

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

на правах рукописи

**СОВМЕЩЕННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ C₅-C₉ ЦИКЛООЛЕФИНОВ
В ЭПОКСИДЫ И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СПИРТЫ
КАТАЛИТИЧЕСКИМ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕМ С
ГИДРОПЕРОКСИДАМИ С УЧАСТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ Co,
Mo и W**

Специальность: 2314.01-Нефтехимия

Отрасль науки: Химия

СОИСКАТЕЛЬ : ГАРИБОВ НЕЙМАТ ИСМАИЛ оглы

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Баку - 2019

Работа выполнена в лаборатории «Алициклические соединения»
Института нефтехимических процессов им. Академика
Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Научные консультанты: д.х.н., член-коор. НАНА
Хафиз Муталлим оглы Алимарданов

д.х.н., доцент
Омар Абдурагим оглы Садыгов

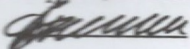
Официальные оппоненты: академик
Аждар Акбер оглы Меджидов


д.х.н., профессор
Муса Рза оглы Байрамов

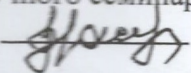
д.х.н, доцент
Манзар Назмаддин кызы
Амирасланова

д.х.н., доцент
Афайат Халил кызы Мамедова

Диссертационный совет ED 1.16 Высшей Аттестационной
Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики,
действующий при Институте Нефтехимических Процессов
Национальной Академии Наук.

Председатель диссертационного совета: д.х.н., академик.
 Вагиф Меджид оглы Фарзалиев

Ученый секретарь диссертационного совета: д.х.н., профессор,
 Минавер Джафар кызы Ибрагимова

Председатель научного семинара: д.х.н., доцент
 Физули Акбер оглы Насиров

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Кислородная функционализация предельных и непредельных углеводородов в настоящее время является приоритетным направлением в развитии нефтехимического и органического синтеза. Состав, структура, реакционная способность и области применения большинства из этих соединений изучены и нашли отражения в литературе. Однако, накопленные к концу прошлого столетия литературные материалы по индуцированному окислению циклоолефинов не дают достаточно полной информации для выявления общих закономерностей процессов получения большинства из этих кислородсодержащих соединений прогрессивными методами и отдельные сведения, выявленные в ходе исследований затрудняют использование данных материалов на практике.

Учитывая современные экологические требования, предъявляемые к химическим процессам и особенно в области нефтехимического и органического синтеза, и то, что вышеуказанные области обладают большим потенциалом реализационных возможностей, для их технологического оформления требуются новые подходы и инновационные решения.

Актуальность проблемы обусловлена изысканием методов низкотемпературного селективного окисления углеводородов с

использованием наиболее приемлимых экологичных окислителей, в частности, молекулярного кислорода, органических гидропероксидов, пероксида водорода и «*insitu*» образующихся металлпероксидных комплексов. Однако переход к низким температурам ограничивает выбор условий индуцирования активных электрофильных интермедиатов. В этой связи возникает необходимость в создании нетрадиционных способов инициирования - зарождение активных электрофильных частиц в системе катализатор – окислитель - олефин.

Окислительная кислородная функционализация C₅-C₉ циклоолефиновых непредельных углеводородов путем их окисления системами индуцирующими электрофильные интермедиаты, является перспективным методом, позволяющим придать определенные функциональные свойства исходным реагентам без изменения их углеродной структуры.

В связи с этим становится необходимым разработка высокоэффективных каталитических систем, учитывающих жесткие экологические требования к осуществлению данных процессов и изыскания новых, более энергосберегающих и селективных методов кислородной функционализации непредельных углеводородов.

Цели и задачи диссертационной работы. Целью работы являлись разработка научных основ двухстадийного процесса

получения кислородсодержащих соединений, в том числе, эпоксидов, непредельных спиртов, диолов и их производных путем селективного окисления C_5-C_9 непредельных углеводородов алициклического ряда, молекулярным кислородом в гидропероксиды и с последующим селективным превращением последних, с участием полифункциональных каталитических систем.

В связи с этим в диссертационной работе поставлены и решены следующие задачи:

-развитие общих закономерностей реакции окисления C_5-C_9 циклоолефинов кислородом воздуха до соответствующих гидропероксидов и использование последних для окисления непредельных углеводородов в режиме “in situ” превращения с участием гомогенных и гетерогенизированных катализаторов на основе соединений переходных металлов VI^b-VIII^b групп;

-развитие основных положений теории индуцирования при электрофильном эпоксидировании и дигидроксилировании C_5-C_9 циклоолефинов с участием активного кислорода в присутствии оксогалогенидов, комплексных соединений Mo, W и Co ;

-исследование основных закономерностей реакций окисления C_7-C_9 непредельных углеводородов бициклического ряда в условиях индуцирующих различные электрофильные интермедиаты для получения предельных и непредельных

эпоксидов, спиртов и кетонов, вицинальных диолов с участием различных гидропероксидов, кислорода воздуха и пероксида водорода;

-синтез гомогенных и гетерогенных высокодисперсных катализаторов на основе галогенидов, оксогалогенидов и других соединений переходных металлов Co, Mo, W, VI^b-VIII^b групп и их пероксокомплексов:

-исследование кинетических закономерностей, вероятного механизма реакции совмещенного окисления C₅-C₉ циклоолефинов с участием гидропероксидов этих углеводородов;

-изучение влияния различных факторов на реакцию образования и присоединения активных электрофильных интермедиатов к кратной связи субстратов в процессе получения эпоксидов, диолов, при окислении циклоолефинов гидропероксидом, пероксидом водорода и кислородом воздуха с участием высокодисперсных катализаторов.

Научная новизна.

Сформулировано и развито научное направление в химии избирательной окислительной функционализации циклических C₅-C₉ непредельных углеводородов кислородом воздуха заключающиеся в предварительном получении гидропероксидов заданной структуры и в совмещенном превращении их циклоолефинами с образованием кислородсодержащих соединений в условиях индуцирования электрофильных интер-

медиатов. Разработаны способы получения ряда новых гомогенных и гетерогенных высокодисперсных каталитических систем и пероксокомплексов на основе галогенидов, оксогалогенидов и других соединений переходных металлов VI^b-VIII^b групп.

Практическая значимость.

-предлагается новый двухстадийный метод совмещенного получения моно – и полициклических кислородсодержащих соединений, полученных каталитическим окислением циклоолефинов кислородом воздуха в гидропероксиды и диспропорционирования последних с циклоолефинами ;

-синтезированны новые высокоактивные полипероксомолибденовые и вольфрамовые каталитические системы, нанесенные на микроструктурированные углеродные материалы, для жидкофазного индуктивного окисления алициклических моно- и диеновых углеводородов, а также в других окислительных процессах. Эти каталитических системы позволяет проводить процессы окисления с участием пероксида водорода без использования агентов межфазного переноса, что упрощает выделение продуктов реакции и решения ряда технологических и экологических вопросов;

-разработан эффективный метод совместного получения циклических сопряженных диенов и кетонов дегидратацией в присутствии H-форм природных цеолитов Азербайджана,

оксидатов полученных жидкофазным окислением метилциклопентана и циклогексана

-разработаны методы селективного эпоксицирования полициклических моно и диолефинов мостиковой структуры с участием гидропероксида циклогексанила, пероксида водорода и его аддукта с карбамидом ;

-предложены принципиальные технологические схемы совмещенных процессов селективного получения гидропероксидов, эпоксидов, непредельных спиртов, кетонов и диолов, на основе C₆-C₉ непредельных алициклических углеводородов в том числе, мостиковой структуры;

Положения, выносимые на защиту:

Результаты исследований основных закономерностей и особенностей процесса селективного получения гидропероксидов путем окисления циклоолефинов кислородом воздуха с использованием каталитических систем из соединений кобальта и стабилизаторов щелочного типа, и диспропорционирования последних с циклоолефинами в «*in situ*» режиме в оксипродукты заданной структуры: эпоксиды, непредельные спирты и кетоны;

- результаты исследований каталитической активности систем, приготовленных на основе галогенидов, оксогалогенидов и пероксокомплексов Co²⁺, Mo⁵⁺, W⁶⁺ в реакциях жидкофазного эпоксицирования C₅-C₉ непредельных алициклических

углеводородов кислородом воздуха, органическими гидропероксидами и пероксидом водорода;

- реакционные способности C_5 - C_9 непредельных циклических углеводородов в реакциях электрофильного присоединения активного кислорода при участии индуцирующих их систем состоящих из высокодисперсных катализаторов на основе соединений Co, Mo, W кислорода воздуха и пероксида водорода;

- закономерности реакции низкотемпературного жидкофазного окисления C_5 - C_9 непредельных углеводородов кислородом воздуха и превращение полученных гидропероксидов совместно с циклоолефинами в «*in situ*» режиме в эпоксиды, спирты и кетоны с участием солей и комплексных соединений поливалентных металлов Co, Mo, W;

-экспериментально установлены и научно обоснованы закономерности гидроксирования би- и трициклических непредельных углеводородов учитывающие взаимодействие пероксидных и гидропер-оксидных комплексов переходных металлов VI^b - $VIII^b$ с C_5 - C_9 али- циклическими непредельными соединениями с последующим *цис*- или *транс*-вицинальным присоединением гидроксильных групп;

Степень достоверности и апробация результатов. Степень достоверности полученных результатов подтверждается с использованием современными

физико-химическими и аналитическими методами анализа: ИК-Фурье, ЭПР, ЯМР ^1H , ^{13}C , РФА, и ДСК. Основные результаты диссертации докладывались на VII-ой Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии посвященной 80-летию Института нефтехимических процессов НАНА (Баку, 2009); Азербайджано-Российский симпозиум международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» 28-30 сентября, 2010, Баку; VI Межд. симп. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», 2011, Минск; 15thInternationalCongressofCatalysis. Munich, Germani 2012; научно-практической конференции посвященной 100-летию академика С.Д. Мехтиева., Баку, 2014; “Science, Technology and Higher Egucation” MATERIALS OF THE VI INTERNATIO-NAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE, November 12th-13th, Westwood, Canada, 2014; European Congressof CatalysisEuropeCat-XII, Kazan, Russia, 2015; XInternational Conference “ MechanismsofCataly-ticreactions” Kaliningrad, Russia, 2016; Кластер конференция по органической химии /Оргхим/(Санкт-Петербург) -2016; XXX Международная научно-техническая конференция /Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии/ 2016, Уфа; Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных

конденцированных системах» посвященная 100-летию академика Б.К. Зейналова 29-30июнь, 2017 г. Баку

Публикаций. По теме диссертации опубликовано 60 научных трудов: 24 статьи, 32 тезиса. В том числе получены 2 авторских свидетельств СССР и 2 патента Азербайджана.

Личный вклад автора. Автор диссертации участвовал в постановке цели и задачи исследования, самостоятельно осуществлял приготовление и испытания катализаторов, принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации полученных данных, а также их представлении в формате докладов и научных публикаций. Подготовка к публикации полученных результатов провадилась совместно с соавторами, причем вклад соискателя были определяющим.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, и библиографии. Общий объем диссертации 304 страницы, включая 45 рисунков, 60 таблиц. Библиография включает 310 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе дан краткий обзор по современному состоянию проблемы, критически рассмотрены существующие работы, и приведены сведения о современных методах эпоксидирования, окисления и гидроксирования, о гомогенных и гетерогенных катализаторах, участвующих в этих реакциях, о закономерностях и механизмах реакций присоединения различных электрофильных реагентов к олефиновым углеводородам.

Во второй главе описывается исходное сырье, аппаратура, и методы синтеза и анализа исходных и целевых продуктов. В исследованиях окислительного превращения непредельных углеводородов были использованы следующие физико – химические и аналитические методы: ИК-Фурье, ЭПР, ЯМР ^1H , ^{13}C , РФА, ДСК-термогравиметрия, одометрия и перманганатометрия.

В третьей главе представлены и обсуждены экспериментальные данные по исследованию реакции жидкофазного каталитического окисления - и три циклических мостиковых соединений кислородом воздуха в присутствии соединений Co, Mo и W. Анализированы также результаты совместного получения эпоксидов, непредельных спиртов и кетонов двухстадийным методом:

- а) накоплением гидропероксида образующегося в реакции окисления циклоолефинов;

б) эпокси́дированием C_5 - C_9 циклоолефи́нов с участием синтези́рованных гидропероксидов в присутствии «*in situ*» образующе́гося пероксокомплекса молибдена.

Приведены результаты исследований кинетики отдельных реакций и рассмотрены возможные стадии присоединения электрофильных реагентов к алициклическим непредельным углеводородам и их превращения.

В четвертой главе обсуждены результаты эпокси́дирования C_5 - C_9 алициклических непредельных углеводородов в частности, циклогексена и его производных, а также би- и полициклических непредельных углеводородов пероксидом водорода или его аддуктом с карбамидом в присутствии молибденовой сини (спиртового раствора смеси оксобромидов молибдена). пероксидом водорода и его аддукта с карбамидом.

