноэфиров гидрохинона, которые применяются в производстве лекарственных и парфюмерных препаратов, стабилизаторов, ингибиторов полимеризации и т.д.

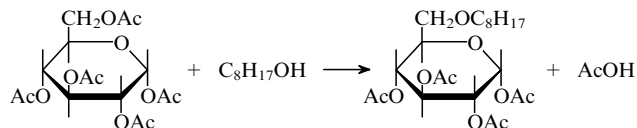


Например, использование в реакции (13) *n*-гексанола позволяет получить в присутствии $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (3%) соответствующий моноэфир с селективностью 99% при конверсии гидрохинона 83% (105°C , 5 ч).¹⁰⁵

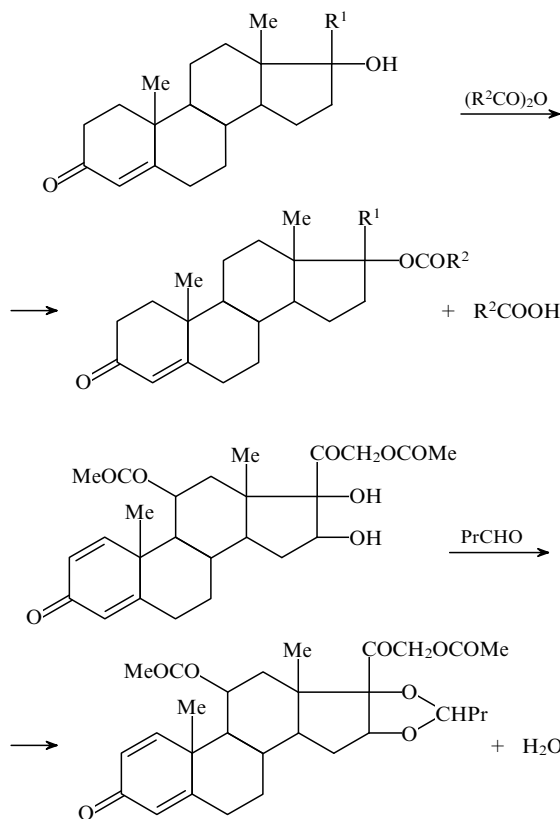
Диалкилфталаты, применяемые в качестве пластификаторов, были получены этерификацией фталевого ангидрида спиртами $\text{C}_8\text{--C}_{10}$ при $100\text{--}120^\circ\text{C}$ в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (1–2%). В последнем случае использовали ГПК, нанесенную на акти-

вированный уголь. Гетерополиоксид значительно превосходит по каталитической активности H_2SO_4 и *n*-толуолсульфокислоту. Катализатор ГПК/С уступает по активности гомогенному катализатору, но имеет преимущество в легкости его выделения из реакционной смеси.¹⁰⁶

Синтез гликозидов с использованием ГПК в качестве катализаторов имеет промышленное значение.⁷ Имеется большое число патентов по применению этой реакции. Моносахариды при взаимодействии со спиртами в присутствии ГПК (85°C , 4 ч) легко превращаются в гликозиды с выходом 47–83%. Так, в реакции пентаацетилглюкозы с *n*-октанолом в присутствии $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (3%) получен октилтетраацетилгликозид с выходом 70%.¹⁰⁷ Гликозиды находят применение в качестве лекарственных препаратов.



Этерификация и ацетализация стероидов протекает с количественным выходом в присутствии катализаторов $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и 25% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (1.5–9%) в среде MeCN , CH_2Cl_2 или C_6H_6 ($40\text{--}82^\circ\text{C}$, 0.5–4 ч):



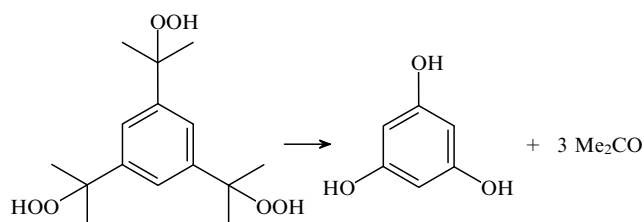
где $\text{R}^1 = \text{H}$, COMe ; $\text{R}_2 = \text{Et}$, Am .¹⁰⁸ Эти реакции являются стадиями получения модифицированных гормонов.¹⁰⁹ В бензоле, где ГПК нерастворима, такие реакции протекают гетерогенно; катализатор можно отделить от реакционной смеси без нейтрализации и использовать повторно. Гетерополиоксид близка по активности к HClO_4 и значительно активнее 5-сульфосалициловой кислоты.

8. Прочие реакции

Кислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ катализируют ацилирование ароматических соединений (реакция Фриделя–Крафтса).^{110–112}

Гетерополиоксиды являются высокоактивными и селективными гомогенными^{36, 113} и гетерогенными^{114, 115} катали-

заторами разложения кумилгидропероксида на фенол и ацетон. Аналогичным способом путем разложения 1,3,5-триизопропилбензолгидропероксида в присутствии ГПК при 50–100°C был получен флороглюцин с селективностью 97% при конверсии гидропероксида 89%.¹¹⁶



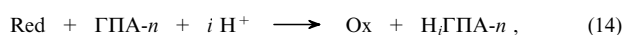
Изучен гидролиз сахарозы в присутствии $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.¹¹⁷

III. Реакции жидкофазного окисления

Катализируемое гетерополианионами жидкофазное окисление органических веществ протекает в гомогенных или гетерогенных (двухфазных) системах. В последнем случае часто используют катализаторы межфазного переноса. В качестве окислителей применяют O_2 , H_2O_2 , алкилгидропероксиды и реже другие окислители. Окислительно-восстановительные свойства ГПА, их получение, состояние в растворе и применение в качестве катализаторов жидкофазного окисления рассмотрены в обзорах.^{2, 3, 8, 13, 118–120}

1. Окисление кислородом

В этих реакциях в качестве катализаторов преимущественно используют смешанные молибдованадофосфорные гетерополианионы состава $\text{PMo}_{12-n}^{6+}\text{V}_n^{5+}\text{O}_{40}^{(3+n)-}$ (ГПА- n , $n = 2 \div 6$).^{3, 8, 118–120} Они обладают достаточно высоким окислительным потенциалом 0.7 В (относительно н.в.э.) и способны сами окислять большое число органических и неорганических веществ. Вместе с тем ГПА- n являются обратимо действующими окислителями, т.е. их восстановленные формы могут быть легко окислены в исходные ГПА- n с помощью O_2 .



Здесь Red и Ox – соответственно i -электронный восстановитель (субстрат или восстановленная форма сокатализатора) и его окисленная форма, $\text{H}_i\text{ГПА-}n = \text{H}_i[\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}^{6+}\text{V}_n^{5+}\text{O}_{40}]$ – гетерополисинь, т.е. восстановленная форма ГПА- n ($i \leq n$).^{3, 8, 118–120} Именно обратимость окислительно-восстановительных превращений ГПА- n лежит в основе применения их в качестве катализаторов большого числа реакций жидкофазного окисления. Для этой цели используют также некоторые другие смешанные ГПА, обладающие подобными свойствами, например, $\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$.^{121, 122}

Катализируемые ГПА- n реакции окисления протекают по стадийному механизму в соответствии с уравнениями (14) и (15).³ Реакции (14) и (15) можно проводить одновременно в одном реакторе или раздельно. Во втором случае исключается непосредственный контакт органического субстрата с O_2 . Катализаторами могут служить сами ГПА- n (однокомпонентные системы) или их комбинации с другими соединениями (двухкомпонентные системы). Из последних наибольшее значение имеет редокс-система ГПА- n + Pd(II)/Pd(0). Она аналогична каталитической системе CuCl_2 + Pd(II)/Pd(0), используемой для окисления этилена в ацетальдегид (Вакер-процесс), но в отличие от последней может работать в отсутствие ионов Cl^- , что повышает селективность процесса и снижает коррозионность раствора катализатора.³ Применение системы

ГПА- n + Pd(II) в жидкофазных реакциях окисления рассмотрено в работах.^{3, 8, 118–120} Известны и другие редокс-системы на основе ГПА- n , вторым компонентом которых являются Ti(III)/Ti(I),^{123, 124} Pt(IV)/Pt(II),¹²⁵ Ru(IV)/Ru(III), Ir(IV)/Ir(III),¹²⁶ Br_2/Br^- ,¹²⁷ I_2/I^- .¹²⁸ В двухкомпонентных системах окисление субстрата обычно осуществляется сокатализатором, а ГПА- n обеспечивает регенерацию сокатализатора по реакциям (14) и (15).

