

На правах рукописи



РОДИКОВА Юлия Анатольевна

**Каталитические системы на основе Mo-V-фосфорных  
гетерополикислот для селективного окисления 2,3- и  
2,6-диметилфенолов в соответствующие  
*пара*-бензохиноны в жидкой фазе**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

Жижина Елена Георгиевна

доктор химических наук, ст. науч. сотр.

Официальные оппоненты:

Тарабанько Валерий Евгеньевич

доктор химических наук, профессор  
заведующий лабораторией комплексной  
переработки биомассы Института химии  
и химической технологии СО РАН

Шульц Эльвира Эдуардовна

доктор химических наук, профессор  
заведующая лабораторией медицинской  
химии Новосибирского института  
органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
СО РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Иркутский Институт  
химии им. А.Е. Фаворского Сибирского  
отделения Российской академии наук

Защита состоится «7» июня 2017 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте института <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

«3» апреля 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н., профессор РАН



О.Н. Мартьянов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

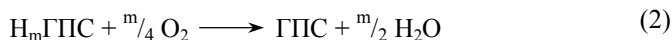
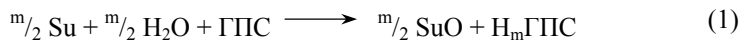
**Актуальность работы.** Сегодня каталитические процессы на основе гетерополисоединений (ГПС) – интенсивно развивающаяся область исследований. Среди ГПС, пригодных для окислительного и/или кислотного катализа, *молибдованадофосфаты* (Mo-V-P ГПС) – смешанные Mo-V-фосфорные гетерополиокислоты (Mo-V-P ГПК) и их соли ( $M_pH_q$ ГПК, M – металл) – зарекомендовали себя в качестве перспективных *окислительных и бифункциональных катализаторов*. В настоящее время опубликовано множество статей, посвященных свойствам Mo-V-P ГПС и их каталитической активности, однако применение этих ГПС в реакциях тонкого органического синтеза относительно слабо освещено в литературе.

Интерес к получению различных продуктов тонкой химии с применением *каталитических технологий* возник давно. Разработка эффективных методов окисления 2,3-диметилфенола (2,3- $Me_2\Phi$ ) и 2,6-диметилфенола (2,6- $Me_2\Phi$ ) представляется перспективной, поскольку продукты их окисления – 2,3-диметил-1,4-бензохинон (2,3- $Me_2BX$ ) и 2,6-диметил-1,4-бензохинон (2,6- $Me_2BX$ ) – широко востребованы. Указанные *пара*-хиноны используются в индивидуальном виде как мягкие окислители и акцепторы электронов, а также выступают в качестве предшественников для синтеза различных физиологически активных веществ, в том числе соединений с противопаразитарной, противоопухолевой и высокой антиоксидантной активностью. Это увеличивает спрос на данные диалкил-1,4-бензохиноны (ДАБХ) и требует разработки эффективных современных способов их получения, поскольку в качестве основного способа их синтеза до сих пор часто применяется метод окисления замещенных анилинов с использованием  $MnO_2$  в  $H_2SO_4$  при 3-10°C или  $Na_2Cr_2O_7$  в  $H_2SO_4$  при 20°C.

В литературе описано много методов получения указанных ДАБХ, в том числе и с использованием современных экологических подходов: безопасных растворителей и безотходных окислителей, твердых закрепленных на

носителях катализаторов и т.д. Однако в большинстве таких способов существует проблема низкой селективности и/или неполной конверсии субстрата, а методы, в которых субстрат полностью окисляется в желаемый продукт, ограничивают сложность отделения катализатора и жесткость условий его регенерации, потеря активности катализатора на следующем цикле и большая длительность реакции. Эффективного способа получения 2,3-Ме<sub>2</sub>БХ и 2,6-Ме<sub>2</sub>БХ до сих пор не найдено, а применяемые методы связаны с затратами на отделение и очистку ДАБХ от побочных продуктов и примесей катализатора.

Наличие у водных растворов Мо-V-P ГПС ряда уникальных особенностей (обратимая окисляемость, сохранение активности при повторном использовании, экологичный метод синтеза) позволяет рассматривать такие растворы в качестве перспективных гомогенных окислительных катализаторов, на основе которых могут быть созданы эффективные процессы окисления 2,3-Ме<sub>2</sub>Ф и 2,6-Ме<sub>2</sub>Ф кислородом в две стадии в отдельных реакторах по общим уравнениям (1) и (2).



На стадии (1) раствор ГПС окисляет субстрат (Su) в соответствующий хинон, восстанавливаясь на  $m$  электронов с образованием восстановленной формы  $\text{H}_m\text{ГПС}$  ( $\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$ ). На стадии (2) ГПС регенерируется кислородом, замыкая каталитический цикл окисления субстратов с помощью  $\text{O}_2$ .

**Цель настоящей работы** – определение основных закономерностей и поиск оптимальных параметров реакций двухстадийного окисления 2,3- и 2,6-диметилфенолов в соответствующие востребованные *пара*-хиноны в присутствии каталитических систем на основе растворов Мо-V-P ГПС и экологически чистого и безотходного окислителя – кислорода.

Достижение поставленной цели предполагало решение следующих **задач**:

1. Синтез водных растворов Мо-V-P ГПС десяти различных составов:

а) Мо-V-фосфорных гетерополикислот структуры Кеггина (ГПК-х) брутто-составов  $H_3PMo_{10}V_2O_{40}$  (ГПК-2) и  $H_7PMo_8V_4O_{40}$  (ГПК-4);

б) модифицированных Мо-V-фосфорных гетерополикислот (ГПК-х') брутто-составов  $H_{13}P_3Mo_{15}V_6O_{74}$  (ГПК-6'),  $H_{10}P_3Mo_{18}V_7O_{84}$  (ГПК-7'),  $H_{11}P_3Mo_{18}V_8O_{87}$  (ГПК-8') и  $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$  (ГПК-10');

в) кислых солей Мо-V-P ГПК ( $M_pH_qГПК$ ) составов  $Co_{0,6}H_{3,8}PMo_{10}V_2O_{40}$  ( $Co_{0,6}ГПК-2$ ),  $Na_2H_3PMo_8V_4O_{40}$  ( $Na_2ГПК-4$ ),  $NaH_{12}P_3Mo_{15}V_6O_{74}$  ( $NaГПК-6'$ ) и  $Mn_2H_6P_3Mo_{18}V_7O_{82}$  ( $Mn_2ГПК-7'$ ).

2. Изучение состава и свойств, а также определение температуры разложения свежеприготовленных водных растворов Мо-V-P ГПС различными физико-химическими методами (ЯМР-спектроскопия на ядрах  $^{31}P$  и  $^{51}V$ , рН-метрия, потенциометрия, титриметрия) для выявления наиболее перспективных растворов до этапа каталитических испытаний.