В пятой главе рассмотрены возможные направления превращения полученных эпоксидов, непредельных спиртов, кетонов, эпоксикетонов и практического их использования. Приведены принципиальные технологические схемы процессов окисления C_5 - C_9 углеводородов с получением эпоксидов, непредельных спиртов, кетонов, диолов и их материальные балансы.

В заключении и выводах приведены общие итоги и сформулированы основные достижения полученные в результате проведенных исследований.

1. Объекты и методы исследования

Главными объектами исследований в реакции жидкофазного каталитического окисления были выбраны: циклогексен (ЦГЕ), изомеры 1-,3-,4- метилциклогексена(МЦГ), 4-этинилциклогексен(ЭЦГ), тетрагидроинден (ТГИ), бицикло[2.2.1]гепт-2-ен(НБ), 5-этинилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен(ЭНБ), *эндо*-трицикло[5.2.2.0^{2.6}]-ундека-3,8-диен, трицикло[6.2.2.0^{2.7}]додека-3,9-диен, смесь 1- и 9-метил-*эндо*-трицикло[5.2.2.0^{2.6}]ундека-3,8-диен, 5-циклогексен-3'-илбицикло [2.2.1]-гепт-2-ен,5-(циклогексен-3-ил)бицикло-[2.2.2]окт-2-ен,*экзо*-5-фенилбицикло[2.2.1] гепт-2-ен, тетрацикло [6.2.1.-1^{3.6}.0^{2.7}] додец-4-ен, *экзо*-трицикло[5.2.1.0^{2.6}]дец-3(8)-ен, бицикло[4.3.0]нона-3,7-диен.

В качестве окислителя использовали кислород воздуха, водные и диоксановые растворы H₂O₂, а также аддукт его с карбамидом. Структуры исходных соединений, а также продуктов их окисления установлены спектральными методами. Реакции проводились в статической и проточной установках. Текущие концентрации перекисных и эпоксдных соединений определяли титрометрически, а продуктов реакций с помощью ГЖХ. Строение синтезированных соединений доказано современными спектральными, а чистота ГЖХ- методами анализа и встречным синтезом.

2. Совмещенная каталитическая активация кислорода в реакции жидкофазного окисления C₆-C₉ непредельных алициклических углеводородов в условиях диспропорционирования их с гидропероксидами

В реакции жидкофазного окисления алициклических непредельных углеводородов молекулярным кислородом в гидропероксиды и совмещенного диспропорционирования (превращения) последнего были проверены как известные, так и приготовленные образцы катализаторов.

Для подбора эффективных систем в качестве теста были выбрана реакция окисления циклогексена в соответствующий гидропероксид и превращение последнего совместно с непрореагировавшим субстратом в непредельный спирт и эпоксид.

Результаты исследований показали, что каталитические системы приготовленные нанесением соединений кобальта на оксид титана (IV) малоэффективны, так как активная масса в ходе реакции практически переходит в раствор и окисление субстрата происходит преимущественно с участием гомогенизированных соединений кобальта.

С целью выбора катализаторов совместного превращения синтезированных гидропероксидов и циклоолефинов в непредельные спирты и эпоксиды также была проведена сравнительная оценка каталитических свойств ряда систем, используемых в окислении непредельных соединений. Для сравнения полученных результатов были рассмотрены также расход гидропероксидов кумола и третбутила.

2.1 Жидкофазное окисление циклогексена кислородом воздуха в α -гидропероксид с участием бромида кобальта(II).

Высокотемпературная активация кислорода при окислении субстрата в оксипродукты протекает неселективно. Приемлемые результаты по селективному окислению получены при неполном восстановлении молекулярного кислорода в области низкотемпературной его активации.

Однако, при этих условиях некаталитическое автоокисление субстрата также протекает неселективно и приводит к смеси соответствующих оксипродуктов – эпоксидов, спиртов, кетонов и различных полифункциональных кислородсодержащих соединений. Высокая селективность по тем или иным кислородсодержащим соединениям достигается при окислении субстрата молекулярным кислородом в сопряженных или индуктивных реакциях с применением совосстановителей. Часто в качестве совосстановителя применяют соединения переходных металлов с низкой степенью окисления катионов, которые и участвуют в активации кислорода и переносе его к молекуле субстрата. В данном случае первичными продуктами индуктивного окисления субстрата являются соответствующие гидропероксиды. Для повышения селективности реакции в направленном превращении гидропероксида часто применяют

системы, содержащие одновременно и активатора кислорода и переносчика активированного кислорода из молекулы гидропероксида в молекулы субстрата. При этом образующиеся в значительном количестве полифункциональные соединения не учитываются, хотя их накопление сильно влияет на селективность окислительного превращения субстрата. Учитывая это, окисление циклоолефиновых углеводов осуществлялось путем:

а. получение соответствующих гидропероксидов селективной активацией кислорода с использованием каталитического комплекса (накопления гидропероксида по индуктивному механизму)

б. каталитического превращения синтезированных гидропероксидов в кислородсодержащие функциональные соединения с участием переносчика активированного кислорода (молибденовой или вольфрамовой сини, смеси оксобромидов молибдена или вольфрама), которые являются весьма эффективными для получения моно- или бифункциональных кислородсодержащих соединений.

с. Так как первичный продукт окисления- гидропероксид циклогексенила при хроматографическом анализе практически полностью превращается в циклогексен-3-ол и циклогексен-3-он, его содержание определяется только йодометрическим титрованием. Полученные результаты представлены в табл.1. Такие же результаты получены при использовании гетерогенизированного катализатора CoBr_2 -микроструктурированного углеродного материала (содержание катионов $\text{Co}^{n+}(2-3) \times 10^{-3}$ г-ат/г.

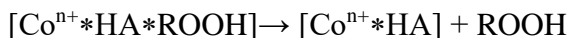
Выход гидропероксида можно регулировать как выбором лигандного окружения Co^{n+} , так и изменением методики приготовления комплексов. Образцы кобальтсодержащих углеродных материалов без предварительной обработки их раствором H_3PO_4 или $\text{C}_1\text{-C}_2$ карбоновых кислот не проявляют высокую активность (конверсия циклогексена 8-12%).

Таблица.1

Условия опытов и результаты жидкофазного окисления циклогексена кислородом воздуха в присутствии смеси CoBr_2 и Na_2HPO_4 (мольн. соотн. 3:1; кол-во ЦГЕ-2 моль)

Т-ра, °С	Продолжительность, час	Количество воздуха, л/час	Количество $\text{CoBr}_2 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ЦГЕ	Конверсия ЦГЕ, %	Состав жидкого катализата, масс%						Выход ГПЦЕ, % на прев. ЦГЕ
					Гидропероксид	Оксид	Непредельный спирт	Непредельный кетон	ЦГЕ возвратный	Высок. кил. остаток	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
40	6	20	2,74	36,4	37,9	2,0	3,4	1,4	55,3	-	83,0
50	6	20	2,74	44,1	40,0	1,2	3,7	4,1	51,0	-	81,6
55	6	20	2,74	50,5	39,0	1,4	9,5	8,8	41,3	-	63,1
60	6	20	2,74	57,4	28,8	3,8	17,0	13,7	33,7	3,0	43,0
65	6	20	2,74	62,1	24,2	5,1	18,9	13,9	30,2	7,7	30,1
80	6	20	2,74	70,6	12,7	4,7	23,4	20,0	30,6	8,6	17,0
50	4	20	2,74	38,3	38,5	2,3	3,0	2,1	54,1	-	78,4
50	8	20	2,74	46,0	42,4	2,3	4,2	2,4	45,9	2,8	74,3
50	10	20	2,74	50,2	39,0	3,0	6,2	3,0	44,1	4,7	59,9
50	8	30	2,74	47,0	45,9	2,0	4,2	2,8	45,1	-	78,7
50	8	40	2,74	51,7	41,7	3,1	5,4	3,5	44,8	1,5	59,3
50	8	30	1,37	45,0	36,4	1,2	3,7	3,5	55,2	-	55,3
50	8	30	3,42	52,2	46,2	3,9	5,0	4,8	38,1	2,0	75,7
50	8	30	0,68	32,4	31,3	1,2	3,5	3,0	61,0	-	74,1

Использование H_3PO_4 или $\text{C}_1\text{-C}_2$ карбоновых кислот в процессе приготовления кобальтсодержащего микроструктурированного углеродного материала способствует торможению распада первичного продукта окисления циклогексена – гидропероксида. Это объясняется конкуренцией применяемых кислот и образующегося гидропероксида при сольватации промежуточного активного комплекса или накопления поверхностного малоактивного трехкомпонентного интермедиата $[\text{Co}^{n+} \cdot \text{HA} \cdot \text{ROOH}]$, далее разлагающегося по следующей схеме:



При использовании двухкомпонентной нанесенной системы молибден-кобальтсодержащего углеродного материала в качестве катализатора, комплекс наряду с активированием молекулярного кислорода по вышеуказанной схеме, участвует также в стадии переноса электрофильного кислорода от гидропероксида к кратной связи олефина, характеризующейся более высокой нуклеофильностью, т.е. реакция преимущественно протекает по совместному радикально-ионному механизму. Окисление циклоолефинов протекает с высокой селективностью по сумме эпоксида и непредельного спирта.

2.2 Жидкофазное окисление изомеров метилциклогексена кислородом воздуха в α -гидропероксиды с участием бромида кобальта (II) + Na_2HPO_4 .

В отличие от циклогексена жидкофазное окисление изомеров метилциклогексена (МЦГЕ) кислородом воздуха протекает по более сложной схеме. Условия и скорость окисления их существенно зависят от положения кратной связи в молекуле МЦГЕ относительно метильной группы.

У 1-МЦГЕ отрыв атомов водорода активированным кислородом происходит в положениях 3, 6 и 7 (I, II и III).

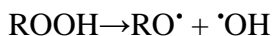
Отношение константы скорости образования этих радикалов выражается как I:II:III=1:0,3:0,1. Однако, изомеры 3 и 4-МЦГЕ несколько отличаются от 1-МЦГЕ возможностью аллильной атаки активного кислорода. Так как у 3-МЦГЕ в аллильном положении имеется третичный углеродный атом, то для отрыва менее прочного атома водорода в этом положении требуется сравнительно меньше энергии.

Это согласуется с известными представлениями о том, что третичная связь C-H окисляется легче чем вторичная, а вторичная - чем первичная, находящаяся у атома углерода в α -положении к двойной связи.

Окисление 3-МЦГЕ в гидропероксиды протекает более селективно при низкой температуре чем 1- и 4-МЦГЕ. Так, окисление 3-МЦГЕ в соответствующие гидропероксиды с

высокой избирательностью протекает в интервале 40-70⁰С. Дальнейшее повышение температуры приводит не только к моно- и бимолекулярному превращению первичного продукта окисления, но также к накоплению в системе полифункциональных и олигомерных соединений.

Известно, что термическое разложение гидропероксида МЦГЕ происходит начиная с температуры 80-90⁰С. Следовательно, мономолекулярное термическое разложение образующихся гидропероксидов:



в интервале температур 40-70⁰С практически не происходит, т.е. при этих условиях отсутствует вырожденное разветвление цепи. Применение в качестве сокатализатора Na₂HPO₄ способствует стабилизации образующихся гидропероксидов.

Таким образом, высокая селективность по гидропероксидам при жидкофазном окислении изомеров МЦГЕ кислородом воздуха в присутствии гомогенного CoBr₂*Na₂HPO₄ катализатора достигается в температурном интервале 40-60⁰С. При постоянном значении исходной концентрации (Co²⁺-2,74 x 10⁻⁴г.ион/моль.), продолжительности опытов 6 часов и мольном соотношении МЦГЕ:O₂= 1:1 выход гидропероксидов достигает 71,5-76,3% на превращенный циклоолефин, а конверсия изомеров МЦГЕ 30,3-48,0%.

При использовании гетерогенизированной системы CoBr₂-микро-структурированного углеродного материала обработанного H₃PO₄ и H₂O₂ окисление изомеров МЦГЕ также существенно зависит от температуры реакции. В интервале 40-60⁰С как и в случае гомогенного окисления циклогексена в течение 3-4 часов основным продуктом реакции являются изомеры гидропероксида МЦГЕ. В катализате содержатся также продукты их превращения эпоксиды, непредельные спирты и кетоны.

При восстановлении полученного оксида раствором Na₂SO₃ основным продуктом реакции становится смесь изомеров метилциклогексенола, количество, которого достигает 92-95%.

В случае окисления 3-МЦГЕ количество образующихся изомеров непредельного спирта превалирует над соответствующим эпоксидом. Однако, при окислении 1-МЦГЕ наблюдается обратная картина. Количество эпоксида в оксидате 1-МЦГЕ преобладает над содержанием непредельного спирта.