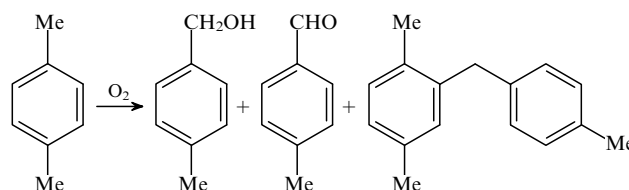
Системы ГПА + Pd(II) и ГПА + Rh(I) применяются также в реакциях карбонилирования, гидроформилирования и гидрирования.^{129–133}

Гомогенные катализаторы на основе ГПА- n , как правило, представляют собой сложные равновесные смеси полианионов различного состава с продуктами деструктивной диссоциации ГПА. Все эти частицы могут выступать в качестве активной формы катализатора. Так, в реакции окисления сероводорода Mo_{12} -молибдофосфатом при pH 3 активную роль играют изополианионы, например $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ или $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, находящиеся в равновесии с ГПА.¹³⁴ В окислении алкилбензолов и фенолов кислородом в присутствии ГПА- n истинным окислителем скорее всего являются ионы VO_2^+ , образующиеся в результате диссоциации ГПА- n .^{135–137}

Свободный V(IV) в виде иона VO^{2+} практически не окисляется в кислых водных растворах, но достаточно легко подвергается окислению, если входит в состав ГПА- n (уравнение (15)).³ Эта реакция протекает по многоэлектронному механизму путем последовательного переноса 3-х или 4-х электронов в комплексе $\text{H}_i\text{ГПА-}n$ с O_2 .³ В отличие от синей ГПА- n , более легко окисляющиеся сини вольфрамовых гетерополианионов $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ и $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ($E = 0 \div 0.1$ В) окисляются O_2 по одноэлектронному механизму.¹³⁸

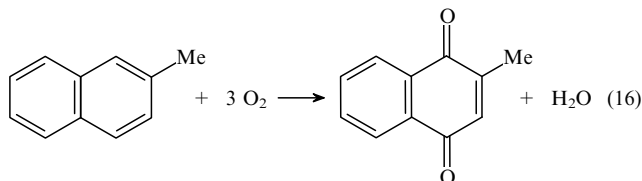
а. Окисление аренов

Гетерополианионы в уксуснокислом растворе окисляют метилбензолы с образованием смеси ароматических спиртов, альдегидов, ди- и полиарилметанов. В присутствии O_2 реакция может протекать каталитически.¹³⁵



Истинными окислителями аренов, вероятно, являются ионы VO_2^+ , вышедшие из координационной сферы ГПА- n . Скорость окисления аренов падает в ряду дурол > мезитил > n -ксилол > толуол. Реакция, по-видимому, протекает через образование ароматических катион-радикалов в качестве интермедиатов.¹³⁵

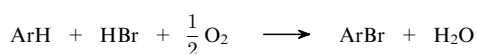
2-Метилнафталин (МН) окисляется в 2-метил-1,4-нафтохинон кислородом (3–8 атм) в присутствии 0.02–0.2 моль/л ГПА- n в качестве катализатора. Реакцию проводят в растворе $\text{AcOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ при 120–140°C, ее селективность составляет 82% при конверсии МН 78%.¹³⁹



2-Метил-1,4-нафтохинон является полупродуктом синтеза витаминов группы К. В промышленности его получают путем стехиометрического окисления МН хромовым ангидридом с выходом 40–50%.^{91, 140} С помощью ГПА- n эту

реакцию можно провести каталитически с более высоким выходом, используя O_2 в качестве окислителя.

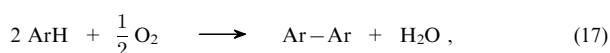
Гетерополианионы катализируют окислительное бромирование аренов в ядро с участием HBr в качестве бромирующего агента и O_2 в качестве окислителя.¹²⁷



В число бромлируемых аренов входят бензол, его производные, нафталин, тиофен и т.д. Реакция протекает в растворе $AcOH-H_2O-H_2SO_4$ при 50–100°C. Бромирование ядра аренов осуществляется Br_2 , который образуется за счет окисления бромид-ионов ГПА-*n*. В случае алкилбензолов идет также окисление алкильных групп. Преимуществом этого метода является возможность использования в реакции Br^- вместо Br_2 .

Система ГПА-*n* + HBr селективно бромрует фенол в пара-положение.¹⁴¹

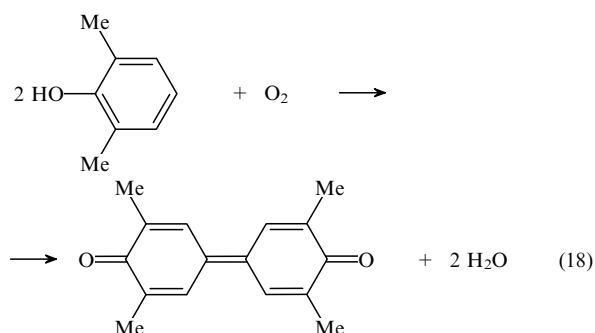
Многие стехиометрические реакции окисления органических веществ соединениями $Pd(II)$ могут быть проведены каталитически с использованием O_2 в качестве окислителя и двухкомпонентной редокс-системы ГПА-*n* + $Pd(II)$ в качестве катализатора.^{3,8,118–120} Так, окислительное сочетание аренов в присутствии системы ГПА-*n* + $Pd(II)$ позволяет получать в одну стадию диарилы – ценные полупродукты органического синтеза:



где ArH – C_6H_6 , $PhAlk$, $PhCl$, $PhCOOH$, $PhCF_3$, тиофен и др.^{142–144} Реакция идет в очень мягких условиях при 50–90°C и давлении O_2 1.5 атм. Селективность в отношении диарил составляет 70–93%. Следует заметить, что в отсутствие ГПА-*n* реакция (17) требует температуры 150°C и давления 25 атм.¹²⁰ Механизм окислительного сочетания аренов под действием $Pd(II)$ рассмотрен в обзорах.^{120,145}

б. Окисление фенолов

Соединения многих металлов способны катализировать окислительное сочетание фенолов в дифенохиноны в растворах.¹⁴⁶ Практическое значение имеет сочетание 2,6-диалкилфенолов (главным образом 2,6-ксиленола) под действием кислорода в присутствии комплексов меди с аминами:

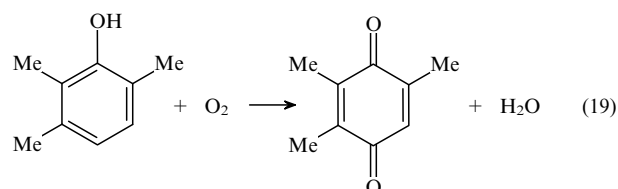


Дифенохиноны используют для синтеза бисфенолов, которые широко применяются в качестве стабилизаторов полимеров, масел и т.д.⁶²

Гетерополианионы по своей активности в реакции (18) превосходят соединения меди. Окислительное сочетание протекает в среде H_2O , $AcOH-H_2O$ или $MeOH-H_2O$ при 25–50°C и давлении O_2 1–5 атм. Дифенохиноны в этих условиях нерастворимы и легко выделяются из реакционной смеси путем кристаллизации. Катализатор может быть использован многократно без потери его активности. Этим методом получены 2,2',6,6'-тетраметил- и 2,2',6,6'-тетра-*tert*-бутилдифенохиноны с выходом 100% в расчете на

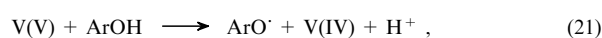
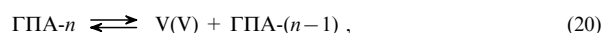
исходный фенол.¹⁴⁷

Окисление 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) представляет интерес для получения 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (ТМБХ), являющегося промежуточным продуктом в синтезе витамина Е.¹⁴⁸ Окисление ТМФ кислородом в присутствии ГПА-*n* в качестве катализатора в растворе $AcOH-H_2O$ позволяет получать ТМБХ с селективностью 86% при 100%-ной конверсии ТМФ.^{136,137}



При этом также образуется продукт окислительного сочетания ТМФ – 2,2',3,3',6,6'-гексаметил-4,4'-бисфенол (ГМБФ). Селективность процесса зависит от концентрации воды в реакционной смеси: с ростом $[H_2O]$ выход ГМБФ возрастает за счет снижения выхода ТМБХ. Бисфенол ГМБФ сам претерпевает окислительное превращение в ТМБХ через промежуточное образование гексаметилдифенохинона (ГМДХ).

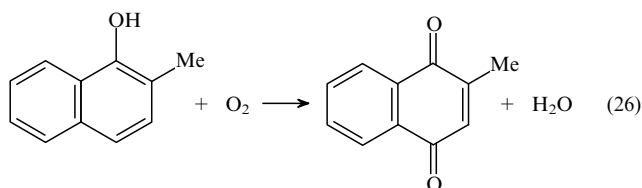
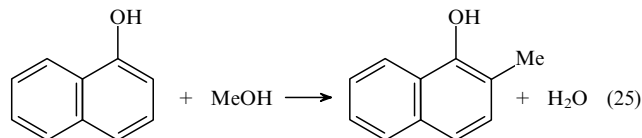
Получены доказательства того, что активной формой окислителя являются ионы VO_2^+ , образующиеся в результате диссоциации ГПА-*n*. Предложен механизм реакции (19), включающий одноэлектронное окисление ТМФ ($ArOH$) ионами VO_2^+ с образованием ТМБХ и $V(IV)$ и последующим окислением $V(IV)$ в $V(V)$ кислородом в координационной сфере ГПА-*n*.¹³⁷



Лимитирующей, вероятно, является стадия образования феноксильного радикала (21).