3. Исследование особенностей протекания реакций окисления 2,3- $Me_2Ф$  и 2,6- $Me_2Ф$  в соответствующие *para*-хиноны в двухфазных системах в присутствии растворов Мо-V-P ГПС в зависимости от различных параметров, таких как органический растворитель (ОР), температура, атмосфера (кислородсодержащая (воздух) или инертная), состав катализатора (содержание ванадия в растворе ГПС, природа внешнесферного катиона), для выявления взаимосвязи между распределением продуктов реакций и указанными параметрами, оптимизации состава каталитической системы и условий проведения реакций.

4. Изучение строения и распределения продуктов реакций окисления 2,3- $Me_2Ф$  и 2,6- $Me_2Ф$  в зависимости от реакционных условий методами газожидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Установление механизма реакций.

5. Оценка стабильности и расчет производительности оптимальных каталитических систем Мо-V-P ГПС/ОР в ходе многоцикловых исследований

двухстадийных процессов окисления 2,3-Ме<sub>2</sub>Ф и 2,6-Ме<sub>2</sub>Ф кислородом.

**Научная новизна.** В ходе выполнения поставленных в работе задач были получены следующие оригинальные результаты:

- Впервые проведено исследование реакций окисления диметилфенолов в присутствии модифицированных растворов ГПК-х'. Установлены основные закономерности, и найдены оптимальные параметры реакций окисления 2,3-Ме<sub>2</sub>Ф и 2,6-Ме<sub>2</sub>Ф кислородом в двухфазных системах в присутствии растворов Мо-V-P ГПС, обеспечивающие селективность образования целевых хинонов выше 95%, что сопоставимо с показателями наиболее эффективных описанных в литературе каталитических систем.

- Определены эксплуатационные характеристики (окислительный потенциал, температура начала осадкообразования) синтезированных растворов ГПС. Показана возможность многоциклового использования высокованадиевых растворов Н<sub>11</sub>Р<sub>3</sub>Мо<sub>18</sub>У<sub>8</sub>О<sub>87</sub> (ГПК-8') и Н<sub>17</sub>Р<sub>3</sub>Мо<sub>16</sub>У<sub>10</sub>О<sub>89</sub> (ГПК-10') в реакциях окисления диметилфенолов без потери активности на примере 20 циклов, что значительно превосходит показатели наиболее эффективных катализаторов, описанных в литературе.

- Впервые проанализированы полученные на этапе подбора растворителя значения селективностей образования целевых *пара*-хинонов в сопоставлении с физическими свойствами исследованных растворителей и возможными направлениями сольватации исходных субстратов. Предложен подход для сокращения круга потенциальных растворителей при окислении различных субстратов в двухфазных системах в присутствии растворов Мо-V-P ГПС. Предложен механизм реакций окисления 2,3-Ме<sub>2</sub>Ф и 2,6-Ме<sub>2</sub>Ф.

**Практическая значимость работы.** Настоящая работа является частью исследования, направленного на создание технологии непрерывного получения востребованных алкилзамещенных *пара*-хинонов путем каталитического двухстадийного окисления соответствующих фенолов в двухфазных системах в присутствии водных растворов Мо-V-P ГПС.

Детальный анализ экспериментальных данных позволил разработать способы получения *пара*-бензохинонов (2,3-Ме<sub>2</sub>БХ и 2,6-Ме<sub>2</sub>БХ) с селективностью выше 95% при полной конверсии субстратов и производительностью 41-48 г<sub>хинона</sub>·л<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. Полученные данные могут быть использованы при масштабировании реакций и моделировании аппаратуры опытных установок для синтеза указанных продуктов.

Полученная на примере данных соединений информация о механизме и кинетических закономерностях протекания подобных реакций в присутствии растворов высокованадиевых ГПК-х<sup>7</sup> позволит расширить круг субстратов и облегчит оптимизацию условий их окисления, а также позволит оценить возможность получения различных востребованных хинонов с помощью одного и того же аппаратного обеспечения.

Предложенный подход к анализу влияния природы органического растворителя на скорость и селективность исследованных реакций может быть использован для сокращения круга потенциальных растворителей при окислении родственных субстратов в присутствии растворов Мо-V-P ГПС.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Кинетические данные о протекании реакций окисления 2,3-Ме<sub>2</sub>Ф и 2,6-Ме<sub>2</sub>Ф в присутствии растворов Мо-V-P ГПС, позволяющие судить о зависимости скорости реакций и состава продуктов от различных параметров, таких как растворитель, температура, атмосфера, состав и концентрация катализатора, мольное отношение  $[n_{v,v}]/[\text{субстрат}]$ .

2. Результаты исследования состава и физико-химических свойств использованных в работе катализаторов до и после реакций, полученные методами ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>31</sup>P и <sup>51</sup>V, рН-метрии, потенциометрии и титриметрии.

3. Результаты исследования состава и строения продуктов реакций, полученные методами хромато-масс-спектрометрии, газожидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии.

4. Оптимизированные условия реакций окисления 2,3- $\text{Me}_2\text{Ф}$  и 2,6- $\text{Me}_2\text{Ф}$  в присутствии растворов  $\text{Mo-V-P}$  ГПС для получения наилучших селективностей целевых хинонов.

5. Заключение о производительности и оптимальных эксплуатационных условиях наиболее эффективных катализаторов.

6. Выводы о возможном механизме реакций окисления диметилфенолов и принципах влияния используемого органического растворителя на распределение продуктов.

**Апробация работы.** Результаты диссертационного исследования докладывались на российских и международных конференциях, среди которых Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2013» (Санкт-Петербург, 2013), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014), XII European Congress on Catalysis (Kazan, 2015), X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (Svetlogorsk, 2016). По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, а также 7 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 130 страницах и состоит из списка принятых сокращений и условных обозначений, введения, 4 глав, основных выводов и результатов работы, приложения, списка опубликованных по теме диссертации работ и списка использованной литературы, включающего 212 наименований. Работа содержит 69 уравнений, 14 рисунков, 23 таблицы, 1 схему и 21 формулу соединений.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

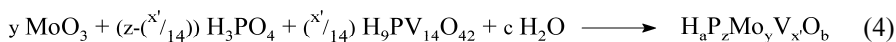
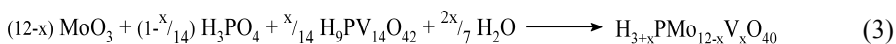
**Первую главу** диссертации представляет литературный обзор, состоящий из 8 разделов. В первом разделе рассматриваются особенности строения анионов  $\text{Mo-V-P}$  ГПС. Раздел 2 посвящен особенностям и свойствам водных растворов  $\text{Mo-V-P}$  ГПС, анализу их состава. Здесь же рассмотрены