С целью исключения варианта возможного участия каталитической системы в вторичных превращениях образующихся гидропероксидов нами проведены исследования по окислению изомеров МЦГЕ в отсутствие каталитической системы. Опыты проводились в диапазоне температур 40-90⁰С в течение 1-5 часов. Инициатором служил соответствующий гидропероксид избранного изомера в количестве 0,5% мас на сырье. Накопление гидропероксидов (по данным йодометрического и ГЖХ-анализа) у всех изомеров практически начинается с 40⁰С. Однако скорость их накопления сильно отличаются друг от друга. В частности, скорость накопления изомеров гидропероксида 3-МЦГЕ при температуре 40⁰С в течении 4 часов в два раза превышает скорость накопления гидропероксида 4- и 1-МЦГЕ. В этих условиях сумма метилциклогексенолов и гидропероксидов определенная ГЖХ-методом анализа, практически не отличается от количества гидропероксидов, установленных йодометрическим титрованием. При до-тижении количества гидропероксидов до 12-15% в оксидате 3-и 4-МЦГЕ не установлено наличие эпексисоединений. Только в случае окисления 1-МЦГЕ при 40⁰С в течении 5 часов при накоплении в оксидате гидропероксидов до 10-12% мас образуется незначительное количество эпоксида.

2.3 Жидкофазное окисление 4-этиленциклогекс-1-ена с участием бромида кобальта (II) в α -гидропероксид.

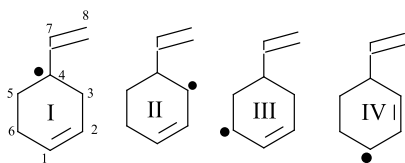
В отличие от ЦГЕ и его метилпроизводных, в молекуле 4-ЭЦГЕ и тетрагидроиндена (ТГИ) имеются две кратные связи. При этом в структуре ТГИ содержатся также два третичных атомов углерода. Жидкофазное окисление их в более жестких условиях учитывая полученные результаты для изомеров МЦГЕ

может протекать по многомаршрутной схеме с образованием очень сложной смеси оксипродуктов.

Основными продуктами реакции согласно йодометрическому методу анализа, а также ГЖХ и ИКС данным, являются изомеры гидропероксида, непредельного спирта и кетоны соответствующей структуры, а также монооксид 4-ЭЦГЕ. Согласно известной теории жидкофазного окисления непредельных углеводородов молекулярным кислородом первоначальная атака молекулы 4-ЭЦГЕ, а также продолжение цепи должно определяться прочностью связи С-Н.

О направлении реакции можно судить по соотношению изомеров гидропероксида и непредельного спирта. Так как данные по жидкофазному окислению 4-ЭЦГЕ отсутствуют, нами было проведено некаталитическое инициированное превращение этого углеводорода в условиях приведенных в табл.2. По завершении опыта оксидат обрабатывали 20%-ным водным раствором NaOH. Водный раствор отделяли от органического, подкисляли диоксидом углерода при 0°C и затем экстрагировали диэтиловым эфиром. После сушки и выпаривания эфира получали пероксидное масло.

ГЖХ-анализом восстановленного гидропероксидного масла установлено, что количество гидропероксидов, полученных из радикалов I, II, III и IV изменяется в следующем соотношении: 1: 0,75 : 7,5 : 0,7



Такое же соотношение изомеров гидропероксида 4-ЭЦГЕ получено при окислении циклоолефина в присутствии CoBr₂. Наблюдается лишь некоторое увеличение содержания 3-гидроперокси-4-винилциклогексена в смеси.

ГЖХ и ИКС-анализы оксидатов 4-ЭЦГЕ после восстановления гидро-пероксидов показывают, что они состоят, главным образом из непредельных спиртов, кетонов и 7-окса-4-этинилбицикло[4.1.0] циклогексана. В отличие от циклогексена

и изомеров МЦГЕ окисление 4-ЭЦГЕ молекулярным кислородом приводит к значительному накоплению в оксидате монооксида (табл.3).

Таблица .2

Результаты окисления 4-этиленциклогекс-1-ена (4-ЭЦГЕ) кислородом воздуха в присутствии модифицированных образцов МУМ. (V-воздуха-20л/час;)

Условия опыта		Конверсия, % 4-ЭЦГ	*Состав жидкого катализата, % мас						Селективность, %	
Т°, С	Продолжительность, час.		Гидропероксид	Эпоксид (Э)	Непр. спирт (С)	Непр. ед. кетон	Возвр. 4-ЭЦГ	неидент. соед.	По гидр. ро. пер. эр.	По сум. Э+ С
Катализатор $\text{CoBr}_2 + \text{MoBr}_3$ (кат. IV)										
60	6	31,2	25,5	5,8	4,9	-	63,8	-	68,0	32,0
70	6	35,0	27,6	6,1	6,5	-	59,8	-	66,1	33,9
80	6	44,5	21,6	11,2	8,0	3,0	49,9	6,3	41,5	41,7
90	6	51,0	21,2	12,4	9,1	4,4	44,3	8,6	36,3	41,6
70	8	41,4	24,4	8,6	7,5	1,9	53,1	4,5	50,4	37,6
70	10	44,7	22,5	9,5	8,8	2,0	49,3	7,9	43,5	39,8
Катализатор $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{C}$ (кат. V)										
70	6	34,0	14,8	5,7	12,1	-	61,5	5,9	13,9	74,3
90	6	53,0	19,0	3,7	16,5	7,7	42,1	11,6	5,1	65,3
Катализатор $\text{CoBr}_2 + \text{MoBr}_3/\text{C}$ (кат. VI)										
70	6	38,2	3,4	18,9	14,9	2,0	57,7	3,1	7,3	82,3
90	6	55,6	2,7	21,9	18,1	6,7	39,7	10,9	4,1	70,8

* соотношение гидропероксидов 1:2:6:0,7.

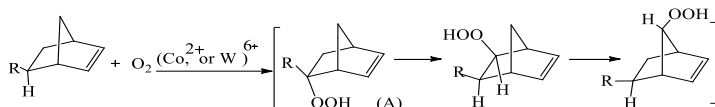
При использовании катализаторов (V) и (VI) количество образующегося 7-окса-4-этилен-бицикло[4.1.0]циклогексана практически соответствует сумме образующихся непредельных спиртов.

2.4 Жидкофазное окисление бициклических C₇-C₉ непредельных углеводородов и тетрагидроиндена молекулярным кислородом с участием $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ нанесенного на микроструктурированный углеродный материал

Известно, что у непредельных мостиковых углеводородов α-С_{трет.}-H-связь у основания мостика расположена в перпендикулярном положении относительно осей π-

электронных облаков двойной связи. Это приводит к включению третичных α -С_{трет.}-Н-связей молекулы норборнена в положение 1 и 4, к σ , π -сопряжению и уменьшению их химической активности.

Однако, наличие в положении 5 в молекулы 5-этенилбицикло-[2.2.1]ге-пт-2-ена (5-ЭБЦГ) электронодонорной винильной группы увеличивает вероятность снижения энергии связи С-Н и активации атомов водорода в положениях 5, 6 и 7 цикла. При окислении их кислородом воздуха по многоцентренному механизму накопление гидропероксидов протекает по схеме:



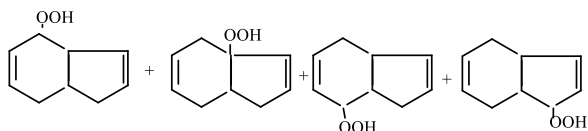
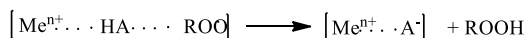
где R= H, -CH=CH₂

Далее последние подвергаются моно- или бимолекулярному превращению с образованием эпоксида и смеси изомеров непредельных спиртов и кетонов.

При более высокой температуре образуется очень сложная смесь, вероятно сопровождающаяся расщеплением *эндо*-метиленовой группы.

В отличие от 5-этенилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена в молекуле тетрагидроиндена (ТГИ) один из атомов водорода вторичной –СН₂-группы, находящиеся в α -положении к двойной связи как в шести, так и в пятичленном фрагменте молекулы расположен аксиально к плоскости этой связи. Такое расположение атомов водорода способствует взаимодействию их кислородом воздуха и окислению этого углеводорода при более мягких условиях. Кроме того в структуре ТГИ, водородный атом у третичной С₆-Н связи в положении 6 в отличие от такового в структуре 5-ЭБЦГ характеризуется высокой подвижностью. Отсутствие структурной жесткости у молекулы ТГИ, возможно, способствует благоприятному конформационному расположению их в переходном состоянии при окислении кислородом воздуха. Выход и селективность первичных продуктов окисления ТГИ кислородом воздуха α -гидропероксидов и

направление замещения водородных атомов, очевидно, зависит от перераспределения электронной плотности переходного комплекса:



По-видимому, эта реакция с участием π - или σ, π -сопряженных диенов в отличие от α -олефиновых углеводородов, в большинстве случаев протекает не через стадию аллильного окисления субстрата, а за счет других более подвижных атомов водорода с образованием соответствующей смеси гидропероксидов, в качестве первичных продуктов окисления.

Щелочное восстановление вышеуказанных оксидатов приводит к образованию смеси различных эпоксидов, непредельных спиртов и кетонов.

Направление и выход продуктов реакции окисления 5-ЭБЦГ и ТГИ кислородом воздуха зависит от природы применяемых катализаторов.

В присутствии образца V и VI используемый углеродный носитель находится в более дисперсном состоянии по сравнению с другими образцами и выход гидропероксида высокий. Дисперсность образцов катализаторов на основе углеродных материалов АГ-2 и АГ-3 сравнительно невысокая и выхода гидропероксидов низкие. Таким образом, участие нанесенных катионов кобальта и вольфрама в окислении углеводородов связано также с особенностями пористой структуры углеродного материала.

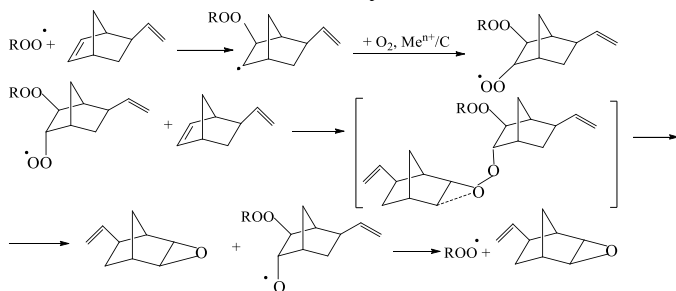
Предполагается, что как и в случае гетерополикислоты состава $H_3PW_{12}O_{40}$, при взаимодействии нанесенного на углеродный материал $WOBr_4 \times 2HBr$ с H_3PO_4 и обработки избытком H_2O_2 образуются малоактивный аквакомплекс и активный пероксокомплекс вольфрама, который и участвует в переносе активированного соединением кобальта кислорода из

состава образующегося гидропероксида 5-ЭБЦГ и ТГИ (или бициклогептенилпероксорадикала) к двойной связи субстрата.

Катионы переходных металлов катализируют разложение гидропероксидов, тем самым ускоряют процесс окисления 5-винилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена и бицикло[4.3.0]нона-3,7-диена. Влияние этих катионов на выход и состав оксипродуктов зависит как от природы металла, так и от условий проведения реакции. Так, при окислении 5-ЭБЦГ в присутствии образцов катализатора (V и VI) соотношение эпоксида(6-этенил-эндо-3-оксатрицикло [3.2.-1.0²⁻⁴] октана и изомеров непредельного спирта (5-этенилбицикло-[2.2.1] гептен-2-ола примерно равно. В случае же окисления ТГИ наблюдается в основном, образование смеси эпоксидов и непредельных спиртов с преобладанием первых.

Превращения гидропероксидов в интервале 40-60⁰С происходит с большим индукционным периодом, что способствует накоплению его в оксидате. При повышении температуры от 60⁰С до 90⁰С скорость моно- и бимолекулярного превращения гидропероксида увеличивается, что способствует уменьшению продолжительности опыта (до 4 часов). При этих условиях превращения гидропероксида протекает неизбирательно. Наряду с эпоксидами, непредельными спиртами и кетонами накапливается значительное количество неидентифицированных кислородсодержащих олигомерных соединений.

Возможность образования эпоксида из 5-этенил-бицикло-[2.2.1]гепт-2-ена описывается следующей схемой:



В молекуле 5-ЭБЦГ напряжение обусловлено за счет деформации валентных углов, которое обеспечивает большую реакционную способность двойной связи бицикло[2.2.1]гепт-2-енового фрагмента, в результате чего реакция присоединения по кратной связи цикла протекает значительно легче, чем по винильной группе. Однако скорости эпоксицирования как 5-ЭБЦГ, так и незамещенного БЦГ близки. Это еще раз свидетельствует о том, что из обоих углеводородов образуется только моноэпоксид.

