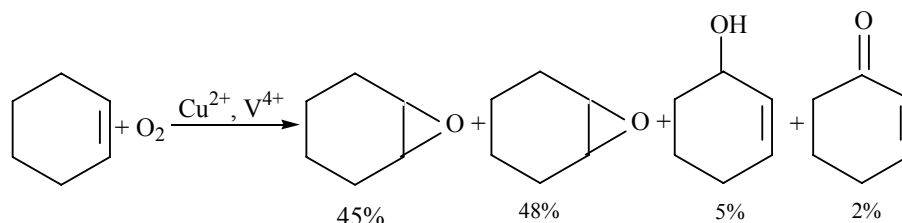


## КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ДИ- И ПОЛИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

З.И.ИСМАИЛОВ<sup>1</sup>, Н.Д.САДЫХОВА<sup>1</sup>, А.Г.ГАСАНОВ<sup>2</sup>, И.Г.АЮБОВ<sup>2</sup>,  
М.М.ГУРБАНОВА<sup>2</sup>, Р.А.РУСТАМОВ<sup>2</sup>, Э.Ш.ГУСЕЙНОВА<sup>2</sup><sup>1</sup>Бакинский Государственный Университет<sup>2</sup>Институт Нефтехимических процессов НАНА

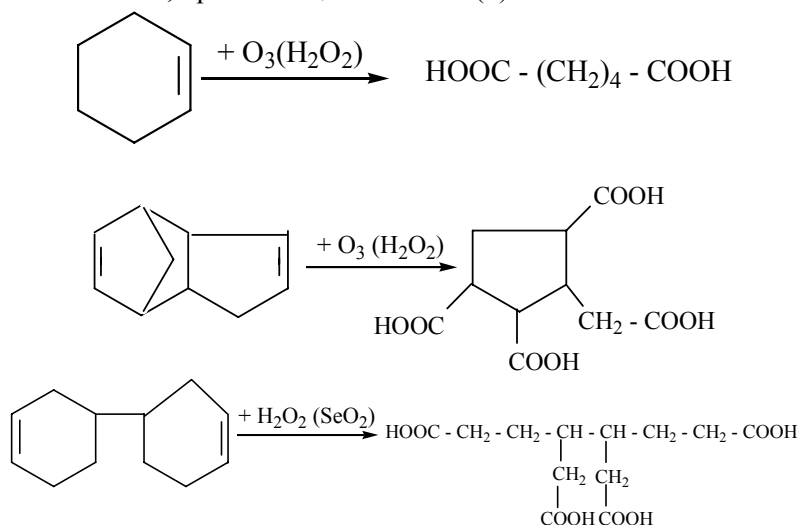
Представлен широкий литературный обзор результатов научных исследований по применению катализаторов для селективного окисления циклоолефиновых углеводородов и их производных в ди- и поликарбонные кислоты, а также представлены результаты собственных исследований.

Известно, что окисление циклоолефиновых углеводородов может протекать с сохранением или с расщеплением цикла. В первом случае получаются циклические гидропероксиды, спирты, эпоксиды, карбоновые кислоты и другие кислородсодержащие соединения, во втором случае - циклические бифункциональные соединения. Наибольший интерес вызывает жидкофазное окисление циклоолефиновых углеводородов с помощью различных окислителей с использованием катализаторов или без них. Обычно при таком окислении образуется смесь продуктов, причем их соотношение зависит от типа катализатора. Так, при жидкофазном окислении циклогексена кислородом воздуха при 60°C в присутствии солей и комплексов меди или ванадия образуется смесь, содержащая эпоксид, эпокиспирт, ненасыщенный спирт и ненасыщенный кетон (1).



Направление окисления циклоолефинов, а следовательно, и образование тех или иных продуктов можно регулировать, используя различные катализаторы на основе соединений различных переходных металлов. Использование новых катализаторов позволяет осуществлять селективное окисление циклоолефинов и их производных в ди- и поликарбонные кислоты. Последние находят широкое применение в различных областях промышленности. Их ангидриды нашли применение в качестве отвердителей полимерных смол. В связи с этим синтез поликарбонных кислот представляет большой интерес.

Одним из способов получения ди- и поликарбоновых кислот является термокаталитическое озонирование моно- и бициклоолефинов в присутствии катионообменной смолы, протекающее по схеме (2).