процессы, которые могут протекать между присутствующими в растворе частицами. Раздел 3 иллюстрирует важные реакции, выполненные в присутствии Мо-V-P ГПК, подчеркивая растущий интерес к данному типу ГПС. Существующие методики синтеза водных растворов Мо-V-P ГПС, их преимущества и недостатки обсуждаются в четвертом разделе литературного обзора. В пятом разделе рассматриваются предполагаемый механизм и особенности реакции регенерации катализаторов на основе водных растворов Мо-V-P ГПС. Некоторые области применения 2,3-Ме<sub>2</sub>БХ и 2,6-Ме<sub>2</sub>БХ кратко рассматриваются в разделе 6. Приведенные примеры свидетельствуют о росте востребованности указанных хинонов и позволяют обосновать необходимость разработки эффективных методов их получения. В разделе 7 представлен краткий обзор наиболее перспективных методов получения указанных хинонов из соответствующих фенолов, даны сравнительный анализ описанных способов и обоснование необходимости разработки новых эффективных методов. Основные выводы из литературного обзора, обосновывающие тему и выбор цели диссертации, представлены в разделе 8.

**Вторая глава** диссертации состоит из 6 разделов и представляет собой методическую часть работы. Здесь приведены сведения об использованных в работе реактивах, описаны экспериментальные установки, подробные методики синтеза, анализа и регенерации растворов катализаторов на основе Мо-V-P ГПС, методика окисления субстратов и анализа продуктов реакций.

Синтез водных растворов Мо-V-P ГПК-х и ГПК-х' проводили из V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> и 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в два этапа с использованием современного экологичного *пероксидного метода* по уравнениям (3) и (4), соответственно, через промежуточное получение растворов H<sub>6</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub> и H<sub>9</sub>PV<sub>14</sub>O<sub>40</sub>.



Растворы кислых солей M<sub>p</sub>H<sub>q</sub>ГПК получали частичной нейтрализацией соответствующих кислот путем введения стехиометрического количества

карбоната или гидроксокарбоната металла при нагревании.

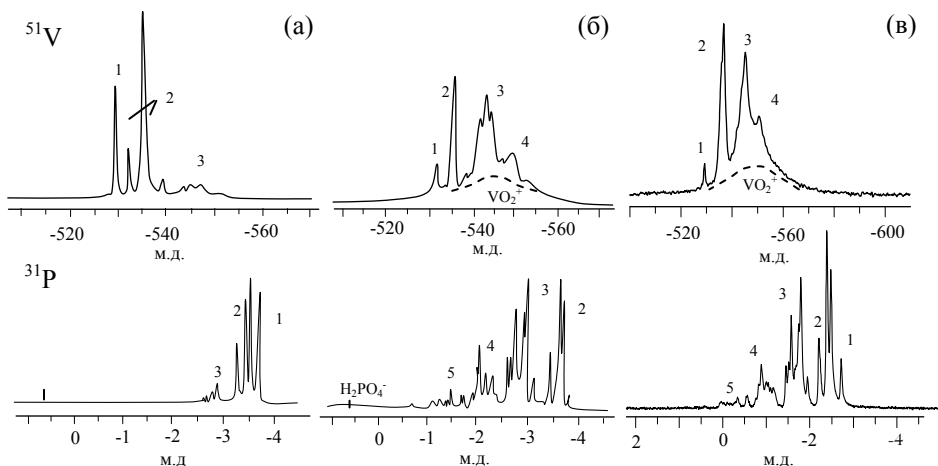
Стадию окисления 2,3- $\text{Me}_2\text{Ф}$  и 2,6- $\text{Me}_2\text{Ф}$  (целевые реакции) проводили в стеклянном реакторе на 50 мл, снабженном обратным холодильником, при атмосферном давлении в двухфазной системе: водный раствор ГПС/раствор субстрата в органическом растворителе (ОР). Точную навеску  $\text{Su}$  растворяли в ОР и вводили (по частям или сразу) в реактор с заданным количеством термостатированного раствора ГПС. Реакции вели при интенсивном перемешивании реакционных смесей на магнитной мешалке в интервале температур 25-70°C. При проведении реакций в инертной атмосфере реактор предварительно продували десятикратным объемом соответствующего газа и оставляли на время реакции минимальный поток газа на входе в реактор. По завершении реакций (контроль методом ГЖХ) фазы разделяли в делительной воронке, следы продуктов из водной фазы извлекали экстракцией хлороформом, органическую фазу двукратно промывали водой. Остаточное содержание тяжелых металлов в пробе ОФ не превышало  $10^{-8}$ - $10^{-10}$  М. Пробу ОФ анализировали методами ГЖХ и ГХ-МС.

Водные растворы восстановленных ГПС регенерировали кислородом в отдельном реакторе при повышенной температуре, определяемой по формуле ( $T_p - 10^\circ\text{C}$ ) из установленной экспериментально температуры разложения растворов  $T_p$ , и давлении кислорода 4 атм. Регенерированный раствор использовали вновь на следующем цикле целевой реакции.

**Третья глава** диссертации включает пять разделов и содержит результаты физико-химических исследований растворов синтезированных Мо-V-P ГПС до этапа каталитических испытаний методами  $^{31}\text{P}$  и  $^{51}\text{V}$  ЯМР-спектроскопии, рН-метрии и потенциометрии, а также результаты исследования их термической стабильности и определения содержания  $\text{V}^{\text{IV}}$ .

Анализ данных, полученных методом ЯМР, подтвердил, что все синтезированные растворы Мо-V-P ГПК как кеггиновского (ГПК-х), так и модифицированного брутто-составов (ГПК-х'), а также их кислые соли

$M_pH_q$ ГПК являются сложными равновесными смесями. Они содержат набор частично или полностью диссоциированных кеггиновских ГП-анионов состава  $H_{x-1}PMo_{12-x}V_xO_{40}^{4-}$  с различным числом атомов ванадия  $x$  (набор различных ГПА- $x$ ), а также ионы  $VO_2^+$  и  $H_2PO_4^{(3-2)-}$  и отличаются друг от друга относительной интенсивностью линий отдельных ГПА и расположением этих линий (химическими сдвигами) в зависимости от кислотности растворов (рис. 1). На спектрах ЯМР для каждого ГПА- $x \neq 1$  наблюдается тонкая структура в виде интервалов химсдвигов, обусловленная присутствием позиционных изомеров. Относительное содержание ГПА с высокими значениями  $x$ , а также содержание ионов  $VO_2^+$  в растворах ГПС *увеличиваются с ростом  $x$  в брутто-формуле раствора, а также при переходе от ГПК- $x$  к ГПК- $x'$ .*



**Рисунок 1.**  $^{31}P$  и  $^{51}V$  ЯМР-спектры 0.40 М раствора ГПК-2 (а), 0.20 М раствора ГПК-4 (б) и 0.25 М раствора ГПК-7'. Цифры 1-5 соответствуют частично протонированным ГПА с  $x = 1 \div 5$ .

