**Жучкова, Анна Яковлевна.**

## Супрамолекулярные катализаторы на основе β-циклодекстринов в вакер-окислении непредельных соединений : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13. - Москва, 2004. - 129 с. : ил.

## Заключение диссертациипо теме «Нефтехимия», Жучкова, Анна Яковлевна

выводы

1. Синтезированы новые водорастворимые производные |3-циклодек-стринов, функционализированные олигоглицидильными, олигоэтиленоксидными, пропио-, бензил- и бензоилнитрильными группами. Впервые получены комплексы палладия с р-циклодекстринами, модифицированными нитрилсодержащими группами.

1 13

Строение металлокомплексов доказано методами ЯМР Ни С, ИК-Фурье спектроскопии, РФЭС и масс-спектрометрии (МАЬБ1 ТОР и Е81-М8).

2. Синтезированные палладиевые макрокомплексы проявляют высокую активность в Вакер-окислении непредельных соединений в двухфазных системах и могут быть использованы многократно без значительной потери активности. Реакция протекает хемиоселективно, выходы соответствующих метилкетонов в оптимальных условиях близки к количественным.

3. Установлено, что использование в качестве компонентов каталитических систем циклодекстринов, модифицированных олигоглицидильными группами, приводит к снижению каталитической активности, а циклодекстринов, модифицированных олигоэтиленоксидными группами к ее увеличению по сравнению с немодифицированным циклодекстрином. Показано, что для синтезированных комплексов палладия, благодаря кооперативному связыванию субстрата ионом палладия и полостью циклодекстрина, каталитическая активность металлокомплексов в Вакер-окислении непредельных соединений существенно увеличивается по сравнению с системами на основе Р-циклодекстринов, не содержащих ком-плексообразующих групп.

4. Показано, что скорость реакции окисления алкенов-1 в присутствии синтезированных палладиевых комплексов определяется природой модифицирующей группы в молекуле рецептора. Она максимальна для гексена-1 при использовании комплекса палладия с циклодекстринами, модифицированными бензилнитриль-ной группой; для гептена-1 - комплекса палладия с циклодекстрином модифицированным бензоилнитрильной группой; для октена -1 - комплекса палладия, с циклодекстрином модифицированным пропионитрильной группой; для нонена-1 и децена-1 - комплекса палладия с 2,6-диметилциклодекстрином, модифицированным пропионитрильной группой.

5. Исследовано Вакер-окисление стиролов в присутствии водорастворимых (3-циклодекстринов. Показано, что в этом случае основными продуктами реакции являются метилкетон и соответствующий альдегид. Суммарный выход продуктов и селективность реакции по альдегиду зависят от строения циклодекстрина и размера субстрата. При использовании палладиевых комплексов с нитрилсодержа-щими циклодекстринами наблюдался рост скорости реакции и увеличение селективности по альдегиду.

6. Обнаружено изменение субстратной селективности при окислении замещенных стиролов. В случае использования немодифицированного циклодекстрина, максимальной оказалась скорость окисления стирола, а в случае этоксилиро-ванного циклодекстрина - п-трет-бутилстирола.

7. Методами ВЭЖХ, ЯМР и УФ-спекторскопии определены константы образования комплексов «гость-хозяин»с линейными алкенами-1 и замещенными стиро-лами. Показано, что скорость реакции Вакер-окисления зависит от стабильности комплексов включения макроцикла с субстратами.