В настоящей статье представлен обзор работ, посвященных использованию различных катализаторов селективного окисления циклоолефиновых производных в ди- и поликарбоновые кислоты, осуществленных в последние годы. Так, в работе (3) изучено окисление циклогексена посредством  $H_2O_2$  или системой  $H_2O_2$ -мочевина в присутствии аморфного силиката титана TS-1 с достижением высокой конверсии циклоолефина.

Механизм превращения циклогексена в адипиновую кислоту с помощью  $H_2O_2$  в присутствии катализатора TPO-5 исследован в работе (4). Предложен прямой метод превращения циклогексена в адипиновую кислоту с помощью  $H_2O_2$  в присутствии титан-замещенных алюмофосфатных молекулярных сит без органического растворителя. Показано, что реакция протекает через образование 1,2-циклогександиола и ее селективность определяется стереохимией интермедиата.

В работе (5) изучены жидкофазные реакции молекулярного кислорода с циклогексеном и пиненом в присутствии катализаторов на основе платины, гетерополиосоединений, а также комбинации этих компонентов. Установлено, что действие катализаторов заключается в регулировании интенсивности радикальных процессов.

Окисление циклогексена в присутствии различных изополиоксометаллатов при давлении кислорода 1 атм. в 1,2-дихлорэтане с добавками ацетонитрила при 323K изучено в работе (6). Показано, что реакция протекает через образование циклогексенилгидропероксида и наиболее селективными катализаторами являются изополиоксамолибдаты. В их присутствии степень конверсии циклогексена составляет 37% (время 24ч.).

В работе (7) изучено эпексидирование цис-циклооктена трет-бутилгидропероксидом в присутствии Nb-MCM-41 и Ti-MCM-41 при соотношении субстрат:кат. = 1000 :1 и количественной селективности. Предложен эффективный катали-

затор селективного окисления циклопентена в глутаровый альдегид состава Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-МСМ-41, приготовленный из комплекса ниобия с щавелевой кислотой в работе (8). Показана высокая конверсия циклопентена с выходом альдегида 50%.

В работе (9) рассмотрено окисление циклогексена на катализаторах Ti/SiO<sub>2</sub>, полученных химической прививкой хлорида титана (4) на деборированном кремнексерогеле. Каталитическое окисление циклогексена в адипиновую кислоту в присутствии гетерополикислотных катализаторов исследовано в работе (10).

В работе (11) осуществлено окисление циклогексена пероксидом водорода с применением смешанных оксидов циркония и кремния и изучено регулирование поверхностной гидрофильности и ее влияние на активность катализатора и эффективность пероксида водорода.

Окисление циклогексена и пинена смесью кислород-водород в каталитических системах, содержащих Pt или Pd и гетерополисоединение (ГПС) изучено в работе (12). Наибольший выход продуктов реакции окисления получен в присутствии Pt –катализатора в сочетании с ГПС PW11 или PW11Fe. Предложен механизм реакции и проанализирована связь между составом ГПС и природой интермедиата, участвующих в окислении.

В работе (13) изучено окисление циклогексена *t*-бутилгидропероксидом и перекисью водорода в присутствии нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> комплексов марганца (2) с рядом лигандов (ацетилацелонато, N,N-этиленбис(салицилидениминато), этилендиамин, 2,2-бипиридин). Показано, что комплексы Mn (2) с азотсодержащими лигандами существенно более активны комплексов с кислородсодержащими лигандами.

Окисление циклогексена при комнатной температуре, катализируемое комплексами никеля, капсулированных в силикагеле золь-гельным методом при pH 2-5 показано в работе (14). Лучшие результаты (выход – 98 %) достигнуты при следующих условиях приготовления катализатора: pH 3, n (H<sub>2</sub>O) / n (Si) = 6, температура осушки 80°C.