Отличительными особенностями модифицированных растворов ГПК- $x'$  и растворов их кислых солей  $M_pH_q$ ГПК- $x'$  являются повышенное содержание ванадия, а также молярное отношение  $P/(Mo+V)$ , превышающее характерное для растворов ГПК- $x$  соотношение 1/12. Внешняя схожесть  $^{31}P$  ЯМР спектров растворов ГПК- $x$  и ГПК- $x'$  при отсутствии в спектрах последних

выраженного пика  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и посторонних пиков, не относящихся к различным ГПА-х, позволила предположить, что избыток ванадия в растворах ГПК-х<sup>7</sup> находится в виде оксокатионов  $\text{VO}_2^+$ , связанных внешнесферно с кеггиновскими ГПА и избытком  $\text{H}_2\text{PO}_4^{(3-2)-}$ .

Значения рН, окислительного потенциала  $E$ , содержания  $\text{V}^{\text{IV}}$  и  $\text{V}^{\text{V}}$ , а также температуры начала осадкообразования  $T_p$  представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики свежесинтезированных растворов ГПС.

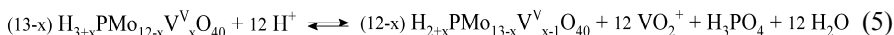
Состав раствора	Концентрация раствора ГПС	Содержание		$E$	рН	$T_p^{\text{B}}$
	[МОЛЬ·Л <sup>-1</sup> ]	$\text{V}^{\text{V}^{\text{б}}}$	$\text{V}^{\text{IV}^{\text{а}}}$			
		[МОЛЬ·Л <sup>-1</sup> ]		[В]		[°С]
$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	0.40	0.77	0.03	1.074	-0.19	190
$\text{Co}_{0.6}\text{H}_{3.8}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	0.40	0.77	0.03	1.058	-0.14	195
$\text{H}_7\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$	0.20	0.77	0.03	1.033	0.31	140
$\text{Na}_2\text{H}_5\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$	0.20	0.77	0.03	0.969	0.59	135
$\text{H}_{13}\text{P}_3\text{Mo}_{15}\text{V}_6\text{O}_{74}$	0.25	1.43	0.07	1.084	-0.32	185
$\text{NaH}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{15}\text{V}_6\text{O}_{74}$	0.25	1.43	0.07	1.065	-0.17	190
$\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$	0.25	1.66	0.09	1.097	-0.34	190
$\text{Mn}_2\text{H}_6\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{82}$	0.25	1.66	0.09	0.998	0.09	175
$\text{H}_{11}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_8\text{O}_{87}$	0.25	1.89	0.11	1.104	-0.32	185
$\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$	0.25	2.38	0.12	1.112	-0.31	180

<sup>а</sup> Определяли титрованием растворов с использованием  $\text{KMnO}_4$  в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

<sup>б</sup> Рассчитывали как  $x \cdot [\text{Mo-V-P ГПС}] \cdot [\text{V}^{\text{IV}}]$ . <sup>в</sup> Раствор нагревали до 130°C, выдерживали при заданной температуре в течение часа, охлаждали и проверяли на наличие осадка. При отсутствии осадка процедуру повторяли, увеличивая температуру на 5°C.

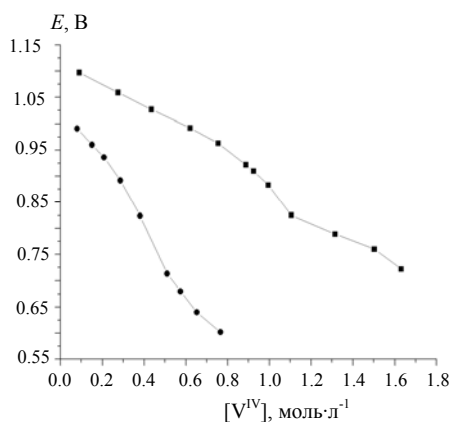
Растворы Мо-V-P ГПК как кеггиновского, так и модифицированного брутто-состава обладают значениями рН < 1 и высокими значениями  $E$ , превышающими 1 В. При этом кислотность модифицированных растворов ГПК-х<sup>7</sup> значительно выше кислотности растворов ГПК-х, что достигается введением повышенных количеств  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в ходе синтеза. Это обеспечивает увеличение их термической стабильности и устойчивости к образованию гидратированных осадков  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , поскольку устойчивость катионов  $\text{VO}_2^+$  и  $\text{VO}^{2+}$  увеличивается в кислых средах. При снижении концентрации раствора, а также с ростом  $x$  наблюдаются увеличение содержания оксокатионов  $\text{VO}_2^+$  в растворе и снижение его кислотности. Это можно

объяснить увеличением степени диссоциации раствора по уравнению (5).



Модернизация метода синтеза растворов ГПК-х' позволила увеличить содержание ванадия в них в среднем в 2.3 раза по сравнению с растворами ГПК-х при сохранении гидролитической и увеличении термической стабильности. Это обеспечивает более плавное снижение  $E$  этих растворов в ходе восстановления и делает их более перспективными окислителями для каталитических реакций (рис. 2).

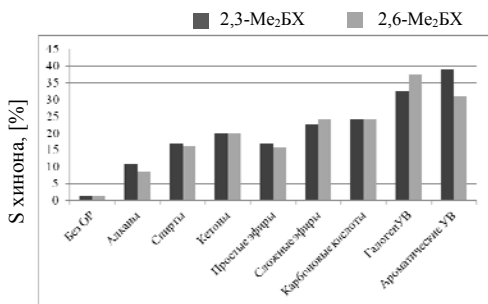
В ходе синтеза растворов кислых солей  $\text{M}_p\text{H}_q\text{ГПК}$  из растворов ГПК происходит их частичная нейтрализация, то есть увеличение pH и, как следствие, уменьшение  $E$ . Это ведет к снижению степени диссоциации находящихся в растворах ГП-анионов по уравнению (5) и, как результат, к частичному изменению относительного состава присутствующих в растворе частиц.



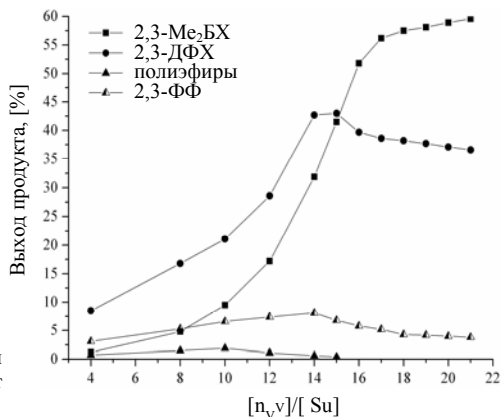
**Рисунок 2.** Зависимость окислительного потенциала  $E$  (В) от концентрации  $\text{V}^{\text{IV}}$  (М) для 0.25 М раствора ГПК-7' (■) и 0.20 М раствора ГПК-4 (●).