2.5 Жидкофазное окисление 4-этиленциклогекс-1-ена кислородом воздуха в присутствии каталитической системы $(C_2H_5O)_2MoOBr_n \cdot 2HBr + CoBr_2$ и $(C_2H_5O)_2WOBr_n \cdot 2HBr + CoBr_2$ ($n=1,2$)

Для окисления 4-ЭЦГЕ и доэпоксицирования его в одну стадию нами было проведено исследование по жидкофазному превращению этого углеводорода кислородом воздуха в присутствии, как гомогенных, так и нанесенных на углеродный материал образцов двухкомпонентных каталитических систем $[(C_2H_5O)_2MoOBr_n \cdot 2HBr + CoBr_2]$ и $[(C_2H_5O)_2WOBr_n \cdot 2HBr + CoBr_2]$.

Результаты проведенных исследований представлены в таблице 3. Как видно из приведенных данных состав оксидата существенно зависит от температуры реакции и соотношения компонентов каталитической системы.

Предварительные исследования показали, что для повышения скорости переноса активированными катионами Co^{n+} кислорода к молекуле субстрата одним из важных условий является регулирование значения pH среды. Использование небольшого количества C_1 - C_2 карбоновых кислот способствует ускорению реакции окисления и уменьшению периода индукции (рис1.).

При использовании в качестве окислителя водного раствора H_2O_2 количество кислоты регулируется изменением pH среды. В случае же использования молекулярного кислорода для окисления углеводородов кислотность среды можно варьировать изме-

с, моль/л

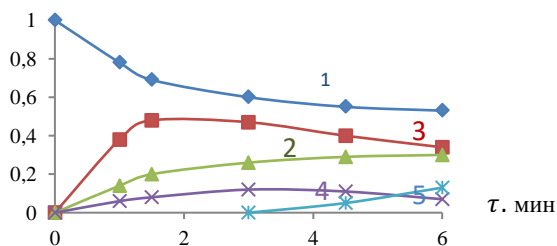


Рис.1. Зависимость конверсии 4-ЭЦГ и селективности накопления продуктов окисления от концентрации уксусной кислоты. Катализатор: $\text{CoBr}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{MoOBr}_n \cdot 2\text{HBr}$; 1. конверсия 4-ЭЦГ; 2. выход 4-этил-7-окса-бицикло[4.1.0]циклопентана; 3. этилциклогексенолы, 4. этилциклогексеноны, 5. 4-этилциклогексан-1,2-диол.

нением соотношения олефина и кислоты. Как видно из рис.1, превращение субстрата в присутствии вышеуказанной каталитической системы резко увеличивается с повышением молярного соотношения $\text{CH}_3\text{COOH} : 4\text{-ЭЦГ}$ в диапазоне $0,2 \div 0,6 : 1$. При этом в начальной стадии реакции в течении 30-40 минут основным продуктом реакции является 4-этил-1,2-эпоксициклогексан, т.е. окисление субстрата протекает за счет присоединения активного кислорода гидропероксида к двойной связи циклогексенового кольца.

В данном случае винильная группа остается без изменения. Избыток оксобромида молибдена приводит к снижению конверсии ЭЦГ и уменьшению выхода оксипродуктов. Вероятно, имеет место образования тройного малоактивного комплекса $\text{CoBr}_2\text{-4-ЭЦГ-Mo}^{n+}$ и тем самым доли участия CoBr_2 в стадии активации молекулярного кислорода. Этим можно объяснить низкую конверсию и не высокие выхода целевого продукта при избытке соединений молибдена. По мере увеличения соотношения CoBr_2 : молибденовая синь выявляется определенная закономерность.

Приблизительно такие же результаты получены нами при использовании каталитических систем CoBr_2 : вольфрамовая

синь и их гетерогенизированных на микроструктурированном углеродном материале образцов при найденных оптимальных условиях в реакции окисления 4-ЭЦГЕ.

Таким образом, применение двухкомпонентной каталитической системы для реакции жидкофазного окисления циклоолефинов

Таблица .3

Влияние температуры на реакцию окисления 4-ЭЦГЕ кислородом воздуха в присутствии каталитической системы $(C_2H_5O)_2MoOBr_n \cdot 2HBr + CoBr_2$ (соотношение $Mo^{n+} : Co^{2+} = 1:5$, $\tau = 4$ час., $V_{возд.} = 40$ л/ч

Температура реакции, °С	Конверсия 4-ЭЦГЕ, %	Селективность, % на превращенный 4-ЭЦГЕ			
		эпоксид	Непред. спирты	Непред. кетоны	Неиден. соед.
60	15,3	27	64	5	4
70	23,5	27	56	7	10
80	41,2	30	48	10	12
90	44,0	29	49	14	8
100	49,6	22	44	20	14
105	52,4	18	41	24	17

при определенных условиях приводит к высоким выходам оксипродуктов. Однако, сложный состав полученного оксидата требует использования специальных и многократных методов их разделения, а также решения, связанных с этим различных экологических проблем.

2.6 Эпоксидирование C_5 - C_9 циклоолефинов их накопленными и известными гидропероксидами в присутствии соединений Мо и W.

В отличие от одностадийного окисления олефинов кислородом воздуха, нами предлагается раздельное осуществление данного процесса в двух стадиях:

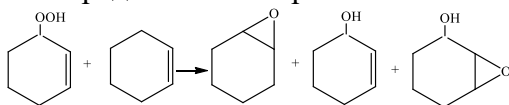
- жидкофазное окисление циклоолефинов кислородом воздуха с целью селективного получения соответствующего гидропероксида в первой стадии;

- эпоксидирование этих же олефинов с участием накопленных гидропероксидов в присутствии каталитических систем на

основе соединений , Mo, W во второй стадии;

-исследование сравнительной активности каталитических систем на основе соединений Mo, W в реакциях эпексидирования этих олефинов гидропероксидами, раствором пероксида водорода и его аддукта с карбамидом;

Согласно данным рис.2 повышение температуры от 50 до 75°С приводит к росту степени превращения гидропероксидов. Однако селективность реакции по накоплению эпексидциклогексана снижается от 98 до 62%, что обусловлено эпексидированием образующегося непредельного спирта по схеме:



Динамика расходования гидропероксида циклогексена в зависимости от температуры реакции представлена на рис.2

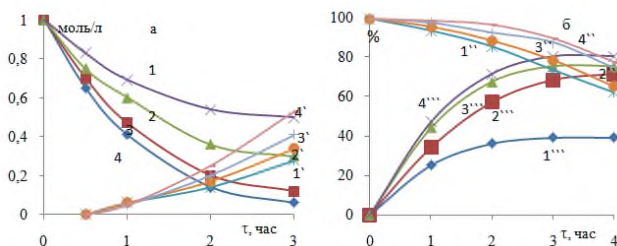


Рис.2 Динамика превращения исходных соединений и изменения селективности накопления основных продуктов реакции эпексидирования циклогексена гидропероксидом циклогексенила (б) при разных температурах.

Катализатор молибденовая синь (смесь оксобромидов Mo(V) и Mo(VI)), мольн.соотн ЦГЕ:ГПЦГЕ=2:1 Температура:1,1',1'',1'''-50°С;2,2',2'',2'''-60°С; 3,3',3'',3'''-70°С;4,4',4'',4'''-75°С

1-4-динамика превращения гидропероксида циклогексенила

1'-4'-динамика превращения циклогексена

1''-4''- селективность по 7-оксабицикло[4.1.0.]гексану на превращенный циклогексен.

С целью получения сопоставимых данных, нами было осуществлено эпексидирование циклогексена в вышеуказанных условиях с участием про-мышленного гидропероксида кумола ,

пероксида водорода и его аддукта с карбамидом. На рис.3 представлены результаты эпоксициклирования циклогексена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии молибденовой сини. Основным критерием использования гидропероксида является температура его разложения, в интервале 80-120⁰С. Реакция протекает преимущественно с образованием эпоксициклогексана. Данные показывают, что наиболее высокие результаты при одинаковых условиях реакции эпоксициклирования этих олефинов достигаются при использовании молибденовой и вольфрамовой сини.

Селективность реакции сильно зависит от мольного соотношения ЦГ:ГПЦГ и продолжительности реакции(табл.4).

Таблица .4

Влияние молярного соотношения исходных реагентов и продолжительности реакции на степень превращения гидропероксида циклогексена и селективности образования эпоксициклогексана (Т-70⁰С, растворитель толуол, количество катализатора MoOBr₂*2HBr-1,22x10⁻⁴г-ион Moⁿ⁺/мольЦГЕ

Молярное соотношение ЦГ:ГПЦГ	Продолж, час.	Степ. превращения, %		Состав оксида, * ** % мас				Селектив. по эпокс-сидам, %
		ЦГЕ	ГПЦГЕ	Эпоксид	Непредспирт	Непредкетон	Эпокси спирт	
1:1	3	52,2	58,0	34,1	58,2	3,3	4,4	90,1
1,5	3	48,0	72,0	40,5	57,0	-	2,5	95,0
2:1	3	41,6	93,4	47,9	39,3	4,5	8,1	90,0
3:1	3	32,3	97,0	49,2	48,3	2,5	-	95,0
4:1	3	24,9	92,5	49,9	47,7	2,4	-	97,0
1,5:1	1	17,0	29,6	22,1	77,9	-	-	94,1
1,5:1	2	30,0	52,4	33,8	62,7	3,5	-	91,0
1,5:1	4	49,3	86,0	43,2	47,9	3,3	5,6	89,9
1,5:1	5	54,2	94,5	44,9	44,7	3,3	7,1	88,0

* на превращенный гидропероксид циклогексена

**оксидат после восстановления раствором Na₂S₂O₃

Использование аддукта мочевины и пероксида водорода в качестве окислителя способствует повышению селективности

реакции по эпоксиду (табл.5).

В отличие от гидропероксидного окисления одновременное введение циклогексена, пероксида водорода, толуола в качестве растворителя и катализатора не приводит к желаемым результатам. В данном случае основным направлением реакции является непродуктивный распад пероксида водорода.

Высокая степень превращения циклогексена достигается лишь при введении в систему небольшого количества CH_3COOH или H_3PO_4 при которых рН водной фазы составляет 2,0-2,8.

При этих условиях, катализаторы в избытке H_2O_2 образуют пероксокомплексы формулы $[\text{A}_n\text{W}_m\text{O}_k(\text{O}_2)_p]^{x-}$ или $[\text{A}_n\text{Mo}_m\text{O}_k(\text{O}_2)_p]^{x-}$, где $\text{A}=\text{CH}_3\text{COO}^-$ или PO_4^{3-} , проявляющие высокую активность в реакциях окисления. Согласно данным табл.5 при этих условиях основным продуктом реакции окисления циклогексена является не эпоксид, а продукт его гидролиза циклогексан-1.2-диол.

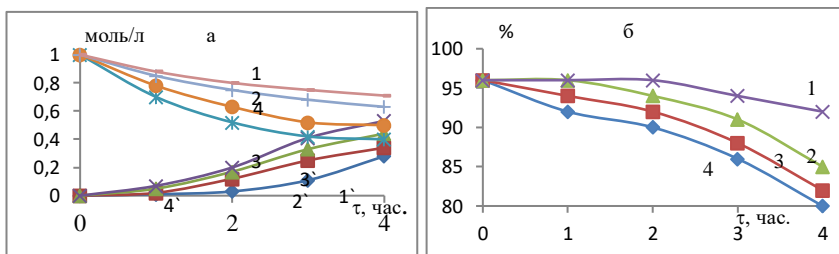


Рис.3. Динамика превращения исходных соединений (а) и изменения селективности накопления эпоксициклогексана (б) в реакции эпоксидирования циклогексена гидропероксидом изопропилбензола в зависимости от температуры (Катализатор молибденовая синь- $1,22 \cdot 10^{-2}$ г-ион Мо/моль ЦГЕ, раст-воритель толуол); Температура :1,1',1''-50° С ;2,2',2''-60°С;3,3',3''-70°С;4,4',4''-75°С; 1-4-динамика превращения гидропероксида изопропилбензола; 1'-4'-динамика превращения циклогексена; 1''-4''- выход эпоксициклогексана на превращенный циклогексен;

При более жестких условиях ($T= 80^{\circ}\text{C}, \tau=6$ час)

образуется также до 5,0-7,0% адипиновой кислоты.

Замена водного раствора пероксида водорода на аддукт присоединения мочевины и H_2O_2 приводит к значительному повышению селективности реакции по эпоксииду (табл.5)

Таблица .5

Влияние различных факторов на реакцию эпоксидирования циклогексена 30 % -ным водным раствором пероксида водорода и аддуктом присоединения карбамида с пероксидом водорода(растворитель-толуол.молярн.соотн. ЦГЕ: $H_2O_2:CH_3COOH=1:1,5:0,2$, кат.молибденовая синь- $2 \cdot 10^{-2}$ г-ион Mo^{n+} /моль ЦГЕ

Температура, °С	Продолж. реакции, час	Конверсия,%		* Селективность,%	
		H_2O_2	ЦГЕ	по эпоксициклогексану	по циклогександиолу
30%-ный водный раствор H_2O_2					
50	3	67,0	43,7	94,7	5,3
60	3	72,5	58,0	92,0	8,0
70	3	78,6	71,6	78,4	21,6
80*	3	88,3	83,5	55,3	43,0
70	2	65,4	52,4	86,0	14,0
70	4	79,0	73,7	64,2	35,8
70	5	86,2	81,0	52,4	47,6
70*	6	93,7	88,4	47,0	50,2
Аддукт карбомида и H_2O_2					
50	3	74,0	61,6	100	-
60	3	78,5	70,2	100	-
70	3	85,0	82,4	98,0	2,0
80	3	93,7	89,0	96,7	3,3
70	2	75,2	71,7	100	-
70	4	81,6	85,0	97,5	2,5
70	5	87,0	91,7	96,0	4,0
70	6	94,5	95,0	95,2	4,8

*- в качестве побочного продукта образуется адипиновая кислота.