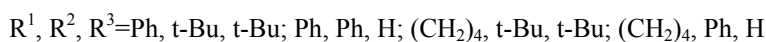
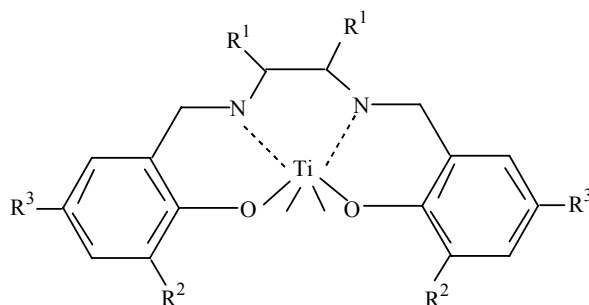
В работе Х.Алимарданова и сотр. (15) изучены некоторые особенности жидкофазного окисления норборнена и его метилпроизводных пероксидом мочевины в присутствии галогенидов и оксигалогенидов Mo, W, Cr. Установлено, что Mo- и W-содержащие катализаторы активны в реакции эпоксирирования норборнена, а Cr-содержащие образцы проводят окисление преимущественно в направлении образования кетонов.

Катализируемое железопорфириновым комплексом окисление циклогексена и пропана молекулярным кислородом рассмотрено в работе (16). В работах (17,18) изучено селективное окисление циклопентадиена в малеиновый ангидрид и фталевый ангидрид на катализаторах V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag/ TiO<sub>2</sub> (V:Ag = 1:0,003).

Жидкофазное окисление циклогексена посредством кислорода протекает в присутствии моноядерного хелата - N,N-пропиленбис(2-метил-1-бензоилглиоксаль-цеолит-1-фенилгидразониниминато) меди (2), цеолит-скрепленного комплекса и моноядерного производного, полученного конденсацией цеолитного комплекса с бензидином (19). В работе (20) изучена кинетика жидкофазного окисления циклооктена в периодическом реакторе при 343-373К.

Влияние состава растворителя на кинетику эпексидирования циклопентена пероксидом водорода, катализируемого железом (3)-тетраakis (пентафторфенил) порфирин хлоридом рассмотрено в работе (21). Селективное жидкофазное окисление циклопентена на титаносиликате типа MWW показано в работе (22).

В работе (23) осуществлено асимметрическое эпексидирование бензоциклопентена в присутствии хирального Ti-катализатора.



Изучено окисление циклогексена при 70°C в присутствии 12- и 13-членных диазодиоксооснований Шиффа в комплексах никеля (2), нанесенных на цеолит с наноразмерными порами (24). Показано, что синтезированная каталитическая система более эффективна, чем ранее используемые комплексы подобного типа.

В работе (25) исследовано 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.

Синтез адипиновой кислоты из циклогексена с использованием фосфотвольфрамата аммония в качестве катализатора осуществлен в работе (26). В работе (27) предложены новые молибден(6+)-овые катализаторы для окисления циклогексена трет-бутилгидропероксидом – гомогенные комплексы MoO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, где X=I, Cl, Br, L=OPPh<sub>3</sub>, OPPh<sub>2</sub>Me. Лучшие результаты (степень конверсии 83% и селективность 90 %) достигнуты при X=Cl и L=OPPh<sub>2</sub>Me.

Кинетика и основные маршруты жидкофазного окисления циклогексена воздухом в присутствии оксатриметаллгексапивалатов кобальта, хрома, железа и никеля изучены в работе (28). Обнаружено, что оптимальными условиями является температура 323-343K и катализатор состава M<sub>2</sub>MO (M= Co, Cr, Fe, Ni).

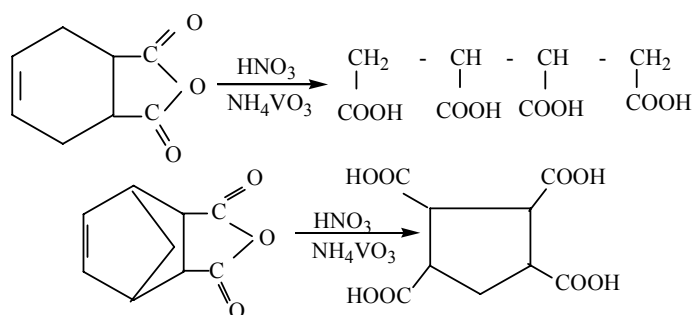
В работе (29) изучено эпексидирование циклогексена пероксидом водорода в присутствии содержащих ниобий кремнеоксидных материалов типа ксерогелей, аэрогелей MCM, синтезированных золь-гельным методом с использованием различных растворителей в качестве темплатов. Изучено окисление циклооктена системой мочевины-пероксид водорода в присутствии промышленно доступных соединений молибдена (6) в ионной жидкости - 1-бутил-3-метилимидазолийгексафторфосфата (30). Показано, что смесь катализатора с ионной жидкостью легко рециклизуется для проведения следующего каталитического цикла окисления циклоолефина.