**Четвертая глава** состоит из 5 разделов и содержит результаты исследования кинетических особенностей реакций окисления 2,3- $\text{Me}_2\text{Ф}$  и 2,6- $\text{Me}_2\text{Ф}$  в присутствии растворов Мо-V-P ГПС, а также результаты многоцикловых испытаний оптимизированных каталитических систем ГПС/ОР, анализа продуктов реакций и принципов влияния природы растворителя. Полученные данные суммируются в заключении к главе.

В первом разделе изложены экспериментальные данные по подбору оптимального ОР, температуры, атмосферы, а также исследовано влияние содержания  $\text{V}^{\text{V}}$  в растворе ГПС, состава катализатора и природы внешнесферного катиона на значения  $S$  реакций (рис. 3 и 4, таблица 2).



**Рисунок 3.** Диаграмма зависимости селективности образования целевых хинонов от класса использованного ОР.



**Рисунок 4.** Распределение продуктов в зависимости от мольного отношения  $[n_{v,v}]/[Su]$  при окислении 2,3-Ме<sub>2</sub>Ф в присутствии раствора ГПК-4.

**Таблица 2.** Определение оптимальных параметров реакций окисления 2,3- и 2,6-Ме<sub>2</sub>Ф в присутствии растворов ГПС.

**Условия:** 0.25 М раствор  $H_{13}P_3Mo_{15}V_6O_{74}$  (ГПК-6'),  $V_{кат} = 7.5$  мл ( $n_{v,v} = 1.07 \cdot 10^{-2}$  моль), атм.  $O_2$ , бензол/трихлорэтилен,  $V_{ОР} = 5.5$  мл, мольное отношение  $[n_{v,v}]/[Su] = 20$ . Навеску Su массой 0.066 г ( $5.36 \cdot 10^{-4}$  моль) растворяли в ОР и вводили в раствор катализатора сразу. Конверсия субстрата 100%.

$T, [^{\circ}C]$		25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
$S_p$ [%]	2,3-Ме <sub>2</sub> БХ	40.1	48.3	54.6	59.8	64.3	69.8				
	2,3-ДФХ	45.8	42.5	40.1	36.6	33.6	28.4				
	$t, [мин]$	60	54	49	44	40	36				
$S_p$ [%]	2,6-Ме <sub>2</sub> БХ	37.4	41.2	45.8	48.7	52.3	56.2	59.4	61.3	63.7	65.7
	2,6-ДФХ	50.5	47.9	44.8	43.2	40.8	38.6	36.9	36.1	34.5	33.1
	$t, [мин]$	80	77	73	69	64	60	55	51	47	43

**Условия:** 0.20 М раствор  $H_7PMo_8V_4O_{40}$  (ГПК-4),  $V_{кат} = 7$  мл ( $n_{v,v} = 5.39 \cdot 10^{-3}$  моль), 50/70°C, бензол/трихлорэтилен,  $V_{ОР} = 5$  мл, мольное отношение  $[n_{v,v}]/[Su] = 20$ . Навеску Su массой 0.033 г ( $2.7 \cdot 10^{-4}$  моль) растворяли в ОР и вводили в раствор катализатора сразу. Конверсия субстрата 100%.

Атмосфера		$N_2$	$O_2$	$CO_2$
$S_p$ [%]	2,3-Ме <sub>2</sub> БХ	58.8	54.3	58.7
	2,6-Ме <sub>2</sub> БХ	54.7	47.9	54.8

**Условия:** водный раствор ГПС, мольное отношение  $[n_{v,v}]/[Su] = 17/18$ ,  $n_{v,v} = 0.0136/0.0144$  моль, бензол/трихлорэтилен,  $V_{ОР} = 0.75 \cdot V_{кат}$ , 50/70°C, атм.  $N_2$ . Навеску Su массой 0.099 г ( $8.02 \cdot 10^{-4}$  моль) растворяли в ОР и вводили в раствор катализатора сразу. Конверсия субстрата 100%.

Раствор ГПС		ГПК-2	ГПК-4	ГПК-6'	ГПК-7'	ГПК-8'	ГПК-10'	
$S_p$ [%]	2,3-Ме <sub>2</sub> БХ	43.5 конв.	92.3	56.4	72.2	78.4	83.1	92.1
	2,6-Ме <sub>2</sub> БХ	44.3 конв.	89.3	53.7	68.4	72.6	79.8	89.7
$M_p H_q$ ГПС		$Co_{0,6}$ ГПК-2	$Na_2$ ГПК-4	$Na$ ГПК-6'	$Mn_2$ ГПК-7'			
	$S_p$ [%]	2,3-Ме <sub>2</sub> БХ	41.1 конв.	92.0	51.6 конв.	98.6	69.3	73.2
$S_p$ [%]	2,6-Ме <sub>2</sub> БХ	40.4 конв.	88.9	48.7 конв.	99.2	64.5	65.9	

Эксперименты по подбору данных параметров проводились с использованием растворов ГПС различных составов, поскольку показанный в главе 3 схожий состав синтезированных растворов позволяет предположить, что основные закономерности влияния указанных параметров будут идентичны для всех растворов.

Согласно данным ГХ-МС и ИК-спектроскопии, основными побочными продуктами в смесях с низкой по целевым хинонам селективностью являются тетраметил-4,4'-дифенохиноны ДФХ (преимущественно) и бесцветные низкомолекулярные ароматические простые полиэфиры (поли-диметил-*n*-фениленоксиды). В ряде случаев при недостаточной концентрации катализатора ( $[n_{\nu}]/[Su] < 15$ ) также было зафиксировано образование [2,3-диметил-4-(2',3')- или [2,6-диметил-4-(2',6')-диметилфеноксифенолов (ФФ). Их выходы, однако, не превышали 2%.

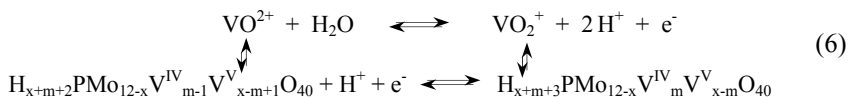
На первом этапе исследований было показано, что подбором правильного растворителя удастся добиться эффективной сольватации субстратов и промежуточно образующихся радикалов, разрушая тем самым самоассоциаты фенолов и затрудняя рекомбинацию радикалов в побочные продукты (рис. 3). При переходе от наименее эффективных растворителей – алканов – к наиболее эффективным ОР – ароматическим углеводородам и галогеналкенам – удалось повысить *S* образования 2,3-Ме<sub>2</sub>БХ и 2,6-Ме<sub>2</sub>БХ практически в 3 раза (с 9.6 до 40.4% в бензоле и 7.4 до 37.6% в трихлорэтилене, соответственно). В ходе реакций не было отмечено образования значительных количеств продуктов окисления ОР.

