

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ НА ХИМИЧЕСКИЙ И ОПТИЧЕСКИЙ ВЫХОДЫ ТРИ- И ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Н.Д.САДЫХОВА¹, З.И.ИСМАИЛОВ¹, Э.Ш.ГУСЕЙНОВА¹, А.Г.ГАСАНОВ²,
Э.Г.МАМЕДОВ², Н.С.ГУСЕЙНОВ², И.Г.АЮБОВ², Р.А.РУСТАМОВ²¹Бакинский Государственный Университет²Институт Нефтехимических процессов НАНА, г.Баку

Изучено влияние различных параметров реакции на стерео- и энантиоселективность реакций окисления ангидридов и эфиров циклических карбоновых кислот. Показано, что наибольшее влияние оказывает температура и концентрация окислителя.

Известно, что ди- и поликарбоновые кислоты, а также их производные находят широкое применение в различных областях народного хозяйства. В связи с этим синтез поликарбоновых кислот и их производных представляет огромный практический интерес.

Одним из методов синтеза этих соединений является окисление циклоолефинов и их производных различными окислителями. Литературные сообщения свидетельствуют о непрерывном росте публикаций, описывающих окисление моно- и бициклоолефинов и их производных в последние годы.

Так, в работе (1) осуществлен синтез адипиновой кислоты из циклогексена с использованием фосфатовольфрамата аммония в качестве катализатора. В работе (2) изучена кинетика и найдены основные маршруты жидкофазного окисления циклогексена воздухом в присутствии μ_3 -оксатриметаллгексапивалатов кобальта, хрома, железа и никеля.

Синтез, реакционная способность и кристаллические структуры новых молибден(6+)-овых катализаторов окисления циклогексена общей формулы $MoO_2X_2L_2$, где $X=F, Cl, Br, L=OPMePh_2, OPh_3$ рассмотрены в работе (3).

В работе (4) изучено окисление циклогексена в условиях окружающей среды в присутствии двойных комплексов $Co/Cu, Co/Mo$ и Cu/Fe с шиффовыми основаниями, синтезированными в реакции салицилальдегида с аминокислотами при 40-70°C. Выходы продуктов реакции не зависят от вида каталитических систем.

Окисление циклогексена молекулярным кислородом в присутствии катализаторов хозяин(цеолит-У)/(гость(никель(2+)комплексов $R_2(12)1,3$ -диен- N_2O_2 и $R_2(13)1,4$ -диен- N_2O_2 , где $R=H, Me, Ph$) исследовано в работе (5).

Селективное жидкофазное окисление циклопентена на титаносиликате типа MWW рассмотрено в работе (6). В работе (7) изучено влияние состава растворителя на кинетику окисления циклооктена пероксидом водорода, катализируемого железом(3+)тетраakis (пентафторфенил)порфирин хлоридом $(F_{20}TPP)FeCl$.

В работе (8) изучено окисление циклооктена с использованием соединений Mo(6+) и системы мочевины-пероксид водорода в ионной жидкости - 1-бутил-3-метилимидазолийгексафторфосфата.

В нашей предыдущей работе (9) был осуществлен синтез стерео- и энантиомерных три- и тетракарбоновых кислот на основе каталитического окисления ангидридов циклогексен- и бицикло(2.2.1.)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты азотной кислотой. В качестве катализатора был использован ванадат аммония.

В настоящей статье изучено влияние различных параметров реакции (температуры, концентрации окислителя, мольного соотношения ангидрид / окислитель) на химический выход продуктов реакции.

На рис.1. показана зависимость выхода 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты от температуры процесса.

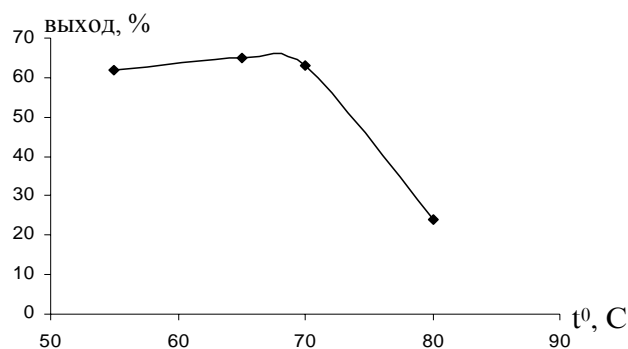


Рис.1. Влияние температуры реакции на химический выход 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты

Как видно из рис.1., наиболее оптимальной температурой процесса является 60-65*С. При уменьшении температуры и при температурах выше 70*С выход тетракарбоновой кислоты уменьшается.

В таблице 1 показано влияние концентрации азотной кислоты и мольного соотношения ангидрид/азотная кислота на выход 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты.

Таблица 1

Влияние концентрации окислителя и мольного соотношения ангидрид/окислитель на выход 1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты

Концентрация, %, HNO ₃	Соотношение ангидрид:HNO ₃	Выход, %	Соотношение ангидрид:HNO ₃	Выход, %	Соотношение ангидрид:HNO ₃	Выход, %
60	1:5	40,5	1:10	43,9	1:15	43,4
65	1:5	63,1	1:10	64,7	1:15	64,3
70	1:5	44,7	1:10	63,5	1:15	62,8

На рис.2 представлена графическая зависимость выхода 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты от концентрации азотной кислоты.