Таким образом, предлагаемый нами способ совместного получения эпоксициклогексана и циклогексен-3-ола выгодно отличается от известных тем, что:

-применяемый гидропероксид получается в самом процессе, в реакторе жидкофазного окисления циклоолефина кислородом воздуха;

-продуктом превращения гидропероксида является соответ-

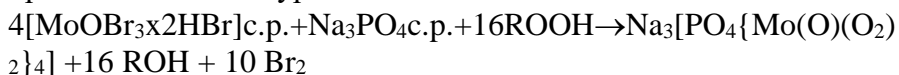
ствующие эпоксид и непредельный спирт, ценный полупродукт для синтеза полифункциональных и биологически активных соединений;

-осуществляемый процесс в каждой стадии реализуется в мягких условиях, что отвечает всем современным требованиям экологии и «зеленой химии»;

-при разработанных оптимальных условиях выход эпоксициклогексана на превращенный гидропероксид достигает 95,0-97,0% моль.

2.7 Эпоксидирование циклогексена циклогексенилгидропероксидом в присутствии фосфоргетерополимолибденового соединения.

Исследования показали, что наряду с молибденовой и вольфрамовой сини, эффективными катализаторами окисления непредельных алициклических углеводородов являются молибден- или вольфрамсодержащие гетерополисоединения. В данном случае активные каталитические комплексы формируются “in situ” при взаимодействии исходного металлсодержащего соединения и окислителя -алкилгидропероксида или пероксида водорода. Образование его из молибденовой сини можно представить в виде уравнения:



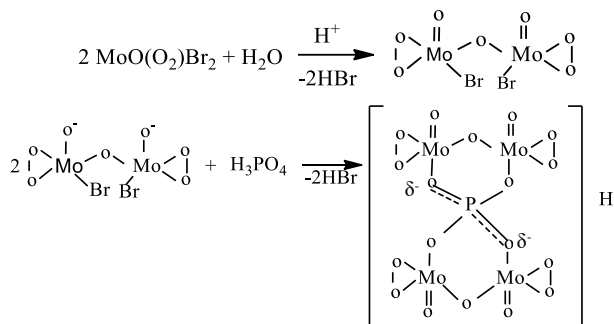
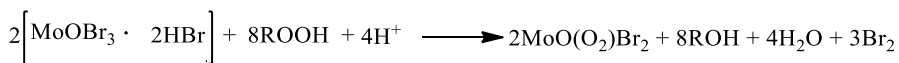
где с.р.- спиртовой раствор.

В данном случае преимущество алкилгидропероксида относительно водного раствора H_2O_2 в том, что образующийся активный комплекс остается в органической фазе. Для проведения реакции окисления в данном случае не требуется использование агента межфазного переноса. Полученные данные показали, что скорость реакции (определенная по величине тангенса угла наклона начальных участков кривых в координате концентрация образования эпоксида время) с участием фосфоргетерополи-молибденового соединения и гидропероксида ЦГЕ существенно зависит от последовательности введения исходных соединений. При одновременном введении молибден-

овой сини, ортофосфата натрия, циклогексена и гидропероксида циклогексенила в реактор, окисление субстрата протекает с большим индукционным периодом. Активность катализатора невысокая. Катализатор, предварительно выдержанный в оксидате ЦГЕ с содержанием гидропероксида 40%, характеризуется высокой активностью и избирательностью.

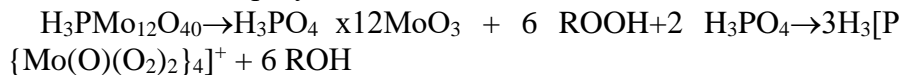
Проведенные нами исследования показали, что образующийся активный комплекс имеет аналогичную структуру с комплексами образующимися в системах $\text{Na}_2\text{Mo}(\text{W})\text{O}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-ROOH} \rightarrow \text{H}_3\{\text{P}[\text{W}(\text{Mo})]_{12}\text{O}_{40}\text{-ROOH}\}$.

В Фурье – ИК-спектрах обоих образцов появляются интенсивные полосы в области 948 и 925см^{-1} , характерные для фрагмента MoO^{4+} . Интересно отметить, что в ИК-спектре исходной молибденовой сини полоса поглощения в области $980\text{-}990\text{см}^{-1}$, отнесенная нами к фрагменту MoO^{3+} сильно уменьшается. Наличие пероксидной связи -O-O- в ИК-спектрах обоих образцов подтверждается полосами поглощения при 889 , 855 и 840см^{-1} . В отличие от ИК-спектров исходного и обработанного $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, в ИК-спектрах исходного и обработанного $\text{MoOBr}_3 \times 2\text{HBr}$ сохраняется полосы поглощения в области 750 , 660см^{-1} характерные для связи Mo-Br . По видимому, при высокой соотношении $\text{C}_6\text{H}_9\text{-OOH} : \text{MoOBr}_3 \times 2\text{HBr}$ образуются пероксокомплексы различного состава по окислительно-восстановительной схеме:

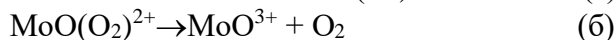


По аналогичной схеме из фосфоргетерополимолибде -

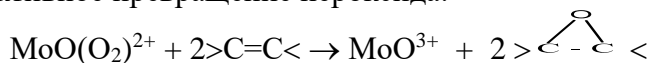
новой кислоты образуется активный комплекс:



При полном превращении гидропероксида в процессе эпоксициклирования циклогексена активные комплексы образующиеся “in situ” в самом процессе меняют окраску из золотистожелтого цвета в голубую, близкую к окраске исходного $\text{MoOBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вероятно, в условиях эпоксициклирования реализуется обратимый окислительно-восстановительный цикл по маршрутам:



При окислении циклоолефина маршрут (б) реализуется при участии исходного углеводорода и тем самым предотвращается непродуктивное превращение пероксида:



Таким образом, при эпоксициклировании непредельных углеводородов гидропероксидами процесс окисления независимо от исходных соединений молибдена, используемых в качестве катализатора, протекает через один и тот же пероксокомплекс.

2.8 Исследование совмещенных реакций получения циклогекс-1-ен-3-ола и эпоксидов 4-этиленциклогекс-1-ена или бицикло[4.1.0]нона-3,7-диена (ТГИ) в присутствии “in situ” образующегося пероксокомплекса молибдена.

Согласно литературным данным при эпоксициклировании этих углеводородов гидропероксидами или пероксидом водорода эпоксициклированию подвергается, главным образом, кратная связь циклогексенового фрагмента.

Изучение возможности применения принципа совмещенного процесса получения эпоксидов 4-ЭЦГ и ТГИ, а также непредельных спиртов на основе соответствующих циклоолефинов нами рассматривалось в двух вариантах:

1. жидкофазное окисление 4-ЭЦГ и ТГИ молекулярным кислотом в присутствии каталитической системы $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

до соответствующих гидропероксидов и разложением последнего в оксидате, без предварительного выделения его, с участием молибденового сини [смеси $(C_2H_5O)_2MoOBr + (C_2H_5O)_2MoOBr_2$];

- жидкофазное окисление циклогексена молекулярным кислородом в присутствии каталитической системы $CoBr_2 + Na_2HPO_4$ до циклогексенилгидропероксида, выделение последнего и эпоксицирование 4-ЭЦГ и ТГИ с его участием;

Существенное влияние на направление превращения активного кислорода гидропероксида и селективности реакции оказывает ее температурный режим (рис.4).

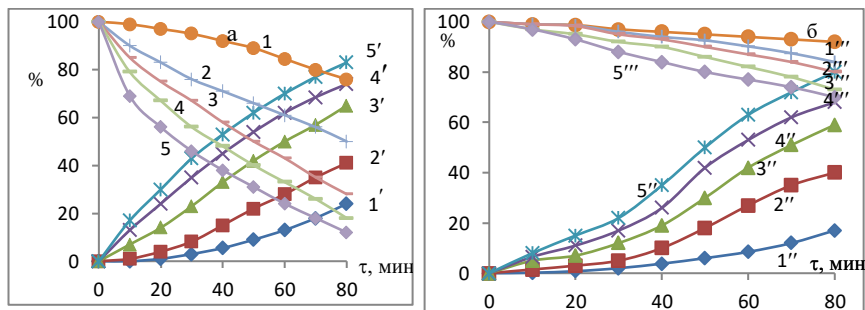


Рис.4. Динамика превращения исходных соединений (а) и накопления основных продуктов реакции эпоксицирования 4-ЭЦГЕ (б) при разных температурах. Катализатор – молибденовая синь [смесь $(C_2H_5O)_2MoOBr_2$ и $(C_2H_5O)_2MoOBr$] 4-ЭЦГЕ:ГПЦГ = 2:1, кол-во кат-ра $6 \cdot 10^{-4}$ г-ион Мо/моль ГПЦГ. Температура: 1-1'''-30° С; 2-2'''-50° С; 3-3'''-70° С; 4-4'''-90° С; 5-5'''-105° С. 1-5 – степень превращения ГПЦГ 1'-5'-конверсия 4-ЭЦГЕ. 1''-5''-выход 4-этил-7-оксабицикло [4.1.0]гексана, % моль исх. 4-“ЦГЕ 1'''-5'''-выход циклогекс-1-ен-3-ола, % на прев. ГПЦГ

При 30-40°С разложение гидропероксида и окисление 4-ЭЦГЕ и ТГИ протекает с большим индукционным периодом и при продолжительности 80 минут не превышают 20-25%. Вероятно, образование пероксо-комплексного промежуточного соединения молибдена и перенос активного электрофильного кислорода гидропероксида к диенам при этой температуре

энергетически затруднен. Основным направлением является непродуктивное разложение гидропероксида и накопление в оксидате циклогекс-1-ен-3-ола. С повышением температуры от 50 до 105°C выход продукта эпоксициклирования 4-ЭЦГ и ТГИ резко увеличивается и достигает 72,0-81,0%.

Наиболее высокие выходы эпоксидов получены при использовании слабо полярных растворителей- 1,4-диоксана, толуола и дихлорэтана (78,0-81,0%). Высокая селективность реакции (84,0-88,0%) с участием этих растворителей, вероятно объясняется их константами экстракции. Окисление 4-ЭЦГ и ТГИ протекает практически с одинаковой скоростью и избирательностью в среде 1,2-дихлорэтана и толуола. Исходя из технологии разделения реакционной смеси, окисление этих углеводородов целесообразно вести в среде толуола.

Результаты опытов по эпоксициклированию 4-ЭЦГЕ и ТГИ в присутствии гидропероксида циклогексенила, спиртового раствора молибденовой сини и уксусной кислоты приведены в табл.6.

Таблица. 6

Показатели эпоксициклирования 4-ЭЦГЕ и ТГИ в присутствии уксусной кислоты ($\tau=60$ мин. $C_{ГПЦГ}=1$ моль/л,диен:ГПЦГ=3:1, $C_{Mo} =6 \cdot 10^{-4}$ г-ион Мо/моль ГПЦГ, растворитель-толуол.)

C _{CH₃COOH} , масс%	Кон. ГПЦГ,%		Кон.диена,%		Селективн.на прев. ГПЦГ,%	
	90° С	105° С	90° С	105° С	90° С	105° С
для 4-этиленциклогекс-1-ена						
-	68,0	75,5	61,2	70,0	76,5	83,4
0,5	71,4	82,3	61,0	69,1	73,3	81,8
1,0	70,6	83,0	60,3	69,0	73,7	81,4
2,0	74,0	85,2	55,4	63,7	71,4	78,0
5,0	76,1	88,6	53,0	58,2	68,6	75,7
для тетрагидроиндена						
-	55,0	77,7	46,3	72,5	80,0	84,9
0,5	56,5	80,6	46,2	68,4	79,0	84,0
1,0	60,3	81,1	44,0	68,3	77,5	82,5
2,0	62,1	85,4	44,1	68,0	77,2	81,3
5,0	63,4	87,0	41,6	65,2	73,0	76,4

Кислоту вводили в реактор перед добавлением катали-

затора. Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации уксусной кислоты при 90⁰С конверсия исходного гидропероксида и субстрата существенно уменьшается. Однако, при 105⁰С конверсия ГПЦГ резко увеличивается. Снижение селективности реакции на превращенный гидропероксид, указывает на увеличении доли продуктов олигоримезации диенов.