Увеличение температуры реакций способствовало увеличению *S* образования целевых хинонов, а также росту скоростей реакций. Так, рост температуры до 50°C позволил увеличить *S* образования 2,3-Ме<sub>2</sub>БХ в 1.7 раза (с 40.1 до 69.8%) при аналогичном сокращении времени реакции. В случае 2,6-Ме<sub>2</sub>БХ увеличение *T* реакции до 70°C привело к росту селективности в 1.8 раза (с 37.4 до 65.7%) при сокращении времени реакции в 2 раза. Это

можно объяснить увеличением степени диссоциации ГПА по уравнению (5) с образованием  $VO_2^+$ , а также увеличением подвижности данных оксокаатионов, ответственных за окисление. Температурный интервал определялся физическими свойствами 2,3- $Me_2Bx$  и 2,6- $Me_2Bx$ , поскольку при  $T$  выше 55 и 73°C, соответственно, данные хиноны возгоняются, что требует применения специального охладительного оборудования для предотвращения их потерь.

Исключение возможности образования нестабильных перекисных соединений за счет взаимодействия интермедиатов реакций с  $O_2$  (бескислородная атмосфера) также способствовало росту селективности образования 2,3- $Me_2Bx$  и 2,6- $Me_2Bx$  на 4 и 7%, соответственно.

Анализ влияния мольного отношения  $[n_{V^V}]/[Su]$  и состава катализатора на скорость реакций и распределение продуктов подтвердил, что главными окисляющими частицами в подобных двухфазных реакциях являются оксокаатионы  $VO_2^+$ , концентрация которых увеличивается с ростом  $x$  в брутто-формуле ГПС. Для растворов с недостаточным мольным отношением  $[n_{V^V}]/[Su]$  (например, ниже 17-18 для ГПК-4), а также для растворов низкованадиевых ГПК-х после быстрого отрыва первых электронов от молекул  $Su$  последующий их отрыв замедляется. Это объясняется существенным снижением концентрации свободного  $V^V$  (оксокаатионов  $VO_2^+$ ), так как прямое взаимодействие  $Su$  с присутствующими в растворе ГП-анионами осложняется большими размерами ГПА и проблемой их правильной ориентации на границе раздела фаз. Как результат, наблюдаются неполная конверсия  $Su$  и низкая  $S$  реакций (рис. 4) из-за высокой вероятности рекомбинации образующихся радикалов, поскольку при низкой концентрации  $VO_2^+$  в растворе начинают лимитировать этапы обмена электронами ( $VO^{2+} \leftrightarrow VO_2^+$ ) в составе различных ГПА по уравнению (6).



В присутствии кислых солей  $Na_2ГПК-4$  и  $Mn_2ГПК-7'$  наблюдалось



снижение  $S$  образования *para*-хинонов на 5-7%, а с  $\text{Co}_{0,6}\text{ГПК-2}$  и  $\text{NaГПК-6}'$  – на 2-4% по сравнению с незамещенными кислотами, что объясняется снижением  $E$  и концентрации  $\text{VO}_2^+$  в них с ростом pH.

Во втором разделе найденные наиболее эффективные катализаторы – растворы ГПК-8' и ГПК-10' – были исследованы в ходе *многоцикловых* испытаний для оценки стабильности их работы и определения условий, обеспечивающих наилучшую производительность. Поскольку для высокованадиевых растворов ГПК-х', отличающихся повышенной концентрацией оксокатионов  $\text{VO}_2^+$ , найденные в разделе 1 на примере раствора ГПК-4 оптимальные мольные отношения  $[\text{n}_{\text{v}}]/[\text{Su}]$  могут быть ниже, в рамках испытаний варьировались мольное отношение  $[\text{n}_{\text{v}}]/[\text{Su}]$ , значение  $E$  катализаторов до реакции (1), объем ОР и способ введения Su.

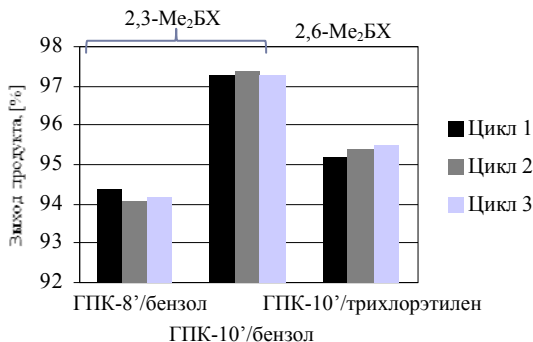
Исследования показали, что с увеличением глубины восстановления раствора ГПС значение его окислительного потенциала  $E$  уменьшается, а pH возрастает. Рост pH можно объяснить протонированием восстановленных ГП-анионов, заряд которых становится более отрицательным из-за перехода  $\text{V}^{\text{V}}$  в  $\text{V}^{\text{IV}}$ , а также восстановлением  $\text{VO}_2^+$  до  $\text{VO}^{2+}$ , протекающим с участием протонов по уравнению (6). Для раствора ГПК-10' характерна наименьшая степень снижения  $E$  в ходе реакции, что объясняется наибольшим содержанием в нем оксокатионов  $\text{VO}_2^+$ . Порционное или покапельное введение субстрата обеспечивает высокое значение мгновенного мольного отношения катализатор/Su, что создает многократный избыток окисляющих частиц вокруг молекул Su и минимизирует вероятность протекания побочных реакций. Это позволяет снизить оптимальное мольное отношение  $[\text{n}_{\text{v}}]/[\text{Su}]$  для раствора ГПК-8' до 13, а для ГПК-10' – до 12 и 13 для 2,3- $\text{Me}_2\text{BX}$  и 2,6- $\text{Me}_2\text{BX}$ , соответственно.

При температуре 170°C и давлении 4 атм наиболее эффективный раствор ГПК-10' за 20 мин регенерируется до значений  $E$ , обеспечивающих  $S$  образования целевых хинонов выше 95%. Катализатор остается стабильным в

ходе регенерации и целевой реакции, сохраняя свои показатели не менее 20 циклов (рис. 5). Вид ЯМР-спектров регенерированных растворов ГПК-8' и ГПК-10' совпадает со спектрами свежеприготовленных растворов с незначительным их сдвигом в область высокого ( $^{51}\text{V}$ ) и низкого ( $^{31}\text{P}$ ) поля, что объясняется увеличением степени протонирования отдельных ГПА-анионов в результате незначительного роста остаточного содержания  $\text{V}^{\text{IV}}$  в растворе после регенерации катализаторов по сравнению со значениями, получаемым после синтеза. Структура ГПА сохраняется в ходе реакций.