Изучено окисление стерически затрудненных фенолов кислородом в бензохиноны в присутствии комплексов $Mn(II)$ с гетерополивольфраматами.¹⁴⁹

Разработан новый двухстадийный метод синтеза витамина K_3 , исходя из 1-нафтола.¹⁵⁰ Этот метод включает алкилирование 1-нафтола метанолом в 2-метил-1-нафтол и окисление последнего в 2-метил-1,4-нафтохинон.



Реакцию алкилирования (25) проводят в паровой фазе в присутствии железо-ванадиевого катализатора. Стадию окисления (26) ведут в жидкой фазе с использованием ГПА-*n* в качестве катализатора. Реакция (25) протекает с селективностью более 90%, реакция (26) – 83%. Благодаря этому итоговая селективность значительно превышает селективность промышленного одностадийного процесса синтеза

витамина K₃ путем стехиометрического окисления 2-метилнафталина посредством CrO₃.^{91, 140}

2. Окисление пероксидом водорода

Гетерополианионы W(VI) и Mo(VI) катализируют разнообразные реакции окисления органических веществ пероксидом водорода в гомогенных или двухфазных системах в условиях межфазного катализа. В число таких реакций входят эпокси́дирование олефинов, окисление спиртов, гликолей, фенолов и т.д.² В качестве активных интермедиатов в этих реакциях выступают пероксогетерополиоксиды. Во многих случаях их удалось зафиксировать спектроскопически,^{151, 152} а иногда и выделить.¹⁵³

При гомогенном окислении аллилового спирта H₂O₂ в водном растворе в присутствии H₃PW₁₂O₄₀ при pH 0.7–1.8 образуется глицерин с выходом 64–100% в расчете на прореагировавший пероксид (70–90°C, 1–2 ч). Первичным продуктом, вероятно, является эпоксид, который в кислой среде быстро гидролизует в глицерин. Методом ЯМР³¹P в реакционной системе зарегистрированы пероксокомплексы ГПК, содержащие до четырех пероксогрупп, связанных с анионом PW₁₂O₄₀^{3–}. Гетерополиоксид в ходе реакции не разрушается.¹⁵¹

Изучена каталитическая активность ГПА различного типа в гомогенной реакции окисления циклогексена пероксидом водорода в ацетонитриле при 35°C. В число используемых ГПА входят PW₁₂O₄₀^{3–}, лакунарный анион PW₁₁O₃₉^{7–} и его комплексы с ионами переходных металлов PW₁₁O₃₉M^{x–}, где M = Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Cr(III), Ru(IV), Ti(IV) и V(V). Наибольшую каталитическую активность и избирательность в отношении окиси циклогексена проявляет PW₁₁O₃₉^{7–}. Анион PW₁₂O₄₀^{3–} намного менее активен. Комплексы Co(II), Cu(II) и Ru(IV) неактивны в окислении циклогексена, но быстро разлагают H₂O₂. Комплексы Ni(II), Ti(IV) и V(V) инертны как в окислении субстрата, так и в разложении H₂O₂. Комплексы Fe(II) и Cr(III) являются умеренно активными катализаторами окисления циклогексена, но реакция идет неселективно.¹⁵²

Окисление циклопентена пероксидом водорода в глутаровый альдегид идет в присутствии смешанных ГПК состава H₃PMo_{12–n}W_nO₄₀ (n = 1 ÷ 9) в растворе трибутилфосфата (ТБФ) с выходом 60% в расчете на взятый H₂O₂ (35°C, 3 ч). Воду из системы H₂O₂–ТБФ удаляют путем вакуумной перегонки. Изучены в этой реакции и другие ГПК. Выход глутарового альдегида (мол.%) падает в ряду¹⁵⁴ H₃PMo₁₀W₂O₄₀ (61) > H₃PMo₁₂O₄₀ (47) > H₄GeMo₁₂O₄₀ (21) > H₃PMo₁₀V₂O₄₀ (6) > H₃PW₁₂O₄₀ (5) > H₄SiMo₁₂O₄₀ (1).

В реакциях окисления с помощью H₂O₂ широко используется двухфазная система, которая включает несмешивающиеся водную и органическую фазы и катализатор межфазного переноса.^{154–160} Удобными органическими растворителями являются 1,2-Cl₂C₂H₄, CHCl₃, CCl₄, C₆H₆ и др. В качестве катализаторов межфазного переноса применяют катионы (Q⁺) тетраалкиламмония (C₆–C₁₈), цетилапиридия и др. Каталитическую систему обычно готовят следующим образом. Вначале из исходных соединений W(VI) или Mo(VI) (например, ГПА или WO₄^{2–} + PO₄^{3–} и т.д.) и пероксида водорода формируют в водной фазе активные пероксокомплексы. При этом исходные ГПА могут частично распадаться при взаимодействии с избытком H₂O₂.¹⁶¹ Затем добавляют органическую фазу с растворенным в ней катализатором межфазного переноса. При этом образуются растворимые в органической фазе соли Q⁺ с пероксогетерополианионами, которые практически полностью переходят в органическую фазу. После этого вводят органический субстрат, например олефин, и реакция начинается. Окисление протекает преимущественно в органической фазе посредством переноса атома кислорода от пероксокомплекса к субстрату. Регенерация пероксокомплексов происходит на границе раздела фаз путем взаимодействия ГПА с пероксидом водорода, находящимся в водной фазе. Механизм каталитического эпокси́дирования олефинов пероксидом водорода в двухфазной системе в присутствии PW₁₂O₄₀^{3–} схематически представлен на рис. 5.

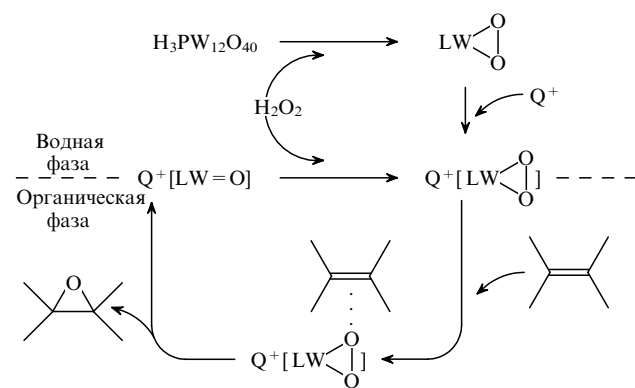


Рис. 5. Эпокси́дирование олефинов пероксидом водорода в двухфазной системе

Гетерополи-11-вольфраматы тетрагексилламмония являются активными катализаторами окисления циклогексена 30%-ным водным H₂O₂ в двухфазной системе 1,2-дихлорэтан–вода. Реакция идет в органической фазе, основным продуктом является циклогександиол. Образуется также 30–45% продуктов окислительного расщепления кольца – адипинового альдегида и адипиновой кислоты. В отличие от лакунарных M₁₁-ГПА, насыщенные M₁₂-ГПА оказались практически неактивными.¹⁵⁶

тетрагексилламмония являются активными катализаторами окисления циклогексена 30%-ным водным H₂O₂ в двухфазной системе 1,2-дихлорэтан–вода. Реакция идет в органической фазе, основным продуктом является циклогександиол. Образуется также 30–45% продуктов окислительного расщепления кольца – адипинового альдегида и адипиновой кислоты. В отличие от лакунарных M₁₁-ГПА, насыщенные M₁₂-ГПА оказались практически неактивными.¹⁵⁶

тетрагексилламмония являются активными катализаторами окисления циклогексена 30%-ным водным H₂O₂ в двухфазной системе 1,2-дихлорэтан–вода. Реакция идет в органической фазе, основным продуктом является циклогександиол. Образуется также 30–45% продуктов окислительного расщепления кольца – адипинового альдегида и адипиновой кислоты. В отличие от лакунарных M₁₁-ГПА, насыщенные M₁₂-ГПА оказались практически неактивными.¹⁵⁶

тетрагексилламмония являются активными катализаторами окисления циклогексена 30%-ным водным H₂O₂ в двухфазной системе 1,2-дихлорэтан–вода. Реакция идет в органической фазе, основным продуктом является циклогександиол. Образуется также 30–45% продуктов окислительного расщепления кольца – адипинового альдегида и адипиновой кислоты. В отличие от лакунарных M₁₁-ГПА, насыщенные M₁₂-ГПА оказались практически неактивными.¹⁵⁶

тетрагексилламмония являются активными катализаторами окисления циклогексена 30%-ным водным H₂O₂ в двухфазной системе 1,2-дихлорэтан–вода. Реакция идет в органической фазе, основным продуктом является циклогександиол. Образуется также 30–45% продуктов окислительного расщепления кольца – адипинового альдегида и адипиновой кислоты. В отличие от лакунарных M₁₁-ГПА, насыщенные M₁₂-ГПА оказались практически неактивными.¹⁵⁶