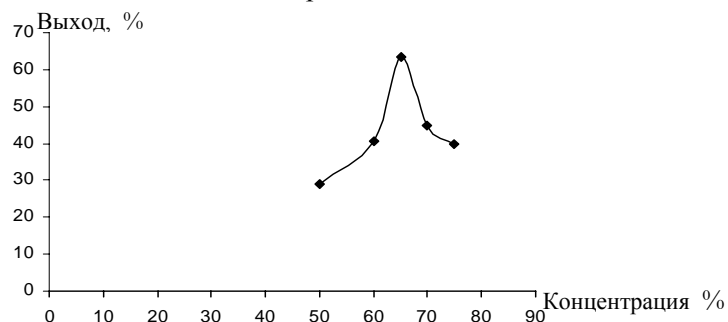
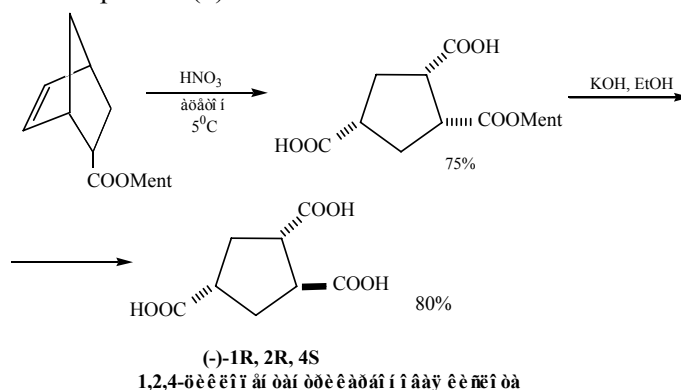


Рис.2. Влияние концентрации окислителя на химический выход 1,2,3,4 бутантетракарбоновой кислоты

Из рис.2. следует, что наиболее оптимальной концентрацией азотной кислоты является 65% и соотношение ангидрид/кислота составляет 1/10.

Синтез оптически активной 1,2,4-циклопентантрикарбоновой кислоты осуществлен нами в работе (9) по схеме:



Показано, что с увеличением температуры энантиоселективность 1,2,4-циклопентантрикарбоновой кислоты уменьшается, тогда как при низких температурах е.е. увеличивается..

На рис.3 показан ИК-спектр 1,2,3,4-циклопентантетракарбоновой кислоты.

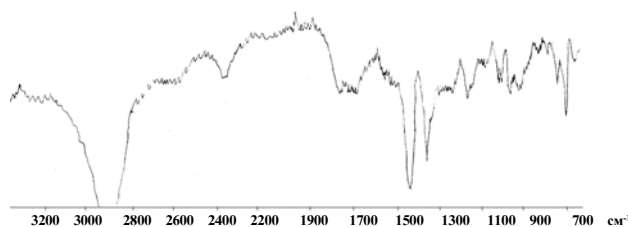


Рис.3. ИК-спектр 1,2,3,4-циклопентантетракарбоновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры синтезированных соединений сняты на спектрофотометре UR-20 в тонкой пленке. Спектры ЯМР записаны на радиоспектрометре марки «Jeol» (80 МГц)

Синтезированные соединения получены по методике (9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Chunhang L., Yadang Z., Keke S./Petrochem, Technol., 2006, 35, N10, p. 932-936.
2. Чихичин Д.Г., Кацербуа В.А., Гэрбэлеу И.С. / Теор. и экспер.химия, 2007, 43, N 2, с. 85-90.
3. Wang G., Qang C., Luck R. / Inorg.chim.acta, 2004, 357, N 11, p.3223-3229.
4. Xiaodong L., Shen G., Dongxu S. /Norm.Univ. Natur. Sci., 2006, 42, N 2, p 80-84.
5. Salavati-Niasari M., Shafai-Arani S., Ganjabi M. / Transit. Metal. Chem., 2006, 31, N 7, p. 964-969.
6. Rong W., Nuntasri D., Zueming C. /Catal.Today, 2006, 117, N 1-3, p 199-205.
7. Stephenson N., Bill A. / Inorg. Chem., 2006, 45, N 6, p. 2758-2766.
8. Herbert M., Galindo A., Montilla F. / Tetrahedron, 2006, 47, N 3, p. 10879-10887.
9. Гасанов А.Г., Исмаилов З.И., Мамедов Э.Г. / Elmi əsərlər: fundamental elmlər. 2008, N1, s. 36-38.

ÜÇ- VƏ DÖRDƏSASLI KARBON TURŞULARIN KİMYƏVİ VƏ OPTİKİ ÇIXİMİNİ REAKSIYA PARAMETRLƏRİN TƏSİRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

N.D.SADIXOVA, Z.İ.İSMAYILOV, E.Ş.HÜSEYNOVA, A.H.HƏSƏNOV,
E.H.MƏMMƏDOV, N.S.HÜSEYNOV, İ.H.ƏYYUBOV, R.Ə.RÜSTƏMOV

XÜLASƏ

Tsiklik karbon turşuların anhidridlərinin və efirlərinin oksidləşdirilməsinin stereo- və enantioselektivliyinə müxtəlif parametrlərin təsiri öyrənilmişdir. Qeyd olunmuşdur ki, temperatur və oksidləşdiricinin konsentrasiyası mühüm təsir göstərir.

THE STUDY OF THE INFLUENCE OF REACTION PARAMETERS ON CHEMICAL AND OPTICAL YIELDS OF THREE- AND TETRACARBOXYLIC ACIDS

N.D.SADIKHOVA, Z.I.ISMAILOV, E.S.GUSEYNOVA, A.G.GASANOV,
E.G.MAMEDOV, N.S.GUSEYNOV, I.G.AYUBOV, R.A.RUSTAMOV

SUMMARY

The influence of different parameters of oxidation of cyclic carboxylic acids anhydrides and esters on stereo- and enantioselectivity of the reaction have been studied. It is shown, that the main parameters are temperature and concentration of nitric acid.