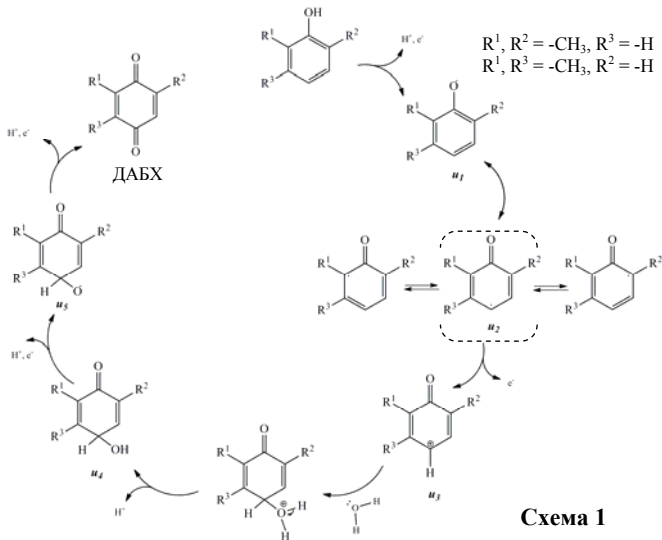
На основе найденных оптимальных условий была рассчитана производительность реакций, которая составила  $41\text{--}48 \text{ г}_{\text{хинона}} \cdot \text{Л}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

**Рисунок 5.** Диаграмма зависимости выхода целевых хинонов от типа системы ГПС/ОР на примере трех циклов реакций.



### В третьем разделе

диссертации на основе совокупности полученных данных и результатов исследования состава и строения продуктов реакции предложен *ион-радикальный механизм* реакций окисления 2,3- $\text{Me}_2\text{Ф}$  и 2,6- $\text{Me}_2\text{Ф}$  в соответствующие *пара*-хиноны в двухфазных системах в присутствии водных растворов ГПС, представленный на схеме 1.



Согласно данному механизму, на начальном этапе реакций образуются радикалы  $u_1$  и  $u_2$  с очень высокой реакционной способностью, которые при недостаточно быстрой передаче электронов на молекулы ГПС (в присутствии низкованадиевых ГПС или при недостаточном мольном отношении  $[n_{V^v}]/[Su]$ ) могут рекомбинировать ( $u_1 + u_2 = \Phi\Phi$ ,  $u_2 + u_2 = ДФХ$ ) или вступать в реакции с нерадикальными частицами ( $Su + u_1 =$  полиэферы), образуя побочные продукты.

В случае каждого окисляемого субстрата оптимальным оказывается свой органический растворитель, и поиск такого растворителя представляет собой трудоемкий процесс из множества экспериментов.

В четвертом разделе представлен анализ значений  $S$  образования целевых хинонов в зависимости от физических свойств использованных ОР. Предварительный анализ строения исходных  $Su$  и выявление возможных механизмов их сольватации молекулами растворителя с учетом физических свойств исследованных ОР позволили получить ряд активности растворителей, хорошо согласующийся с экспериментальными данными: ароматические УВ  $\approx$  галогеналкены  $>$  карбоновые кислоты  $>$  сложные эфиры  $>$  простые эфиры  $\sim$  кетоны  $>$  спирты  $>$  алканы. Показано, что такой подход позволяет значительно сократить круг потенциальных растворителей, однако совокупность и вклад возможных типов взаимодействия между субстратом и предполагаемым ОР нельзя точно рассчитать в рамках какой-либо модели. Для точного определения наиболее эффективного ОР необходимы испытания в условиях реакций.

## **ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ**

1. В ходе сравнительного исследования ряда синтезированных растворов Мо-V-P ГПК кеггиновского (ГПК-х) и модифицированного (ГПК-х') брутто-составов подтверждено, что данные растворы содержат идентичный набор частиц, включающий ГП-анионы кеггиновского состава с различным числом

атомов ванадия  $x$ , катионы  $H^+$  и  $VO_2^+$ , а также анионы  $H_2PO_4^{(3-z)-}$ . При переходе от ГПК- $x$  к ГПК- $x'$ , а также с ростом  $x$  в брутто-формуле содержание высокованадиевых ГПА и катионов  $VO_2^+$  увеличивается, что отражается на спектрах ЯМР увеличением числа сигналов различных ГПА, а также их сдвигом и уширением за счет перекрывания с  $VO_2^+$ . Показано, что данные растворы обладают близкими исходными характеристиками ( $pH < 1$ ,  $E_0 > 1$  В), однако их каталитическая активность отличается значительно.

2. Показано, что использование пероксидного метода синтеза растворов ГПК приводит к восстановлению до 6% присутствующего в растворе  $V^V$  до  $V^{IV}$ , что необходимо учитывать при исследовании каталитической активности таких растворов. Установлено, что более высокое содержание ванадия в растворах ГПК- $x'$  (~ в 2.3 раза) по сравнению с растворами ГПК- $x$  обеспечивает более плавное снижение  $E$  этих растворов в ходе восстановления и делает их наиболее перспективными обратимыми окислителями. Установлено, что стабилизация высокованадиевых растворов ГПК- $x'$  избытком  $H_3PO_4$  приводит к росту их термической стабильности по сравнению с ГПК- $x$  с 140 до 180°C. Это позволяет сократить время их регенерации в 2 раза.

3. Впервые выполнено комплексное исследование реакций окисления 2,3- $Me_2Ф$  и 2,6- $Me_2Ф$  в двухфазных системах в присутствии высокованадиевых растворов ГПК- $x'$ . Показано, что повысить селективности целевых хинонов и максимально снизить вероятность протекания побочных реакций удастся путем оптимизации состава двухфазных каталитических систем ГПС + ОР и условий проведения реакций. Подтверждено, что окисляющими частицами в подобных реакциях являются оксокатионы  $VO_2^+$ , образующиеся при диссоциации ГПА в растворах Мо-V-P ГПС с  $x > 2$ . Снижение концентрации  $VO_2^+$  в ходе окисления субстратов приводит к смене лимитирующей стадии с переноса электронов с субстрата на окислитель на реакции обмена электронами между катионами ванадия  $VO_2^+$  и  $VO^{2+}$  в ГП-анионах.