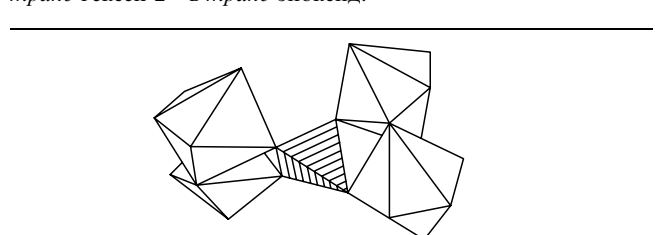
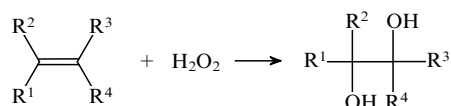


Рис. 6. Структура пероксогетерополианиона PW₄O₂₄^{3–} (по данным¹⁵³)

Гетерополианион $Q_3^+[PW_4O_{24}]^{3-}$ катализирует превращение в двухфазной системе нерастворимых в воде олефинов различного строения в водорастворимые вицинальные *транс*-гликоли с выходом 71–88% (60–70°C, 1–4 ч, 2–4% H_2O_2 , pH 1.2–1.5).¹⁵⁸



где $R^1 \div R^4 = H, Me, Et, Bu, Ph$ и др. Образующиеся гликоли почти полностью находятся в водной фазе и легко выделяются из реакционной смеси. Вицинальные гликоли применяют для получения косметических и душистых препаратов, фотоматериалов и т.д.

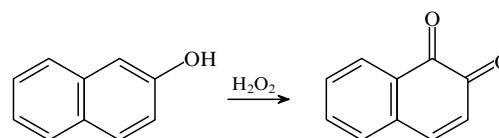
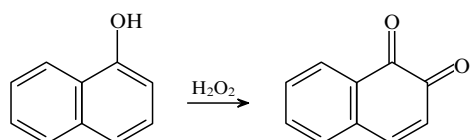
Изучено эпексидирование октена-1 пероксидом водорода в системе $CHCl_3-H_2O$ в условиях межфазного катализа в присутствии гетерополианионов $XM_{12}O_{40}^{z-}$, $X_2M_{18}O_{62}^{m-}$ и изополианионов $M_xO_y^{z-}$ ($M = Mo$ и W , $X = P, Si$ и B) как предшественников каталитически активных пероксокомплексов. Состояние комплексов в системе охарактеризовано рядом спектральных методов. Установлено, что анионы $BW_{12}O_{40}^{5-}$, $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ и $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ вообще не активны и не изменяются в ходе реакции, а $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ обладает низкой активностью. В то же время $PW_{12}O_{40}^{3-}$ проявляет высокую активность (выход эпексиды 79% в расчете на октен-1 при селективности 95%) в случае, если каталитическая система формируется предварительно путем взаимодействия ГПА с H_2O_2 в водном растворе в отсутствие Q^+ и октена-1. При одновременном смешении всех реагентов активность $PW_{12}O_{40}^{3-}$ равна нулю. Высокую активность имеют также вольфрамовая кислота (выход 76%) и $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ (67%), причем их активность не зависит от метода проведения реакции. Гетерополианионы, имеющие структуру Кеггина, распадаются в присутствии избытка H_2O_2 ($[H_2O_2]/[M] = 30 \div 355$ моль/моль) с образованием пероксокомплексов $PM_4O_{24}^{3-}$ и $M_2O_{11}(H_2O)_2^{2-}$. Предполагается, что именно $PM_4O_{24}^{3-}$ является активной частицей, ответственной за эпексидирование в случае использования $PM_{12}O_{40}^{3-}$ в условиях межфазного катализа.¹⁶¹

Изучено эпексидирование сополимеров стирола с бутадиеном и изобутилена с изопреном пероксидом водорода в присутствии $PW_4O_{24}^{3-}$.¹⁶²

Цетилпиридиниевая соль $PW_{12}O_{40}^{3-}$, легко получающаяся при взаимодействии $H_3PW_{12}O_{40}$ с тремя эквивалентами хлорида цетилпиридия, катализирует большое число реакций окисления пероксидом водорода. В их числе – эпексидирование олефинов, алиловых спиртов и α, β -ненасыщенных карбоновых кислот, окисление вторичных спиртов в кетоны, окисление α, ω -диолюв в лактоны, окислительное расщепление вицинальных диолов и олефинов в карбоновые кислоты и др. Эти реакции идут в мягких условиях и с хорошим выходом.^{157, 163, 164} В этой системе также гладко протекает окисление алкинов в карбоновые кислоты.¹⁶⁵

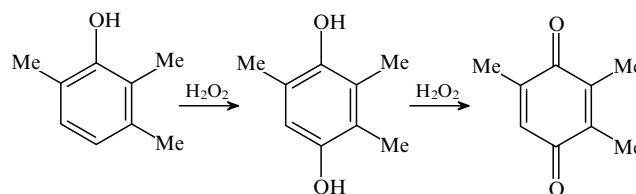
Окисление первичных и вторичных алифатических и ароматических аминов 35%-ным H_2O_2 , катализируемое пероксогетерополивольфраматами, приводит к образованию с высоким выходом оксимо и нитросоединений в гомогенной или двухфазной системах.¹⁶⁶

α - и β -Нафтолы ($\sim 10^{-3}$ моль/л) окисляются H_2O_2 (2–15%) в 1,2-нафтохинон с выходом 80–98% при 20°C в системе 1,2-дихлорэтан–вода в присутствии пероксогетерополивольфрамов и хлорида триоктилбензиламмония (ТОБАХ).



При увеличении концентрации нафтола образуются продукты C–C-сочетания. Каталитическую систему готовят смешением PO_4^{3-} , WO_4^{2-} и ТОБАХ, взятых в мольном отношении 8:4:3. Предполагается, что активной формой катализатора является пероксокомплекс $PW_4O_{24}^{3-}$. Реакция протекает через промежуточное образование семихиноновых радикалов, которые зарегистрированы методом ЭПР.¹⁶⁷

Гетерополиокислоты структуры Кеггина катализируют окисление 2,3,5- и 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) пероксидом водорода в 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон (ТМБХ) в растворе $AcOH$ с селективностью 65–78% при конверсии ТМФ 94–100%. Вероятно, вначале в результате катализируемого ГПК гидроксирования бензольного ядра образуется 2,3,5-триметилгидрохинон, который далее быстро окисляется в ТМБХ.¹⁶⁸



По-видимому, в данном случае ГПК выступает в качестве брэнстедовского кислотного катализатора. Аналогично идет окисление ТМФ пероксидом водорода в присутствии серной кислоты.¹⁶⁹ В уксусной кислоте в присутствии сильной минеральной кислоты H_2O_2 быстро превращается в надуксусную кислоту, которая, вероятно, и является истинным гидроксидирующим агентом.¹⁷⁰

Молибдованадиевые изополиокислоты $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31}$ ($x = 0 \div 4$) катализируют окисление 1,2,4-триметилбензола надуксусной кислотой в ТМБХ в растворе $AcOH$ (20°C, 4 ч) с селективностью 12–31% при конверсии триметилбензола 15–22%.¹⁷¹

Изучено окисление этилбензола пероксидом водорода в ацетонитриле в присутствии $H_3PW_{12}O_{40}$ и $H_3PMo_{12}O_{40}$ и их тетрабутиламмониевых солей. Основным продуктом реакции – ацетофенон (селективность – 100%, конверсия $PhEt$ – 5–17%).¹⁷²

3. Окисление гидропероксидами

Эпексидирование гексена-1 гидропероксидом изопропилбензола (ГПИПБ) в изопропанол в присутствии солей ГПК при 110°C идет с селективностью $\sim 100\%$ по окиси гексена при конверсии ГПИПБ $> 80\%$. Скорость реакции описывается кинетическим уравнением $w = k[ГПА]^p[ГПИПБ][C_6H_{12}]$, где $p = 0.5 \div 0.9$ при $[ГПА] = (0.2 \div 9) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Каталитическая активность солей ГПК убывает в ряду $Na_3PMo_{12}O_{40} \approx AlPMo_{12}O_{40} > Na_4PMo_{11}VO_{40} > Na_4SiMo_{12}O_{40} \gg Na_3PW_{12}O_{40}$. Сами ГПК неэффективны в эпексидировании, поскольку они катализируют разложение ГПИПБ на фенол и ацетон. Предполагается, что механизм реакции включает распад ГПА с образованием мономерных комплексов $Mo(VI)$, являющихся истинными катализаторами эпексидирования.¹⁷³

Комплексы переходных металлов с лакунарным гетерополи-11-вольфрамом состава $(n-Bu_4N)_4HPW_{11}O_{39}M$, где $M = Mn(II), Co(II), Cu(II), Fe(II)$ и др., катализируют окисление циклогексанола и адамантана *трет*-бутилгидропероксидом (ТБГП) в бензоле. Селективность образования продуктов окисления (циклогексанона или адамантанол-1 и -2 и

Таблица 3. Кислотный катализ ГПК в жидкофазных реакциях тонкого органического синтеза (катализаторы – $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, ГПК/ SiO_2)