Синтез новых сфероидов  $WO_3/TiO_2$  со структурой «ядро-оболочка» и их применение в каталитическом окислении циклопентена в глутаральдегид водным раствором пероксида описаны в работе (31).

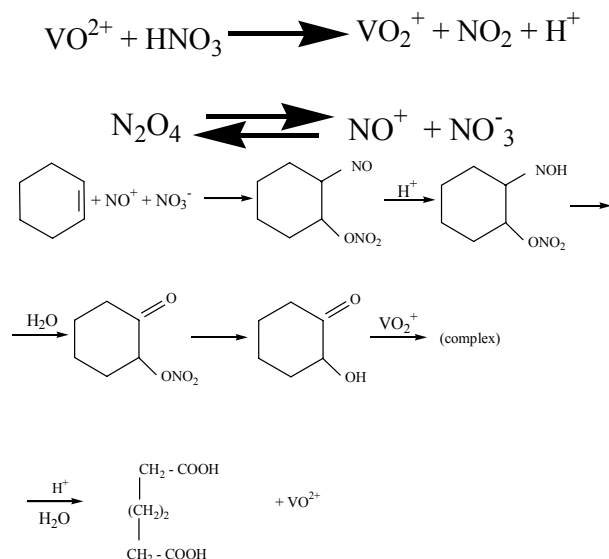
В работе (32) применен иммобилизованный на Si-MCM-48 хлорид кобальта в качестве селективного катализатора эпоксицирования циклогексена и норборнена со степенью конверсии 35-95 % и селективностью по конечному продукту 75-10 %.

Изучено селективное окисление циклогексена в присутствии  $H_2O_2$  в среде смеси ионная жидкость-ацетон в объемном отношении 2:5 и 2 мол.%  $V_2O_5$  (313K) с выходом 78,6 % (33).

В нашей работе (34) был осуществлен синтез 1,2,3,4-бутан- и циклопентантетракарбоновых кислот на основе селективного окисления ангидридов циклогексен- и норборнендикарбоновой кислот посредством азотной кислоты в присутствии каталитических количеств ванадата аммония по схеме:



Механизм окисления циклоолефиновых углеводородов азотной кислотой в присутствии ванадат-ионов был объяснен в работе (35) и протекает по следующей схеме:



Нами изучено влияние различных параметров реакции, в том числе мольного соотношения катализатор: ангидрид на химический выход тетракарбоновых кислот.