4. Найдены оптимальные условия реакций:

а) окисления 2,3-Ме<sub>2</sub>Ф, обеспечивающие селективность 2,3-Ме<sub>2</sub>БХ 97% при полной конверсии субстрата и производительность катализатора 48-51 Г<sub>хинона</sub>·Л<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>: 0.25 М раствор Н<sub>17</sub>Р<sub>3</sub>Мо<sub>16</sub>В<sub>10</sub>О<sub>89</sub> (ГПК-10<sup>3</sup>), бензол, 50°C, атм. N<sub>2</sub>, мольное отношение [n<sub>v</sub>]/[Su] = 12, V<sub>OP</sub> = 0.75·V<sub>кат</sub>, E<sub>0</sub> > 1 В, дробное введение субстрата, время реакции 30 мин;

б) окисления 2,6-Ме<sub>2</sub>Ф, обеспечивающие селективность 2,6-Ме<sub>2</sub>БХ 95% при полной конверсии субстрата и производительность катализатора 40-44 Г<sub>хинона</sub>·Л<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>: 0.25 М раствор Н<sub>17</sub>Р<sub>3</sub>Мо<sub>16</sub>В<sub>10</sub>О<sub>89</sub> (ГПК-10<sup>3</sup>), трихлорэтилен, 70°C, атм. N<sub>2</sub>, мольное отношение [n<sub>v</sub>]/[Su] = 13, V<sub>OP</sub> = 0.8·V<sub>кат</sub>, E<sub>0</sub> > 1 В, дробное введение субстрата, время реакции 35 мин.

5. Предложен одноэлектронный ион-радикальный механизм окисления исследованных диметилфенолов в присутствии растворов Мо-V-P ГПС, включающий формирование промежуточных высокорекреационноспособных радикалов. Показано, что обеспечить наилучшую селективность образования целевых *para*-хинонов и максимально снизить возможность взаимодействия промежуточных радикалов с образованием побочных продуктов ([2,2',3,3']- и [2,2',6,6']-тетраметил-4,4'-дифенохинонов, [2,3-диметил-4-(2',3')- и [2,6-диметил-4-(2',6')-диметилфенокси)фенолов и *поли*-диметил-п-фениленоксидов) удастся обеспечением в растворе избыточной концентрации окисляющих частиц (оксокатионов VO<sub>2</sub><sup>+</sup>) путем правильного выбора состава катализатора и оптимального мольного отношения [n<sub>v</sub>]/[Su].

6. Установлено, что наиболее эффективные растворы высокованадиевых ГПК-8<sup>3</sup> и ГПК-10<sup>3</sup> стабильны как в оптимальных условиях целевых реакций, так и на стадии регенерации. При температуре 170°C и давлении кислорода 4 атм за 20 минут их восстановленные формы окисляются до значений E, обеспечивающих S образования целевых хинонов > 94%, сохраняя гомогенность. Такие растворы полностью сохраняют активность при повторном использовании и пригодны для многоциклового применения не менее чем в 20 циклах, что делает их перспективными катализаторами для

двухстадийных процессов окисления кислородом диалкилфенолов в соответствующие *para*-хиноны.

7. Впервые рассмотрены принципы влияния природы органического растворителя на селективность реакций окисления 2,3-Ме<sub>2</sub>Ф и 2,6-Ме<sub>2</sub>Ф в присутствии растворов ГПС на основании анализа строения субстратов и физических свойств исследованных ОР. Предложен ряд изменения эффективности растворителей, хорошо согласующийся с экспериментальными данными. Показана возможность сокращения круга потенциальных ОР путем предварительного анализа строения окисляемых субстратов (и предполагаемых интермедиатов реакций) и возможных типов их взаимодействия с растворителями при разработке новых процессов окисления с участием растворов ГПС.

#### Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Родикова, Ю.А., Жижина, Е.Г. Катализаторы для получения 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона – ключевого полупродукта синтеза витамина Е // Химия в инт. уст. развития. – 2012. – Т. 20. – № 6. – С. 657-672.

2. Rodikova, Yu.A., Zhizhina, E.G. Trimethyl-1,4-benzoquinone synthesis via 2,3,6-trimethylphenol catalytic oxidation by oxygen in the presence of non-Keggin-type Mo-V-phosphoric heteropoly acid solutions // J. Chem. Chem. Eng. – 2013. – V. 7. – N. 9. – P. 808-820.

3. Odyakov, V.F., Zhizhina, E.G., Rodikova, Yu.A., Gogin, L.L. Mo-V-phosphoric heteropoly acids and their salts: aqueous solution preparation – challenges and perspectives // Eur. J. Inorg. Chem. – 2015. – V. 2015. – N. 22. – P. 3618-3631.

4. Rodikova, Yu.A., Zhizhina, E.G., Pai, Z.P. Alkyl-1,4-benzoquinones – from synthesis to application // ChemistrySelect. – 2016. – V. 1. – N. 10. – P. 2113-2128.

5. Родикова, Ю.А., Жижина, Е.Г. Растворы Мо-V-фосфорных гетерополикислот – высокоэффективные катализаторы получения 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2013». – Санкт-Петербург. – 2013. – С. 240.

6. Родикова, Ю.А., Жижина, Е.Г. Гомогенное каталитическое окисление замещенных фенолов и нафтолов в присутствии растворов гетерополикислот // II Российский конгресс по катализу «РОСККАТАЛИЗ». – Самара. – 2014. – Т. 2. – С. 126.

7. Дереча, М.И., Родикова, Ю.А. Каталитическое окисление 2,6-диметилфенола в соответствующий *para*-хинон в присутствии растворов

гетерополикислот // 53-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (МНСК-2015). – Новосибирск. – 2015. – С. 14

8. *Rodikova, Yu.A., Zhizhina, E.G., Pai, Z.P.* Peculiarities of obtaining alkyl-substituted 1,4-benzoquinones in two-phase systems in the presence of Mo-V-P heteropoly acid solutions // XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources” (EuropaCat-XII). – Kazan. – 2015. – P. 41576-1577.

9. *Родикова, Ю.А., Жижина, Е.Г., Пай, З.П.* Новый путь получения алкилзамещенных *para*-бензохинонов в двухфазных системах в присутствии растворов Мо-V-фосфорных гетерополикислот // XXIX Научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» с участием иностранных учёных «РЕАКТИВ–2015». – Новосибирск. – 2015. – С. 46.

10. *Жижина, Е.Г., Гогин, Л.Л., Родикова, Ю.А., Пай, З.П.* Возможные пути регенерации высокоэффективных катализаторов окисления на основе растворов Мо-V-фосфорных гетерополикислот // XXIX Научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» с участием иностранных учёных (РЕАКТИВ-2015). – Новосибирск. – 2015. – С. 64.

11. *Rodikova, Y.A., Zhizhina, E.G., Pai, Z.P.* Kinetic peculiarities of alkylphenol oxidation using heteropoly acids // X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (MCR-X). – Svetlogorsk. – 2016. – P. 233.

**РОДИКОВА Юлия Анатольевна**

**ГРУППА КАТАЛИЗАТОРОВ И ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ  
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 03.04.2017. Заказ № 18. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Отпечатано в Издательском отделе Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5  
<http://www.catalysis.ru>