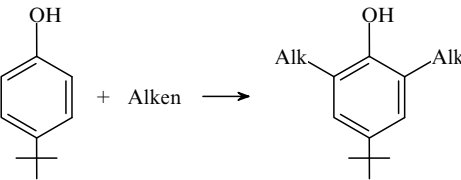
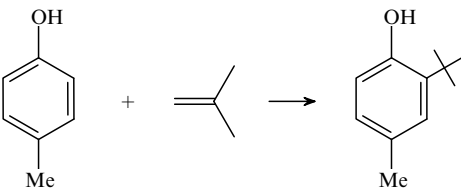
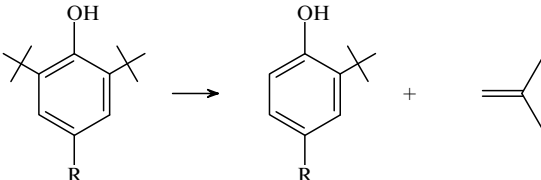
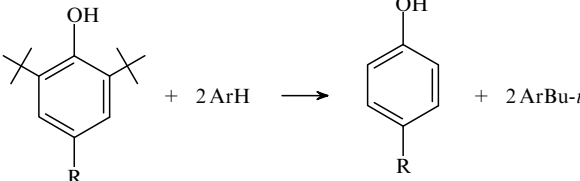
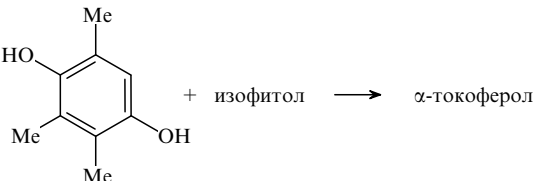
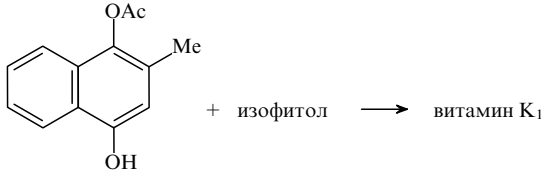
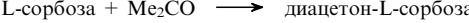
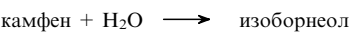
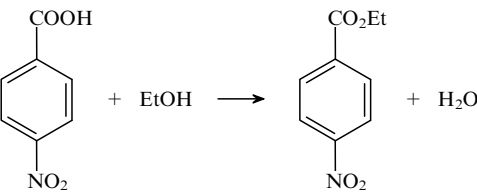
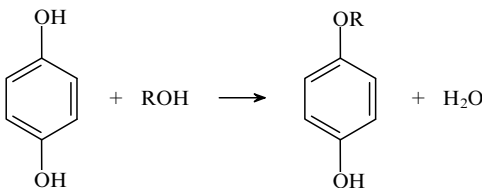
Реакция	$T, ^\circ\text{C}$	Селективность, % (выход, %)	Ссылки
<u>(Де)алкилирование</u>			
	100–150	(63–90)	68, 69
	90	80	68
	80–150	100	72–74
	100–140	(92–98)	76
<u>Конденсация</u>			
	90–150	(92)	89
	110	(73)	89
	56	(85)	90
<u>Гидратация</u>			
	50	100	98
<u>Этерификация</u>			
	100	99	102

Таблица 3 (окончание)

Реакция	$T, ^\circ\text{C}$	Селективность, % (выход, %)	Ссылки
	105	99	105
моносахарид + ROH $\longrightarrow$ гликозид тестостерон + $(\text{EtCO})_2\text{O}$ $\longrightarrow$ пропионат тестостерона	85 40	(47–83) 99	107 108

адамантанона-2) достигает 90% в расчете на вступившую в реакцию ТБГП. Такие комплексы катализируют также эпексидирование олефинов (циклогексена, гексена-1, норборнена и циклооктена) иодозобензолом и пентафтороидозобензолом в ацетонитриле. Наибольшей активностью обладают комплексы Mn(II) и Co(II) .^{174, 175}

Соединение $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}]_5\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})$ катализирует жидкофазное окисление алканов и алкенов такими окислителями, как ТБГП, персульфат калия, периодат натрия и иодозобензол.¹⁷⁶

4. Прочие реакции

Изучено стехиометрическое окисление лабданового диола склареола анионом $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ti}^{4-}$, содержащим Ti(III) . Основными продуктами реакции являются эпоксипроизводные лабдана.¹⁷⁷

IV. Заключение

За последние 20 лет достигнут большой прогресс в изучении катализа ГПК. Началось их промышленное использование в процессах органического синтеза (табл. 1).

Большие возможности открывает применение ГПК в тонком органическом синтезе. Полученные к настоящему времени данные определенно свидетельствуют о перспективности ГПК как катализаторов реакций тонкого органического синтеза. В табл. 3 и 4 суммированы наиболее важные кислотные и окислительные реакции, обсуждавшиеся в настоящем обзоре. Во многих из них ГПК обладают существенными преимуществами в активности и/или селективности по сравнению с традиционными катализаторами. Некоторые из этих реакций уже применяются в промышленности. Так, катализируемое ГПК алкилирование и трансалкилирование производных фенолов используется в России в процессах синтеза антиоксидантов. Есть данные⁷ о промышленном применении ГПК в синтезе гликозидов в Японии. В будущем число таких процессов несомненно возрастет.

Отметим главные причины высокой эффективности катализаторов на основе ГПК в органическом синтезе по сравнению с другими каталитическими системами.

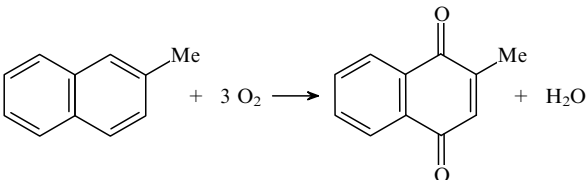
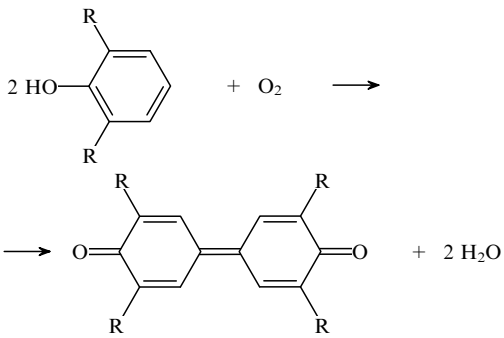
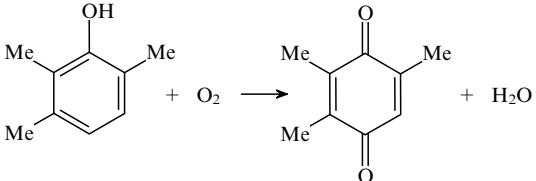
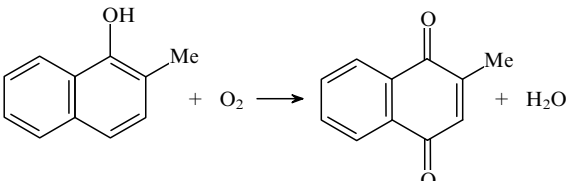
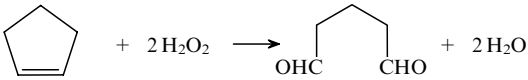
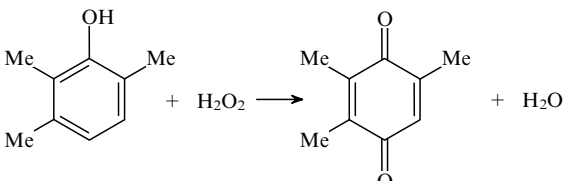
Наиболее ярко преимущества ГПК проявляются в кислотном катализе. Высокая эффективность ГПК как кислотных катализаторов обусловлена прежде всего их сильной брэнстедовской кислотностью, превышающей кислотность минеральных кислот и традиционных твердых кислотных катализаторов. Это дает возможность проводить каталитический процесс при более низкой концентрации катализатора и/или более низкой температуре, что способствует повышению селективности процесса и позволяет значительно уменьшить количество отходов при нейтрализации катализатора. Кроме того, благодаря инертности аниона ГПК не вступают в побочные реакции с органическими реагентами, что характерно для обычных минераль-

ных кислот (сульфирование, хлорирование, нитрование и т.д.). Гетерополиокислоты можно использовать в качестве гомогенных или гетерогенных (массивных и нанесенных) катализаторов. Гетерогенные катализаторы на основе ГПК, в отличие от минеральных кислот, легко отделяются от продуктов реакции без нейтрализации и могут использоваться повторно. Гетерогенные системы во многих отношениях подобны концентрированным растворам ГПК («псевдожидкая фаза») и обладают высокой каталитической активностью в низкотемпературных реакциях. В гомогенных системах в конце реакции обычно проводят нейтрализацию ГПК, как и в случае минеральных кислот. Однако при использовании ГПК количество расходуемой щелочи и, следовательно, количество отходов в десятки раз меньше. Заметим, что некоторые гомогенные системы в присутствии ГПК расслаиваются с образованием двух несмешивающихся жидких фаз, одна из которых содержит ГПК, другая – продукт реакции. В таких случаях катализатор также легко отделяется от продукта и может быть использован повторно. Подобные гетерофазные системы используют в промышленном процессе полимеризации тетрагидрофурана (табл. 1),^{2,7} а также в рассмотренной выше реакции этерификации *n*-нитробензойной кислоты этанолом в присутствии $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.¹⁰²