Таким образом, работы по поиску оптимального катализатора для селективного окисления циклоолефиновых углеводородов и их производных продолжают интенсивно развиваться.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фельдблюм В.Ш. / Синтез и применение циклических углеводов М.: Химия, 1982, 208 с.
2. Меньяло А.Т., Покровская И.Е., Яковлева А.К. / Нефтехимия, 1975, № 7, с. 35-41.
3. Welch A., Shiju N., Watts D. / Catal.Lett., 2005, 105, N 3-4. p.179-182.
4. Lee S., Raja R., Harris K. / Angew. Chem. Int.Ed., 2003, 42, №13, p.1520-1526.
5. Кузнецова Н.И., Кириллова Н.В., Детушева А.Г. / Кинетика и катализ. 2005,46, №2, с.219-224.
6. Kazuhisa M., Liu J., Megumu I. / Chem. Lett., 2004, 33, №2, p.200-203.
7. Gallo M., Paullino I., Schichordt U. / Appl.Catal.A., 2004, 266, №2, p. 223-226.
8. Jian-Hun X., Wei-Lin D., Yong X./ Acta chim.sin., 2004, 62, №16, p.1467-1471.
9. Wang S.,Yong Q., Meijun L. / J.Mol.Catal.A., 2001, 172, №1-2, p.219-221.
10. Zhang J.,Hang G./ J.Petrochem.Univ., 2003, 16, N 2, p.25-27.
11. Morandin M., Govandin R., Pinna F./ J.Catal, 2002, 212, №2, p. 193-197.
12. Кузнецова Н.И., Кузнецова Л.И., Покровский Л.М. / Изв. АН Сер. хим., 2003, № 7, с.1462-1464.
13. Salavati-Niasari M.,Farzaneh F.,Ghandi M./ J.Mol.Catal.A., 2002, 186, N 1-2, p.101-104.
14. Yan Z., Ji-Quan Z., Feng C. / J.Appl.Chem., 2002, 20, N 5, с. 470-473.
15. Алимарданов Х.М, Аббасов М.Ф.,Велиева Ф.М. / Нефтехимия. 2004, 44, № 3, с.196-200.
16. Rodgers K., Arafa I., Goff H. / J.Chem.Soc. Chem.Comm., 1990, N. 19, p 1323-1327.
17. Gong W., Ning G., Xin L. / J.Org. Chem., 2005, 70, №14, p. 5768-5771.
18. Jun K.,Lee W., Hakze C / Appl. Catal., 1990, 63, №2, p.267-271.
19. Zakharov A., Zefirov N. / Mendeleev Commun., 2005, №3, p. 111-114.
20. Mahajan S., Sharma M., Sridar T./ Ind. And Eng. Chem. Res., 2005, 44, №5, p. 1390-1392.
21. Stephenson N., Bell A./ Inorg. Chem., 2006, 45, №6, p. 2758-2766.
22. Rong W., Nuntasri D., Zueming C. / Catal. Today, 2006, 117, №1-3, p. 199-205.
23. Sawada Y., Kazuhiro M, Kondo S. / Angew. Chem. Int.Ed., 2006, 45, №21, p.3478-3480.
24. Salavati-Niasari M., Shafai-Arani S.,Ganjali M. / Transit Metal.Chem., 2006, 31, №7, p. 964-969.
25. Xiaodong L., Shen G., Donghu S. / Norm. Univ. Natur. Sci, 2006, 42, №2, с 80-84.
26. Chunhang L., Yodong Z., Keke S. / Petrochem. Technol., 2006, 35, №10, p 932-936.
27. Wang G., Gang C.,Luck R. / Inorg. Chim. Acta, 2004, 357, №11, p 3223-3229.
28. Чихичин Д.Г., Кацеруба В.А., Гэрбэлэу И.С. / Топер. и экспер. Химия, 2007, 43, №2, с 85-90.
29. Somma F., Strukul G. / Catal.Lett., 2006, 107, №1-2, p.73-82.
30. Herbert M., Galindo A., Montilla F. / Tetrahedron, 2006, №47, p.10879-10887.
31. Yong X., Dai W., Changween G. / J. Catal., 2005, 234, №2, p. 438-450.
32. Nauroozi F., Farzaneh F, Khosrashedi M. / React. Kinet. And Catal.Lett., 2006, 89, №1, p. 139-147.
33. Liang T., Ningya Y., Rong T. / Chin. J.Catal., 2007, 26, №5, p 471-478.
34. Гасанов А.Г., Мамедов Э.Г., Алиева С.Т. / Elmi əsərlər: fundamntal elmlər, 2008, №1, s.100-102.
35. Frans J.,Herber J. / J.Amer.Chem.Soc., 1965. 30, №5, p.1488.

**TSİKLOOLEFİN LƏRİN VƏ ONLARIN TÖRƏMƏLƏRİNİN POLİKARBON  
TURŞULARINA SELEKTİV OKSİDLƏŞMƏSİNİN KATALİZATORLARI**

**Z.İ.İSMAYILOV, N.D.SADIXOVA, A.H.HƏSƏNOV, İ.Q.ƏYUBOV,  
M.M.QURBANOVA, R.A.RÜSTƏMOV, E.Ş.HÜSEYNOVA**

**XÜLASƏ**

Tsikloolefin karbohidrogenlərin və onların törəmələrinin selektiv oksidləşdirilməsində katalizatorların istifadəsi üzrə elmi tədqiqatların geniş ədəbiyyat icmalı göstərilmişdir.

**THE CATALYSTS OF SELEKTIVE OXIDATION OF CYCLOOLEFINS  
AND THEIRS DERIVATIVES TO POLYCARBOXYLIC ACIDS**

**Z.I.ISMAYILOV, N.D.SADIXOVA, A.H.HASANOV, I.Q.AYUBOV,  
M.M.QURBANOVA, R.A.RUSTAMOV, E.Ş.HUSEYNOVA**

**SUMMARY**

The results of scientific investigations about application of catalysts for selective oxidation of cycloolefins and theirs derivatives have been described.