Оптимальные условия: для реакции совместного получения эпоксида 4-ЭЦГЕ и циклогекс-1-ен-3-ола; Температура 90-105⁰С, мольное соотношение 4-ЭЦГЕ:ГПЦГ=2-3:1, продолжительности опыта 60-80мин. Выходы 1,2-эпокси -4-этициклогексан и циклогекс-1-ен-3-ола при этих условиях составляет 81,3-83,4 и 78,0-82,5% на превращенные реагенты, соответственно.

-для совместного получения эпоксида ТГИ и циклогекс-1-ен-3-ола;

Температура 100-105⁰С, мольное соотношение ТГИ:ГПЦГ=3:1, продолжительность опыта 50-60мин. Выходы 3,4-эпокситетрагидроиндена и цикло-гекс-1-ен-3-ола при этих условиях составляет 91,0-94,7 и 89,0-92,5% на превращенные реагенты, соответственно.

2.9 Эпоксидирование мостиковых непредельных алициклических углеводородов гидропероксидом циклогексенила в присутствии молибденовой сини (смеси оксобромидов молибдена).

Динамика расхода исходных реагентов и накопления продуктов реакции в процессе эпоксидирования норборнена и его 5-этинилпроизводного гидропероксидом циклогексенила приведено на рис.5. При мольном соотношении БЦГ:ГПЦГ=2:1 единственным продуктом окисления исходного углеводорода является соответствующий эпоксид. Однако в случае эпоксидирования 5-ЭБЦГ образуется два изомера 6-этинил-3-оксатритсикло[3.2.1.0^{2.4}]октан(I) и 2-(битсикло[2.2.1]гептан-2-ил)оксиран(II).

Соотношение изомерных эпоксидов, полученных из 5-ЭБЦГ меняется как I:II=10:1. Преимущественное накопление 6-эте-

нил-3-оксатритсикло[3.2.1.0^{2,4}]октан (I) соответствует литературным данным, согласно которым двойная связь бицикло-гептенового фрагмента характеризуется более высокой реакционной способностью относительно электрофильного кислорода чем этенильная группа. Для оценки активности циклогексенилгидропероксида, в данных реакциях также была проверена активность двух других гидропероксидов – третичного бутила (ГПТБ) и изопропилбензола ГПИПБ).

Результаты проведенных опытов представлены в табл.7 и 8. Как видно из приведенных данных исследованные нами гидропероксиды существенно не отличаются по активности и все они обеспечивают высокие выхода как относительно использованного атома кислорода гидропероксидов, так и исходных циклоолефинов. Преимущества использования циклогексенил гидропероксида в том, что он получается и накапливается нами в лаборатории и высокие выходы эпоксидов достигаются при более низкой температуре туре (80⁰С) и вторым продуктом реакции является не менее ценное соединение циклогекс-1-ен-3-ол.

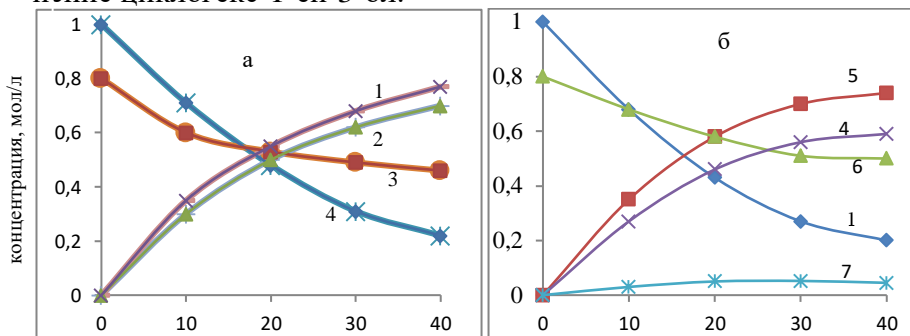


Рис. 5. Динамика расходования исходных реагентов и накопления продуктов реакции в совмещенном процессе эпокси-дирования бицикло [2.2.1] гепт-2-ена (БЦГ, а) и 5-ЭБЦГ б), циклогексенилгидропероксидом в присутствии пероксокомп-лекса молибдена при 80⁰С (растворитель:толуол, концентрация катализатора 6×10^{-4} г-ион Мо/моль ГПЦГ). 1 – ГПЦГ; 2- БЦГ; 3- 3-оксаби-цикло[2.2.1]гептана; 4 – циклогекс-1-ен-3-ол; 5- БЦГ; 6- 3-окса-6-этинил-бицикло[2.2.1]гептана (I); 7- 2-(бицикло-

[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил)оксиран (II).

Применение других катализаторов, в частности, известных из литературных источников, хотя и приводят к высоким результатам, однако показатели этих систем существенно уступают данным полученным при использовании молибденовой сини. Наиболее близкие результаты получены в случае применения вольфрамовой сини.

Таким образом, на основе проведенных исследований оптимальными условиями совместного получения циклогекс-1-ен-3-ола, эпоксидов бицикло[2.2.1]гепт-2-ена и его 5-этиленпроизводного выбраны следующие:

-температура 80-90⁰С, молярное соотношение НБ:ГПЦГ=3:1, продолжительность 60 мин. Выход 3-оксабицикло[2.2.1]гептана составляет 95,0-99,0%, на превращенный БЦГ; для 5-ЭБЦГ: температура 80-90⁰С, молярное соотношение ЭБЦГ:ГПЦГ=3:1, продолжительность 60-90 мин. Выход эпоксида ЭБЦГ составляет 98,7-99,5%, на превращенный ЭБЦГ

Таблица. 7

Результаты эпексидирования бицикло[2.2.1]гепт-2-ена органическими гидропероксидами в присутствии молибденовой сини, обработанной соответствующими гидропероксидами (молярное соотношение БЦГ:ГП=3:1, количество катализатора 6×10^{-4} г-ион Mo^{n+} /моль ГП, растворительтолуол)

Гидропероксид	Температура, ⁰ С	Конверсия ГП и БЦГ (%) за время реакции, мин.			Выход 3-оксабицикло[2.2.1]гептана за 60 мин. % моль на прев-йБЦГЕ	
		30	60	90	ГП	БЦГ
ГПЦГЕ	80	68,0/70,0	83,2/81,4	93,0/89,7	97,8	99,8
	90	76,3/73,2	89,0/85,7	95,3/91,4	95,4	99,1
	100	87,0/81,2	98,1/93,0	99,0/93,8	93,2	98,3
ГПТБ	80	74,6/72,0	84,1/81,8	93,8/90,1	96,4	99,1
	90	81,5/78,4	90,2/85,4	99,0/92,2	93,0	98,2
	100	90,2/88,1	98,5/92,6	99,5/93,3	92,7	98,5
ГПИПБ	80	80,7/77,4	92,4/88,0	98,3/92,4	93,0	98,5
	90	85,8/80,6	93,4/81,2	98,5/91,0	96,1	98,4
	100	92,4/84,0	99,0/95,1	99,2/93,0	94,5	98,4

Примечание: числитель – конверсия ГП; знаменатель – конверсия БЦГ

Таблица 8.

Результаты эпоксидирования 5-этинилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена органическими гидропероксидами в присутствии молибденовой сини, обработанной соответствующими гидропероксидами (моль. соотн. ЭБЦГ:ГП=3:1, кол-во катал-ра 6×10^{-4} г-ион Mo^{n+} /моль ГП, растворитель-толуол)

Гидропер- -оксид	Темп, °С	Конверсия ГП и ЭБЦГ(%) за время р-ции,мин.			Выход 3-окса-6- этинил- бицикло[2.2.1]гепта на за 60мин,% моль на превращенный	
		30	60	90	ГП	ЭБЦГ
ГПЦГЕ	80	72,0/70,2	85,3/84,0	92,8/91,1	98,0	99,5
	90	78,4/76,1	90,2/88,0	96,3/91,6	96,3	98,7
	100	86,5/82,0	98,3/93,6	99,0/94,2	92,9	97,6
ГПТБ	80	75,0/71,6	86,3/85,0	94,0/90,0	95,1	96,6
	90	81,5/77,0	91,7/87,2	99,0/93,6	93,0	97,8
	100	92,0/89,1	98,6/93,0	99,0/94,1	92,2	97,8
ГПИПБ	80	75,0/72,4	90,6/87,1	99,0/93,1	94,1	97,9
	90	83,6/80,2	95,0/91,6	99,0/94,0	93,2	96,7
	100	94,0/86,7	99,0/95,0	99,2/93,4	91,9	95,8

Примечание: числитель – конверсия ГП; знаменатель – конверсия ЭБЦГ

3. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ ЖИДКО- ФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ C₅-C₉ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ НЕ- ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ.

3.1 Получение циклогекса-1,3-диена и его метилпроизвод- ных дегидратацией непредельных спиртов в присутствии Н-форм природного и синтетического морденита.

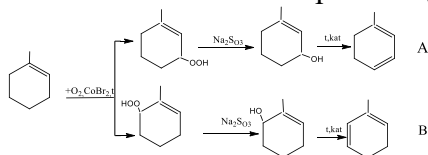
Изучена реакция дегидратации C₅-C₉ непредельных спиртов в проточной системе над стационарным слоем Н-форм синтетического (SiO₂(Al₂O₃=10) и природных морденитов (мест. Чананаб, Нахичеван). Н-формы этих цеолитов получены по известной методике.

Условия проведения дегидратации и полученные результаты представлены в табл 9. Как видно из приведенных данных при изменении температуры в интервале 200-250⁰С основными

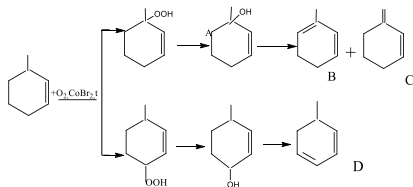
продуктами реакции являются соответствующие диены. Однако с повышением температуры от 250 до 300⁰С в катализате появляются также продукты их диспропорционирования - циклогексен, изомеры метилциклогексена и ароматические углеводороды- бензол и толуол.

Дегидратация спиртов при температуре 230-270⁰С сопровождается миграцией двойных связей относительно метильной группы, что приводит к накоплению смеси диенов отличающихся от равновесного состава для данных температур. (1-МЦГД-1,3-41,0%; 2-МЦГД-1,3-41,0%; 5-МЦГД-1,3-4,7; 3-метиленициклогексен-1- 13,3%).

Согласно теоретическим представлениям, жидкофазное окисление индивидуального 1-МЦГЕ, восстановление гидропероксидов и дегидратация спиртов должно преимущественно привести к образованию смеси А и Б изомеров МЦГД-1,3:



а из 3-МЦГЕ соответственно смеси изомеров В, D и С:



Однако, результаты проведенных исследований показывают, что независимо от состава и структуры изомерных спиртов, при дегидратации их с участием Н-форм синтетического и природного морденитов образуется смесь всех изомеров. В полученных катализатах преимущественно содержатся термодинамически наиболее устойчивые при этих температурах изомеры- А и В.

Таблица 9

Результаты дегидратации циклогекс-1-ен-3-ола и изомеров метилциклогексенола в присутствии Н-формы синтетического морденита (степ. декатионирования цеолита 75% экв. $V=0,5\text{ч}^{-1}$)

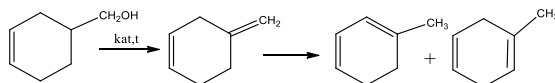
Т, °С	Конверсия, спирта %	Состав углеводородной фракции, %						
		ЦГД-1,3	1-МЦГД-1,3	2-МЦГД-1,3	5-МЦГД-1,3	3-метилен ЦГЕ-1	Моноолефин	аром. уг-ды
Исходный : циклогек-1-ен-3-ол								
200	68,3	97,5	-	-	-	-	-	2,5
230	76,2	97,0	-	-	-	-	-	3,0
270	82,4	94,8	-	-	-	-	2,0	3,2
300	89,6	90,0	-	-	-	-	4,2	5,8
Исходный: смесь спиртов ,полученных из 1-МЦГЕ								
200	71,6	-	40,2	37,5	8,8	13,5	-	-
230	80,2	-	39,4	42,3	7,5	10,8	-	-
270	88,3	-	37,2	44,0	7,2	7,7	1,8	2,1
300	96,7	-	33,5	49,7	5,8	3,5	3,5	4,0
Исходный: смесь спиртов полученных из 3-МЦГЕ								
200	76,2	-	21,7	48,3	10,2	19,8	-	-
230	83,3	-	30,3	47,0	7,4	15,3	-	-
270	91,0	-	32,8	44,6	7,4	10,4	2,2	2,6
300	98,0	-	31,6	50,3	5,3	4,0	3,8	5,0

Для идентификации изомеров МЦГД нами были использованы следующие химические реакции:

- 1) Дегидратация 4-гидроксиметилциклогекс-1-ена, продукта [4+2] конденсации бутадиена-1,3 и аллилового спирта;
- 2) Конденсация смеси изомеров МЦГД-1,3 с циклопентадиеном и малеиновым ангидридом

Дегидратацию 4-гидрооксиметилциклогекс-1-ена проводили в присутствии Н-формы природного морденита при условиях дегидратации изомеров метилциклогексенола

При температуре 250-270⁰С основными продуктами дегидратации являются 1-МЦГД-1,3 и 2-МЦГД-1,4



Однако, с повышением температуры до 300-320⁰С в ката-

лизате появляются и другие изомеры МЦГД-1,3, в частности, до 12-15% 5-МЦГД-1,3 и 32-38% 2-МЦГД-1,3.