Применение катализаторов на основе ГПС в реакциях жидкофазного окисления также имеет хорошие перспективы (табл. 4). Гетерополиокислоты могут быть использованы в качестве стехиометрических окислителей или катализаторов совместно с такими окислителями, как O_2 , H_2O_2 , органические гидропероксиды и т.д. Применение двухкомпонентных катализаторов, включающих комплексы переходных металлов и ГПС в качестве сокатализатора, значительно расширяет спектр возможных окислительных превращений.³ Наличие у ГПС кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств и возможность их целенаправленного регулирования позволяет использовать ГПС как бифункциональные катализаторы в процессах сопряженного переноса электронов и протонов, которые достаточно широко распространены в жидкофазном окислении. Примером бифункционального действия ГПС служит парофазное окисление акролеина на $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.^{1,2}

Многое еще предстоит сделать как в области фундаментальных исследований катализа ГПС, так и в плане его практического использования. Уникальные физико-химические свойства ГПС открывают большие потенциальные возможности для исследования элементарных актов гомогенного и гетерогенного кислотного и окислительного катализа. Несомненно, будут продолжаться и углубляться исследования механизма каталитического действия ГПС на молекулярном уровне с использованием ГПС разных структурных типов. Особый интерес эти системы представляют для изучения бифункционального катализа и связи между гомогенным и гетерогенным катализом. В прикладном плане актуальны расширение поисковых иссле-

Таблица 4. Реакции жидкофазного окисления в присутствии ГПС

Реакция	Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Селективность, % (выход, %)	Ссылки
<u>Окисление кислородом</u>				
	ГПА- <i>n</i>	120–140	82	139
$\text{ArH} + \text{HBr} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{ArBr} + \text{H}_2\text{O}$	ГПА- <i>n</i>	50–100	100	127
$2 \text{ArH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{Ar-Ar} + \text{H}_2\text{O},$	Pd(II) + ГПА- <i>n</i>	50–90	70–93	142–144
	ГПА- <i>n</i>	25–50	100	147
	ГПА- <i>n</i>	50–100	86	137
	ГПА- <i>n</i>	50–100	83	150
<u>Окисление пероксидом водорода</u>				
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	70–90	64–100	151
	$\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$	35	(61)	154
олефин + $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$ эпексид + H_2O	$\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$	70	(89)	153
олефин + $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$ гликоль	$\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$	60–70	(71–88)	158
α - или β -нафтол + $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$ 1,2-нафтохинон + H_2O	$\text{Q}_3[\text{PW}_4\text{O}_{24}]$	20	80–98	167
	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	40	65–78	168
<u>Окисление гидропероксидами</u>				
гексен-1 + $\text{ROOH} \longrightarrow$ эпексид + ROH	$\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	110	100	173

дований катализа ГПС в тонком органическом синтезе, разработка новых более эффективных методов синтеза ГПС и катализаторов на их основе, методов их выделения, регенерации и утилизации, изучение коррозионной активности растворов ГПС, их токсичности и т.д.

Литература

1. M.Misono, K.Sakata, Y.Yoneda, W.Y.Lee. In *VII Intern. Congress on Catalysis (Preprints)*. Tokyo, 1980. P.27
2. Y.Ono. In *Perspectives in Catalysis* (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Backwell Sci. Publ., Oxford, 1992. P.431
3. И.В.Кожевников, К.И.Матвеев. *Успехи химии*, **52**, 1433 (1982)
4. И.В.Кожевников. *Успехи химии*, **56**, 1417 (1987)
5. J.B.Moffat. *Rev. Chem. Intermediates*, **8**, 1 (1987)
6. M.Misono. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**, 269 (1987)
7. M.Misono, N.Nojiri. *Appl. Catal.*, **64**, 1 (1990)
8. I.V.Kozhevnikov, K.I.Matveev. *Appl. Catal.*, **5**, 135 (1983)
9. И.В.Кожевников. *Катализ кислотами и основаниями*. Изд-во Новосибирск. ун-та, Новосибирск, 1991
10. G.A.Tsigdinos. In *Topics Current Chemistry. V.76*. Springer Verl., Berlin ets, 1978. P.1
11. В.И.Спицын, Е.А.Торченкова, Л.П.Казанский. В кн. *Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т.10*. ВИНТИ, Москва, 1984. С.65
12. M.T.Pope, A.Muller. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **30**, 34 (1991)
13. M.T.Pope. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer Verl., Berlin, 1983
14. Е.А.Никитина. *Гетерополисоединения*. Госхимиздат, Москва, 1962
15. J.F.Keggin. *Proc. Roy. Soc. London A*, **144**, 75 (1934)
16. И.В.Кожевников. А.с. 676317 СССР; *Бюл. изобрет.*, **28** (1979)
17. И.В.Кожевников, К.И.Матвеев, В.Е.Тарабанько. А.с. 706109 СССР; *Бюл. изобрет.*, **48** (1979)
18. И.В.Кожевников. Дис. ... д-ра хим. наук. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1983
19. Пат. 3947332 США; *РЖХим.*, 22Л200П (1976)
20. T.Peng, E.Wang, R.Zheng. *Кехие Tongbao*, **31**, 526 (1986)
21. О.М.Куликова, Р.И.Максимовская, С.М.Куликов, И.В.Кожевников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 494 (1992)
22. С.М.Куликов, О.М.Куликова, Р.И.Максимовская, И.В.Кожевников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1944 (1990)
23. О.М.Куликова, Р.И.Максимовская, С.М.Куликов, И.В.Кожевников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1726 (1991)
24. О.М.Куликова. Дис. ... канд. хим. наук. ИХПОС СО РАН, Красноярск, 1992
25. Г.М.Максимов, Р.И.Максимовская, И.В.Кожевников. *Журн. неорган. химии*, **37**, 2279 (1992)
26. T.Okuhara, A.Kasai, N.Hayakawa, Y.Yoneda, M.Misono. *J. Catal.*, **83**, 121 (1983)
27. T.Komaya, M.Misono. *Chem. Lett.*, 1177 (1983)
28. S.Tatematsu, T.Hibi, T.Okuhara, M.Misono. *Chem. Lett.*, 865 (1984)
29. T.Okuhara, T.Hibi, K.Takahashi, S.Tatematsu, M.Misono. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 697 (1984)
30. J.B.Moffat. *J. Mol. Catal.*, **52**, 169 (1989)
31. В.Ф.Чуваев, К.И.Попов, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **255**, 892 (1980)
32. С.М.Куликов, М.Н.Тимофеева, И.В.Кожевников, В.И.Зайковский, Л.М.Плясова, И.А.Овсянникова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 763 (1989)
33. M.A.Schwegler, P.Vinke, M.van der Eijk, H.van Bekkum. *Appl. Catal.*, **80**, 41 (1992)
34. Y.Izumi, R.Hasebe, K.Urabe. *J. Catal.*, **84**, 402 (1983)
35. K.Nowinska, R.Fiedorow, J.Adamiec. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 749 (1991)
36. И.В.Кожевников, С.М.Куликов. *Кинетика и катализ*, **22**, 956 (1981)
37. K.Bruckman, J.Haber, E.Lalik, E.M.Serwicka. *Catal. Lett.*, **1**, 35 (1988)
38. E.M.Serwicka, K.Bruckman, J.Haber, E.A.Paukshtis, E.N.Yurchenko. *Appl. Catal.*, **73**, 153 (1991)
39. Y.Izumi, K.Matsuo, K.Urabe. *J. Mol. Catal.*, **18**, 299 (1983)
40. Л.Д.Курбатова, А.А.Ивакин, Э.М.Воронова. *Координац. химия*, **1**, 1481 (1975)
41. А.А.Ивакин, Л.Д.Курбатова, Л.А.Капустина. *Журн. неорган. химии*, **23**, 2545 (1978)
42. И.В.Кожевников, С.М.Куликов, К.И.Матвеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2213 (1980)
43. С.М.Куликов, И.В.Кожевников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 498 (1981)
44. С.Ц.Ханхасаева. Дис. ... канд. хим. наук. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1989
45. И.В.Кожевников, С.Ц.Ханхасаева, С.М.Куликов. *Кинетика и катализ*, **29**, 76 (1988)
46. M.Misono, N.Mizuno, K.Katamura, A.Kasai, Y.Konishi, K.Sakata, T.Okuhara, Y.Yoneda. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 400 (1982)
47. M.Furuta, K.Sakata, M.Misono, Y.Yoneda. *Chem. Lett.*, 31 (1979)
48. A.K.Ghosh, J.B.Moffat. *J. Catal.*, **101**, 238 (1986)
49. R.Ohtsuka, Y.Morioka, J.Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **63**, 2071 (1990)
50. T.Utada, N.Sugiura, R.Nakamura, H.Niiayama. *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 417 (1991)
51. В.Ф.Чуваев, А.Б.Ярославцев, Е.М.Ярославцева, Е.С.Ониани. *Журн. неорган. химии*, **36**, 2101 (1991)
52. G.V.McGarvey, J.B.Moffat. *J. Catal.*, **128**, 69 (1991)
53. Е.А.Паукштис, О.И.Гончарова, Т.М.Юрьева, Э.Н.Юрченко. *Кинетика и катализ*, **27**, 463 (1986)
54. В.И.Спицын, И.В.Потапова, Л.П.Казанский. *Докл. АН СССР*, **243**, 426 (1978)
55. В.Ф.Чуваев, К.И.Попов, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **243**, 973 (1978)
56. Y.Kanda, K.Y.Lee, S.Nakata, S.Asaoka, M.Misono. *Chem. Lett.*, 139 (1988)
57. V.M.Mastikhin, S.M.Kulikov, A.V.Nosov, I.V.Kozhevnikov, I.L.Mudrakovsky, M.N.Timofeeva. *J. Mol. Catal.*, **60**, 65 (1990)
58. V.Wiswanathan, M.J.Omana, T.K.Varadarajan. *Chem. Lett.*, 3, 217 (1989)
59. Г.И.Капустин, Т.Р.Бруева, А.Л.Клячко, М.Н.Тимофеева, С.М.Куликов, И.В.Кожевников. *Кинетика и катализ*, **31**, 1017 (1990)
60. И.В.Кожевников, С.Ц.Ханхасаева, С.М.Куликов. *Кинетика и катализ*, **30**, 50 (1989)
61. *Friedel-Crafts and Related Reactions* (Ed. G.Olah). Wiley Intersci., New York, 1964
62. Б.Н.Горбунов, Я.А.Гувич, И.П.Маслова. *Химия и технология полимерных материалов*. Химия, Москва, 1981
63. А.Б.Воль-Эпштейн, С.Г.Гагарин. *Каталитические превращения алкилфенолов*. Химия, Москва, 1973
64. В.В.Ершов, Г.А.Никифорова, А.А.Володькин. *Пространственно-затрудненные фенолы*. Химия, Москва, 1972
65. А.А.Бахши-Заде, Н.А.Смирнова, Р.И.Шендерова. В кн. *Нефтехимические синтезы. Вып.3*. Баку, 1976. С.88
66. T.Okuhara, T.Nishimura, H.Watanabe, M.Misono. *J. Mol. Catal.*, **74**, 247 (1992)
67. Y.Izumi, N.Natsume, H.Takamine, I.Tamaoki, K.Urabe. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **62**, 2159 (1989)
68. I.V.Kozhevnikov, A.I.Tsyganok, M.N.Timofeeva, S.M.Kulikov, V.N.Sidelnikov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **46**, 17 (1992)
69. И.В.Кожевников, А.И.Цыганок, М.Н.Тимофеева, С.М.Куликов, В.Н.Сидельников. *Кинетика и катализ*, **33**, 535 (1992)
70. М.Н.Тимофеева. Дис. ... канд. хим. наук. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1992
71. T.Nishimura, H.Watanabe, T.Okuhara, M.Misono. *Shokubai (Catalyst)*, **33**, 420 (1991)
72. С.М.Куликов, А.П.Крысин, И.В.Кожевников. А.с. 1162780 СССР; *Бюл. изобрет.*, **23** (1985)
73. С.М.Куликов, И.В.Кожевников, М.Н.Фомина, А.П.Крысин. *Кинетика и катализ*, **27**, 750 (1986)
74. С.М.Куликов, И.В.Кожевников, М.Н.Фомина, А.П.Крысин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 752 (1987)
75. I.V.Kozhevnikov, S.M.Kulikov, M.N.Timofeeva, N.G.Chukaeva, O.A.Kholdeeva, A.I.Tsyganok. In *VII Intern. Symposium on Homogeneous Catalysis*. Lyon, 1990. P.14
76. I.V.Kozhevnikov, S.M.Kulikov, M.N.Timofeeva, A.P.Krysin, T.F.Titova. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **45**, 257 (1991)
77. I.V.Kozhevnikov, M.N.Timofeeva. *J. Mol. Catal.*, **75**, 179 (1992)

78. M.Tashiro, A.Fukata. *Org. Prep. Pros. Int.*, **8**, 51 (1976)
79. M.Tashiro, T.Yamato. *Org. Prep. Pros. Int.*, **10**, 143 (1978)
80. F.R.J.Willems, E.C.Kooyman, H.B.van Lamoen, D.de Vos, J.Wolters. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **102**, 206 (1983)
81. G.Olah, G.K.S.Prakash, P.S.Iyer, M.Tashiro, T.Yamato. *J. Org. Chem.*, **52**, 1881 (1987)
82. G.Olah, G.K.S.Prakash, J.Sommer. *Superacids*. Wiley Intersci., New York, 1985
83. R.Ohtsuka, Y.Morioka, J.Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **62**, 3195 (1989)
84. В.Ф.Чуваев, А.И.Гасанов, В.И.Спицын. А.с. 550373 СССР; *Бюл. изобрет.*, **10** (1977)
85. С.Ц.Ханхасаева, С.М.Куликов, И.В.Кожевников. *Кинетика и катализ*, **31**, 216 (1990)
86. V.N.Ipatieff, C.B.Linn. Пат. 2425096 США. (1947)
87. S.Yamamatsu, Y.Ishibashi, Y.Susuki. Пат. 2-454397 Япония; *Chem. Abstr.*, **113**, 24665 (1990)
88. С.М.Куликов, И.В.Кожевников, Н.Г.Чукаева. В кн. *Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Катализ и каталитические процессы химфармпроизводства»*. Ч.1. Москва, 1989. С.142
89. I.V.Kozhevnikov, S.M.Kulikov, N.G.Chukaeva, A.T.Kirsanov, A.B.Letunova, V.I.Blinova. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **47**, 59 (1992)
90. I.V.Kozhevnikov, I.B.Vasilieva, V.V.Zarutsky. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **47**, 83 (1992)
91. Л.О.Шнайман. *Производство витаминов*. Пищевая пром-сть, Москва, 1973
92. Пат. 72167 Япония. (1973)
93. Р.П.Евстигнеева, И.К.Сарычева, М.С.Байнова, Г.И.Базилевская. А.с. 460723 СССР; *Бюл. изобрет.*, **1** (1977)
94. И.В.Арефьева, Е.Э.Жукова, В.Н.Бызова, Р.П.Евстигнеева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **33**, 70 (1990)
95. K.Ganesan, C.N.Pillai. *J. Catal.*, **119**, 8 (1989)
96. K.Nomiya, T.Ueno, M.Miwa. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 827 (1980)
97. K.Nomiya, M.Miwa, Y.Sugaya. *Polyhedron*, **3**, 381 (1984)
98. M.A.Schwegler, H.van Bekkum. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **99**, 113 (1990)
99. O.Mitsuo, Y.Fukuoka. Пат. 4528409 США; *РЖХим.*, 5Н81 (1986)
100. K.Matsuo, K.Urabe, Y.Izumi. *Chem. Lett.*, 1315 (1981)
101. W.C.Hsin, C.C.Lai, M.H.Chou, Y.T.Chen, C.T.Su. *Shih Yu (Taipei)*, **24**, 193 (1988); *Chem. Abstr.*, **113**, 134556 (1990)
102. С.М.Куликов, С.Ц.Ханхасаева, И.В.Кожевников. В кн. *Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Катализ и каталитические процессы химфармпроизводства»*. Ч.1. Москва, 1989. С.119
103. С.А.Елгазин, Б.К.Иванов, А.П.Тюванова. А.с. 455943 СССР; *Бюл. изобрет.*, **1** (1975)
104. И.Л.Парбузина, В.А.Трофимов. *Хим.-фарм. журн.*, **7**, 36 (1975)
105. K.Taniguti. Пат. 60-215643 Япония; *РЖХим.*, 22Н101 (1986)
106. M.A.Schwegler, H.van Bekkum, N.A.de Munk. *Appl. Catal.*, **74**, 191 (1991)
107. R.Kiromura, S.Kitazawa, Y.Takata, T.Sakakibara. Пат. 4874852 США; *РЖХим.*, 22О89 (1991)
108. M.N.Timofeeva, V.S.Grosheva, B.I.Demchenko, I.V.Kozhevnikov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **45**, 215 (1991)
109. J.Fried, J.A.Edwards. *Organic Reactions in Steroid Chemistry. V.2*. Van Norstrand Reinhold, New York, 1972
110. K.Nomiya, Y.Sugaya, S.Sasao, M.Miwa. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 2089 (1980)
111. K.Nomiya, H.Saijoh, M.Miwa. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 3719 (1980)
112. K.Nomiya, S.Sasao, M.Miwa. *Chem. Lett.*, 1075 (1980)
113. I.V.Kozhevnikov, V.M.Mastikhin, K.I.Matveev, G.N.Kirichenko, Yu.V.Churkin, V.I.Glazunova. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **3**, 291 (1977)
114. J.F.Knifton, J.R.Sanderson. Пат. 4898995 США. (1990)
115. J.F.Knifton. Пат. 4898987 США. (1990)
116. M.Tanaka, K.Mizuno. Пат. 60-61546 Япония; *РЖХим.*, 6Н120 (1986)
117. K.Arai, Y.Ogiwara. *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **4**, 181 (1983); *Chem. Abstr.*, **99**, 38736 (1983)
118. К.И.Матвеев. *Кинетика и катализ*, **18**, 862 (1977)
119. К.И.Матвеев, И.В.Кожевников. *Кинетика и катализ*, **21**, 1189 (1980)
120. И.В.Кожевников, К.И.Матвеев. *Успехи химии*, **47**, 1231 (1978)
121. K.Urabe, F.Kimura, Y.Izumi. In *Proc. VII Intern. Congress on Catalysis*. Tokyo, 1980. P.1478
122. H.Ogawa, H.Fujiwara, K.Taya, S.Teratani. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **57**, 1908 (1984)
123. Т.А.Городецкая, И.В.Козhevnikov, К.И.Матвеев. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **16**, 17 (1981)
124. Т.А.Городецкая, И.В.Кожевников, К.И.Матвеев. А.с. 983058 СССР; *Бюл. изобрет.*, **47** (1982)
125. Ю.В.Гелетий, А.Е.Шилов. *Кинетика и катализ*, **24**, 486 (1983)
126. Л.Н.Арзамаскова, А.В.Романенко, Ю.И.Ермаков. *Кинетика и катализ*, **21**, 1068 (1980)
127. Т.А.Городецкая, И.В.Кожевников, К.И.Матвеев. *Кинетика и катализ*, **23**, 992 (1982)
128. Е.В.Гусевская. Дис. ... канд. хим. наук. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1980
129. Y.Izumi, Y.Tanaka, K.Urabe. *Chem. Lett.*, 679 (1982)
130. K.Urabe, Y.Tanaka, Y.Izumi. *Chem. Lett.*, 1595 (1985)
131. Z.Ainbinder, G.W.Parshall. Пат. 4386217 США; *Chem. Abstr.*, **99**, 121789 (1983)
132. A.R.Siedle, C.G.Markell, P.A.Lyon, K.O.Hodson, A.L.Roe. *Inorg. Chem.*, **26**, 219 (1987)
133. Y.Izumi, Y.Satoh, H.Kondoh, K.Urabe. *J. Mol. Catal.*, **72**, 37 (1992)
134. И.В.Кожевников, О.А.Холдеева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2663 (1983)
135. Т.А.Городецкая, И.В.Кожевников, К.И.Матвеев, В.Н.Сидельников, Р.И.Максимовская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1010 (1984)
136. О.А.Kholdеева, А.В.Golovin, I.V.Kozhevnikov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **46**, 107 (1992)
137. О.А.Kholdеева, А.В.Golovin, R.I.Maksimovskaya, I.V.Kozhevnikov. *J. Mol. Catal.*, **75**, 235 (1992)
138. И.В.Кожевников, О.А.Холдеева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 528 (1987)
139. Т.А.Городецкая, И.В.Кожевников, К.И.Матвеев. А.с. 1121255 СССР; *Бюл. изобрет.*, **40** (1984)
140. В.М.Березовский. *Химия витаминов*. Пищевая пром-сть, Москва, 1973
141. R.Neumann, I.Assael. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1285 (1988)
142. G.U.Mennenga, A.I.Rudenko, K.I.Matveev, I.V.Kozhevnikov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **5**, 401 (1976)
143. А.И.Руденков, Г.У.Меннenga, Л.Н.Рачковская, К.И.Матвеев, И.В.Кожевников. *Кинетика и катализ*, **18**, 915 (1977)
144. V.E.Tarabanko, I.V.Kozhevnikov, K.I.Matveev. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **8**, 77 (1978)
145. И.В.Кожевников. *Успехи химии*, **52**, 244 (1983)
146. G.W.Parshall. *Homogeneous Catalysis*. Wiley Intersci., New York, 1980
147. Т.А.Городецкая, И.В.Кожевников, К.И.Матвеев. А.с. 1155580 СССР; *Бюл. изобрет.*, **18** (1985)
148. Г.С.Черникова, Н.Г.Баранова, У.М.Азизов, И.Б.Афанасьев. *Хим.-фарм. журн.*, 1244 (1988)
149. D.E.Katsoulis, M.T.Pope. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1483 (1989)
150. А.П.Крысин, Т.Ф.Титова, К.И.Матвеев, В.Ф.Одяков, Е.Г.Жижина, Б.М.Хлебников, Г.А.Валеулина, А.И.Кишкань. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. по химии хинонов и хиноидных соединений*. Красноярск, Новосибирск, 1991. С.140
151. Л.И.Кузнецова, Р.И.Максимовская, М.А.Федотов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 537 (1985)
152. Н.И.Кузнецова, Л.Г.Детушева, Л.И.Кузнецова, М.А.Федотов, В.А.Лихолобов. *Кинетика и катализ*, **33**, 516 (1992)
153. C.Venturello, R.D'Aloisio, J.C.J.Bart, M.Ricci. *J. Mol. Catal.*, **32**, 107 (1985)
154. H.Furukawa, T.Nakamura, H.Inagaki, E.Nishikawa, C.Imai, M.Misono. *Chem. Lett.*, 877 (1988)
155. C.Venturello, E.Alneri, M.Ricci. *J. Org. Chem.*, **48**, 3831 (1983)
156. M.Schwegler, M.Floor, H.van Bekkum. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 823 (1988)
157. Y.Ishii, K.Yamawaki, T.Yoshida, M.Ogawa. *J. Org. Chem.*, **53**, 5589 (1988)
158. C.Venturello, M.Gambara. *Synthesis*, 295 (1989)
159. G.Amato, A.Arcoria, F.P.Ballisteri, G.A.Tomaselli, O.Bortolini, V.Conte, F.Di Furia, G.Modena, G.Valle. *J. Mol. Catal.*, **37**, 165 (1986)