При содимеризации смеси изомеров МЦГД-1,3 с циклопентадиеном (температура реакции 180-200⁰С) или малеиновым ангидридом (температура реакции 50-60⁰С) ввиду жесткой трансoidalной конфигурации, 3-метиленциклогекс-1-ен не вступает в реакцию как в качестве диена, так и диенофила. Изомеры МЦГД-1,3, обладающие цисoidalной конфигурацией, образуют трудноразделяемую смесь следующих аддуктов :

- 1). 4- СН₃-3а,4,7,7а-тетрагидро-1Н-4,7- этаноинден; 2). 7- СН₃-3а,-4,7,7а-тетрагидро-1Н-4,7- этаноинден; 3). 3,9-(СН₃)₂-октагидро-1Н-4,7- этаноинден;
- 4).3а,4,7,7а-тетрагидро-1Н-4,7-этан-2-бензофуран-1,3-дион ;
- 5).5-метил-3а,4,7,7а-тетрагидро-1Н-4,7-этан-2-бензофуран - 1,3-дион; 6). 8-метил-3а,4,7,7а-тетрагидро-1Н-4,7- этан-2-бензофуран-1,3-дион

3.2 Совместное получение циклогекса-1,3-диена (ЦГД-1.3) и циклогекс-1-ен-3-она каталитическим превращением оксидата циклогексена.

Наличие двойной связи и кислородержащих функциональных групп в молекулах этих соединений обеспечивает их высокую реакционную способность в различных превращениях. В частности, они могут служить в качестве исходных соединений для получения сопряженных диенов, эпокиспиртов, эпоксикетонов и других синтонов с алициклической структурой.

Однако, использование этих соединений для различных превращений требует решения проблемы их разделения. Близость температур кипения не позволяет четкого разделения их атмосферно-вакуумной разгонкой. Эта проблема может быть положительно решена избирательным превращением одного из компонентов смеси, в частности, дегидратацией непредельного спирта в ценный мономер-циклогексадиен-1,3, минуя стадии разделения оксидата.

Большая разница в температурах кипения полученного

диена и непрореагировавшего кетона позволяет далее решения вопроса разделения их атмосферно-вакуумной разгонкой.

Полученные нами результаты представлены в табл.9. В качестве катализатора нами использовался γ - Al_2O_3 , обработанный 2 мас % NaOH. Исходный оксидат имел следующий состав, в мас%: 7,3-9,3% 7-оксабицикло [4.1.0]гептан; 21,0-24,5% циклогекс-1-ен-3-ол; 26,5-30,4% циклогекс-1-ен-3-он; 35,5-45,2% циклогексен.

Как видно из приведенных данных в интервале температуры 200-250⁰С, главным образом, протекает дегидратация непредельного спирта, а другие компоненты оксидата практически остаются без изменения. С повышением температуры от 250 до 300⁰С эпоксициклогексан также подвергается дегидратации в циклогекса-1,3-диен. Кроме того в интервале 280 - 300⁰С увеличивается выход продуктов олигомеризации. Следовательно, оптимальной температурой реакции нами выбрана 250-280⁰С., при объемной скорости подачи сырья 0,5-1,0час⁻¹. Конверсия циклогекс-1-ен-3-ола составляет 94,7-97,8%, а эпоксициклогексана 63,0-88,5%. Выход циклогекса -1,3-диена при этих условиях достигает 91,0-93,0% от потенциала. Повышение температуры до 300⁰С приводит к увеличению скорости реакции диспропорционирования ЦГД-1,3, и в катализате наблюдается повышение массовой доли бензола. Кроме того при этой температуре ЦГЕ частично подвергается изомеризации в метилциклопентены. В составе возвратного циклогексена содержатся 2.3-4.2% изомеры МЦПЕ

Таким образом, проведенные исследования позволяют решать как вопрос селективного превращения оксидата циклогексена в циклогекса-1,3-диен, так и упрощения технологии выделения непредельного кетона из смеси циклогекс-1-ен-3-ола, циклогекс-1-ен-3-она и эпоксида циклогексена.

После атмосферной разгонки углеводородной фракции н.к.-90⁰С эпоксид и непредельный кетон из катализата легко выделяется перегонкой на ректификационной колонке:

Непрореагировавший 7-оксабицикло[4.1.0]гептан- t,кип. 130 -132⁰С, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4530$, $d_4^{20} = 0.9720$ циклогекс-1-ен-3-он -t,кип.-

164-166⁰С, $n_{D}^{20}=1.4882$, $d_{4}^{20}=0.9842$

Таблица 10.

Результаты дегидратации оксида циклогексена (состав, в масс%: 9,3-7-оксабицикло[4.1.0]гептан; 24,5-циклогекс-1-ен-3-ол; 30,4- циклогекс-1-ен-3-он; 35,8 циклогексен) над γ -Al₂O₃, обработанного 2 мас%NaOH

T, °C	v, ч ¹	Конверсия спирта, %	Состав катализата, %					
			ЦГД- 1,3	Непред. спирты	Непред. кетоны	Эпок- сид	Возвр. ЦГЕ	Бен- Зол
180	1.0	69.4	14.3	7.7	31.4	9.6	37.0	-
200	1.0	75.7	15.7	6.2	31.5	9.6	37.0	-
220	1.0	83.2	17.4	4.1	31.6	9.7	37.2	-
250	1.0	94.7	25.1	1.4	32.1	3.6	35.4	2.4
280	1.0	95.2	25.9	1.3	32.2	2.9	34.7	3.0
300	1.0	96.0	27.5	1.0	32.3	1.2	33.9	4.1
250	0.5	97.8	26.8	0.6	32.2	2.5	34.7	3.2
250	0.75	97.0	26.3	0.8	32.2	2.8	35.4	2.5
250	1.5	92.5	19.2	2.0	31.7	9.7	37.4	-
250	2	86.4	18.0	3.5	31.6	9.7	37.2	-

3.3 Получение циклогекса-1,3-диена дегидратацией смеси цикло-гекс-1-ен-3-ола и эпоксициклогексана в проточной системе.

Непредельные спирты и эпоксиды, полученные из циклогексена и его алкил- и алкенилпроизводных представляют значительный интерес для тонкого органического синтеза. Полученные соединения являются ценными полупродуктами для синтеза различных мономеров. В частности, в отличие от циклопентадиена, содержащегося в значительном количестве в жидких продуктах пиролиза, циклогексадиен-1,3 и алкилпроизводные применяемые в производстве стеклопластиков селективно могут быть получены дегидратацией вышеуказанных соединений (табл.11).

Нами были проведены исследования по дегидратации смеси циклогекс-1-ен-3-ола и эпоксициклогексана, минуя стадию предварительного их разделения, в проточной системе, над стационарным слоем цеолитных и оксидных катализаторов, в частности Н-форм природного клиноптилолита и морденита, а

Таблица 11.

Дегидратация восстановленного оксида циклогексена в присутствии H-форм цеолитных катализаторов (состав оксида в масс%: 7-оксабицикло [4.1.0]гептан -24,9; циклогекс-1-ен-3-ол-20,6; циклогекс-1-ен-3-он-7,3; циклогекс-1-ен-47,2)

Катализатор	Условия реакции		Выход жидк.катализата %	Состав оксида, % масс						
	T, °C	v, ч ⁻¹		Непредель.спирт	Непредель.кетон	Эпоксид	ЦГД-1,3	ЦГЕ	МЦЕ	Бензол
H-клинотилолит	180	0,5	97,7	8,2	7,5	25,5	10,5	48,7	-	-
	200	0,5	97,4	6,3	7,5	25,6	12,1	48,5	-	-
	220	0,5	97,1	4,7	7,5	25,7	13,5	48,6	-	-
	250	0,5	95,4	3,7	7,7	18,0	21,2	49,4	-	-
	280	0,5	93,6	2,0	7,8	9,6	30,2	45,7	3,2	1,5
	300	0,5	92,5	-	7,9	4,8	36,2	44,4	3,9	2,8
	320	0,5	92,1	-	7,9	2,4	38,3	43,1	4,3	4,0
	280	1,0	94,0	2,8	7,8	10,6	28,5	48,3	2,0	-
H-морденит	280	1,5	94,7	3,9	7,7	13,7	24,9	49,8	-	-
	250	0,5	96,5	7,0	7,6	20,1	16,3	49,0	-	-
	280	0,5	95,4	4,8	7,7	16,4	21,6	49,5	-	-
	300	0,5	94,3	2,2	7,7	12,9	27,1	46,3	2,8	1,0
	320	0,5	93,3	0,9	7,8	8,5	32,1	44,7	3,6	2,4
	280	1,0	95,6	5,2	7,6	17,2	20,6	49,4	-	-
280	1,5	95,8	5,8	7,6	17,7	19,6	49,3	-	-	

также активного оксида алюминия марки “А-1”.

Согласно данным табл.11. наиболее высокая селективность по ЦГД-1,3 достигается при температуре 250-280⁰C и объемной скорости подачи сырья 0,5-1,0час⁻¹. Более высокую активность при дегидратации оксида проявляют H-клинотилолит и γ -Al₂O₃.

Циклогекса-1,3-диен из фракции н.к.-90⁰, выделенный из катализата, после дегидратации оксида подвергается димеризации или содимеризации с циклопентадиеном или его метил-

производными. В выбранных условиях проведены укрупненные балансовые опыты по совмещенному получению 7-оксабицикло[4.1.0]гептана и циклогекс-1-ен-3-ола, их дегидратации без выделения из катализата и димеризации или содимеризации циклогекса-1,3-диена с циклопентадиеном.

3.4. Превращения оксида циклогексена в присутствии цеолитных и оксидных катализаторов

В качестве катализаторов процесса разложения оксида циклогексена использованы оксид алюминия марки «А-1», синтетический морденит ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), а также природные цеолиты клиноптолит месторождения Айдаг состава в мас. %:

SiO_2 65,9-68,15; Al_2O_3 12,2-13,15; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 1,2-1,3;

CaO 3,95-4,0; MgO 0,6-0,75; Na_2O 2,6-2,63;

K_2O 1,2-1,49; CO_2 1,0; H_2O 4,67-11,4;

и морденит месторождения Чананаб состава в масс. %:

SiO_2 68,52; Al_2O_3 14,54; Fe_2O_3 0,52; CaO 1,67

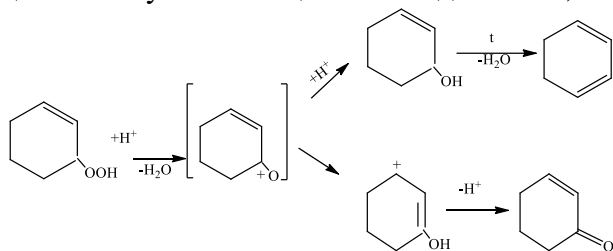
SrO 0,17; Na_2O 1,69; K_2O 3,30; H_2O -остальное.

Цеолиты были переведены в Н-форму(ст. декатионирования 75% экв).

В отличие от γ - Al_2O_3 на декатионированных формах синтетического морденита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$) и природных цеолитов – морденита (месторождение Чананаб) и клиноптилолита (месторождение Айдаг) разложение гидропероксида протекает более селективно при температуре 90-120⁰С. Декатионирование цеолитов проводили обработкой их 10%-ным водным раствором NH_4Cl при температуре 60-80 ⁰С в течение 8 часов с последующей промывкой, сушкой при 100-110⁰С и прокалкой при 500-550⁰С в течение 4-6 часов. Степень декатионирования цеолитов определяется методом пламенной фотометрии по Na^+ в маточном растворе и составляло после четырехкратной обработки цеолитов 70-75% экв.