160. L.J.Csanyi, K.Jaky. *J. Catal.*, **127**, 42 (1991)
161. C.Aubry, G.Chottard, N.Platzer, J.-M.Bregeault, R.Thouvenot, F.Chauveau, C.Huet, H.Ledon. *Inorg. Chem.*, **30**, 4409 (1991)
162. X.Jian, A.S.Hay. *J. Polym. Sci.*, **28**, 285 (1990)
163. Y.Ishii, Y.Yamawaki, T.Ura, H.Yamada, T.Yoshida, M.Ogawa. *J. Org. Chem.*, **53**, 3587 (1988)
164. T.Oguchi, Y.Sakata, N.Takeuchi, K.Kaneda, Y.Ishii, M.Ogawa. *Chem. Lett.*, 2053 (1989)
165. F.P.Ballistreri, S.Failla, E.Spina, G.A.Tomaselli. *J. Org. Chem.*, **54**, 947 (1989)
166. S.Sakaue, Y.Sakata, Y.Nishiyama, Y.Ishii. *J. Org. Chem.*, **54**, 289 (1992)
167. В.В.Беренцвейг, Т.В.Довганюк, Э.А.Караханов. *Кинетика и катализ*, **32**, 623 (1991)
168. M.Shimizu, H.Orita, T.Hayakawa, T.Takehira. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 471 (1989)
169. S.Ito, K.Aihara, M.Matsumoto. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5249 (1983)
170. О.А.Холдеева, И.В.Кожевников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2716 (1990)
171. Л.А.Петров, Н.П.Лобанова, В.Л.Волков, Г.С.Захарова, И.П.Коленко, Л.Ю.Булдакова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1967 (1989)
172. D.Attanasio, D.Orru, L.Suber. *J. Mol. Catal.*, **57**, 21 (1989)
173. С.М.Куликов, И.В.Кожевников. *Кинетика и катализ*, **24**, 42 (1983)
174. C.L.Hill, R.B.Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 536 (1986)
175. M.Faraj, C.L.Hill. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1487 (1987)
176. R.Neumann, C.Abu-Gnim. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6025 (1990)
177. Г.Ф.Черненко, М.А.Голикова, Т.В.Романченко, Э.Н.Шмидт, К.И.Матвеев, В.А.Пентегова. *Изв. СО АН СССР. Хим. науки*, **5**, 29 (1989)

FINE CHEMICAL SYNTHESIS WITH THE USE OF HETEROPOLY COMPOUNDS

I.V.Kozhevnikov

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Prospekt akad. Lavrent'eva, 5, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383-2) 35-5756*

The application of heteropoly compounds (HPC) – heteropoly acids and their salts – as acid and oxidation catalysts for fine chemical synthesis has been reviewed. Use of the HPC's in the synthesis of antioxidants, medicines, vitamins, and other fine chemicals is discussed. Examples of commercial application of the HPC catalysis are given.

Bibliography – 177 references.

Received January 25, 1993