Разложение гидропероксида циклогексена в реакторе проточного типа над стационарным слое оксидных или цеолитных катализаторов в зависимости от условий реакции

может протекать в двух направлениях: мономолекулярного распада с образованием непредельных спиртов и кетонов или дегидратацией с получением циклогексадиена – 1,3 по схеме :



Основными факторами влияющими на показатели реакции разложения гидропероксида циклогексенила являются температура и природа катализатора. Как видно из данных таб. 12, на активном оксиде алюминия даже при температуре 100-150⁰С гидропероксид частично превращается в циклогексадиен-1,3. Преобладающим направлением является мономолекулярное превращение гидропероксида в циклогексенон. Повышение температуры выше 150⁰С приводит к увеличению доли продуктов дегидратации – циклогексадиенов, которые частично подвергаются диспропорционированию в циклогексен и бензол. Превращение гидропероксида циклогексенила на γ - Al₂O₃ при этих условиях сопровождается сильным коксообразованием на поверхности катализатора, что обусловлено наличием у последних сильных кислотных центров, ответственных не только за превращения гидропероксида, но и за дегидратацию образующегося непредельного спирта в циклогексадиен-1,3. Конденсация последнего и приводит к образованию углистых соединений. В отличие от γ - Al₂O₃ на синтетическом мордените и на природных цеолитах, переведенных в Н-форму, превращение гидропероксида протекает более селективно и при температуре 70-100⁰С. Как видно из данных таб.12, основными продуктами реакции являются циклогексенол и циклогексенон. При этих условиях на цеолитных катализаторах образование углистых отложений практически не наблюдается. При оптимальных условиях, температуре 80-100⁰С и объемной ско-

Таблица 12

Условия и результаты опытов по превращению циклогексенил гидропероксида над оксидом алюминия и цеолитных катализаторов.

Условия опытов		Конверсия гидропероксида, %	Состав катализатора ,масс%				
T, °C	Объемная скорость τ ⁻¹		Циклогекс-2-ен-1-ол	Циклогекс-2-ен-1-он	Оксид циклогексан	Циклогексидиены	бензол
Катализатор: активный оксид алюминия							
70	8,0	42,3	69,2	24,8	6,0	-	-
80	8,0	58,4	63,8	29,1	7,1	-	-
90	8,0	66,0	60,4	31,7	7,9	-	-
100	8,0	72,5	58,3	30,4	7,7	3,6	-
120	10,0	82,0	56,7	30,5	7,7	5,1	-
150	10,0	90,7	49,4	33,6	6,4	10,6	-
180	10,0	96,2	40,6	34,0	5,7	17,4	2,3
200	12,0	100,0	33,5	38,5	2,9	20,0	5,1
220	12,0	100,0	33,0	35,7	2,8	23,2	5,3
Катализатор: синтетический морденит (Si:O ₂ / Al ₂ O ₃ =10) Si:O ₂							
70	8,0	30,4	81,3	15,9	2,8	-	-
80	8,0	48,3	83,0	12,9	4,1	-	-
90	8,0	52,4	83,8	10,8	5,4	-	-
100	8,0	56,0	78,0	15,7	3,9	2,4	-
120	8,0	59,2	72,4	22,4	2,0	3,2	-
Катализатор: природный морденит (Чананаб)							
70	8,0	36,0	80,0	16,9	3,1	-	-
80	8,0	52,0	81,2	14,2	4,6	-	-
90	8,0	55,3	84,2	11,4	4,4	-	-
100	10,0	53,3	84,0	10,0	3,0	3,0	-
120	12,0	52,3	85,7	7,7	3,0	3,6	-
Катализатор: природный клиноптиловит (Ай-Даг)							
80	8,0	48,0	80,4	15,6	4,0	-	-
90	8,0	55,1	80,4	13,5	6,1	-	-
100	8,0	63,7	79,6	11,0	7,0	2,4	-
100	10,0	62,0	81,0	13,8	5,2	-	-
100	12,0	58,4	83,2	12,1	4,7	-	-

рости подачи сырья 8-12 ч⁻¹, на H-формах как синтетического морденита так и природного цеолита, суммарный выход непредельного спирта и кетона достигает 42,4-52,0%, а селективность составляет 80,5-86,6% при 100% превращении гидропероксида циклогексенила. Полученные результаты показывают, что синтетический и природный мордениты переведенные в H-форму способствуют селективному превращению гидропероксида в непредельные спирты и кетоны.

ВЫВОДЫ

1. Развито новое научное направление в жидкофазной окислительной функционализации непредельных моно- и полициклических углеводородов путем каталитической активации кислорода и селективного накопления гидропероксидов с последующим диспропорционированием их с непредельными углеводородами в присутствии переносчика активного кислорода. Использование последнего способствует превращению пероксидных соединений с высокой селективностью (71,5 - 76,3%), которые в результате диспропорционирования с циклоолефинами селективно превращаются в непредельные спирты, эпоксины и кетоны в условиях соответствующих требованиям «зеленой химии».[20,24,27,52,54]
2. Впервые исследованы реакции совместного получения эпоксидов, непредельных спиртов и кетонов алициклического ряда различной структуры и разработаны эффективные способы селективного получения циклогекс-1-ен-3-ола и эпоксидов циклогексена, метил-циклогекс-1-ена, бицикло[2.2.1]гепт-2-ена, 4-этиленциклогекс-1-ена, тетрагидроиндена, и трициклических непредельных углеводородов различного состава. При найденных оптимальных условиях выход гидропероксидов составляет 28.0-39.0%, а степень диспропорционирования их в монофункциональные кислородсодержащие соединения достигают 91.0-95.0%.[23,33,34,53]
3. Осуществлен комплекс исследований по подбору каталитической системы для стадии жидкофазного окисления циклоолефинов соответствующие гидропероксиды и совместных превращений синтезированных гидропероксидов и циклоолефинов различной структуры. Установлены основные закономерности жидкофазного окисления циклогексена, изомеров метилциклогексена и метилциклопентена в соответствующие гидропероксиды с участием каталитической системы $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ и превращения их с циклоолефинами в непредельные спирты и эпоксины с участием синтезированных молибденовой и вольфрамовой сини- $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MeOBr}_n \cdot 2\text{HBr}]$ (где $\text{Me} = \text{Mo}$ и W). При найденных оптимальных условиях содержание гидропероксидов в оксидате составляет 37,9-46,2%, а селек-

тивность 75,7-83,0%, при конверсии циклоолефина 36,4-52,2%. [3,4,7,9,35-39,42-47]

4. При одновременном участии эквимольных количеств кобальт- и молибденсодержащих катализаторов в реакции окисления, формирование активных интермедиатов и перенос электрофильного кислорода из молекулы гидропероксида в состав непредельного углеводорода приводит к накоплению значительного количества бифункциональных или олигомерных соединений. Использование аддитивно нанесенных на микроструктурированный углеродный материал бромидов или оксобромидов кобальта и молибдена в качестве катализатора отдельных стадий способствует независимому формированию активных интермедиатов и селективному превращению их в целевые продукты.
5. Разработаны двухстадийные способы пяти и шестичленных алициклических непредельных спиртов и кетонов при мягких условиях, отвечающих требованиям зеленой химии. -жидкофазным окислением C_5-C_9 алициклических непредельных углеводородов кислородом воздуха с участием $CoBr_2 + Na_2HPO_4$, нанесенного на микроструктурированный углеродный материал, в гидропероксиды при $50-60^{\circ}C$ свыходом 32-47%. [13,14,59,60,]
-последующим превращением оксидата в проточной системе над стационарным слоем природного мordenита при температуре $80-100^{\circ}C$ в непредельные спирты и кетоны. [6,7,16]
6. Изучены кинетические закономерности и механизм совмещенного процесса жидкофазного окисления циклоолефинов в пероксиды и диспропорционирования их с участием моно- и полициклических непредельных углеводородов различной структуры. Обнаружено, что основным направлением превращения циклоолефинов, в первой стадии с участием каталитической системы ($CoBr_2 + Na_2HPO_4$) является внедрение активированного кислорода в C-H связи в α -положении к двойной связи, а во второй стадии индуктивного переноса электрофильного кислородного атома к двойной связи циклоолефина с участием $[(C_2H_5O)_2 MeOBr_n \cdot 2HBr]$. Составлены кинетические

модели каждой стадии, описывающие основные маршруты реакций.[22,25,26,31,32,41]

7. Разработаны методы и изучены основные закономерности процессов получения циклогекса-1,3-диена, изомеров метилциклогексадиена и метилциклопентадиена и показано, что процесс целесообразно осуществить по трехстадийной схеме: накопление гидропероксида циклоолефина, получение смеси эпоксида и непредельного спирта дегидратация оксидата, без его разделения. Избирательность каждой стадии зависит от самой структуры циклоолефинов и наряду с энергией диссоциацией связей С-Н, находящихся в α -положении к двойной связи определяется также позицией метильных групп в молекуле углеводорода. С удалением метильной групп от двойной связи увеличивается селективность совмещенных реакций в направлении получения монофункциональных кислородсодержащих соединений.[1,2,15,17-19,55,61]
8. Разработан метод индуктивного окисления непредельных алициклических углеводородов водным раствором пероксида водорода и его аддуктом с карбамидом в отсутствие уксусной кислоты с участием гетерогенизированных на микроструктурированном углеродном материале кобальт-молибденовой системы без использования агентов межфазного переноса. Изучены закономерности введения оксирановых и гидроксильных фрагментов в состав ди- и трициклических непредельных углеводородов и найдены оптимальные условия получения мостиковых макроциклических эпоксидов и двухатомных спиртов.[8,10-12,21,23,48-51,58]

1. Бабаханов, Р.А. Восстановленный оксидат4-винилциклогексена и его селективное превращение в изомеры этилфенола./ Р.А.Бабаханов, С.И.Садыхзаде, Ф.И.Гарибов, [и др.] // Азербайджанский химический журнал, – 1983. №1, – с.31-34
2. Гарибов, Н.И., Этилпирокатехин и 5,6-диоксииндан – эффективные антиоксиданты / Н.И. Гарибов, С.И.Садыхзаде, Р.Г.Рзаев [и др.] // Аз.хим. журнал, -1984, №3, -с.114-117.
3. Мехтиев, С.Д. -Способ получения циклогексенола и окиси циклогексена. Авт. свид. СССР № 1354644 (1987)/ С.Д.Мехтиев, Х.М.Алимарданов, Н.И.Гарибов, [и др.]
4. Мехтиев, С.Д. Способ получения циклогексенола и циклогексена. Авт. свид. СССР № 1338329 (1987) / С.Д.Мехтиев, Х.М.Алимарданов, Н.И.Гарибов, [и др.]
5. Садыхзаде, С.И. Жидкофазное каталитическое окисление 4-винилциклогексена кислородом воздуха в присутствии биметаллической каталитической системы./ С.И. Садых-заде, Ф.И. Гарибов, Р.А.Кулиев [и др.]//Известия высших учебных заведений СССР. Химия и химическая технология. т. 30, в. 4.-1987. -с.32-35.
6. Алимарданов, Х.М., Гарибов Н.И. Жидкофазное каталитическое окисление 4-винилциклогексена кислородом воздуха с участием бифункционального катализатора//Материалы республиканской конф. посвященной 90-летию З.Г. Зульфугарова, -Баку:-2003, т.1, -с.21-22.
7. Х.М.Алимарданов, Н.И.Гарибов, О.А.Садыгов [и др.]. Диспергированные на Н-мордените молибденовые и вольфрамовые соединения – эффективные катализаторы жидкофазного окисления циклических непредельных углеводородов. Тезисы докладов VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященная 80 летию ИНХП НАН Азербайджана, -Баку, -- 2009.- т.1, -с.156-157.
8. Алимарданов, Х.М. Индуцированное окисление C₈-C₁₀ альфа олефинов в гетерогенной и псевдогомогенной системах в присутствии пероксида водорода/ Х.М.Алимарданов, Н.И.Гарибов // Нефтепереработка, нефтехимия, катализ(Сборник трудов ИНХП НАНА), -Баку: Елм, -2010. - с.193-212.
9. Əlimərdanov, N.M., -Olefin-lərdən diolların alınması ixtira №a 2010 0178, Patent I 2013 0044, Azərbaycan Respublikası / Əlimərdanov N.M, Abbasov M.F., Zeynalov E.B. [və b.].
10. Алимарданов, Х.М. Жидкофазное каталитическое окисление C₆-C₇ циклоолефинов в дикарбоновые кислоты в псевдогомогенной системе/

- Х.М.Алимарданов, О.А.Садыгов, М.Ф.Аббасов, [и др.] // Журнал прикладной химии, -2011, -т.84, вып.2. -с.240-246.
11. Алимарданов, Х.М. Окисление алкилзамещенных циклопентанонов и циклогексанонов в псевдогомогенной системе без участия агентов фазового переноса/ Х.М.Алимарданов Н.И.Гарибов, М.Ф.Аббасов, [и др.] //Журнал общей химии, -2011, -т.81,№ 8, -с. 1319-1325.
 12. Алимарданов, Х.М, Гарибов, Н.И., Абдуллаева, М.Я. [и др.] Структурированные молибденсодержащие углеродные материалы-катализаторы жидкофазного окисления непредельных угле-водородов// VI Международный симпозиум «Фуллерены и нано-структуры в конденсированных средах» Минск, 2011, Сб. науч. статей «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», -Минск: Изд. БГУ, -2011. - с. 248-256.
 13. Алимарданов, Х.М., Абдуллаева, М.Я, Садыгов, О.А. [и др.] Микроструктурированные катализаторы на основе молибденовых комплексов в жидкофазном окислении непредельных углеводородов// XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, -Волгоград: - 25-30 сентября, -2011. -том 3. -с.18.
 14. Абдуллаева, М.Я., Гарибов, Н.И., Велиева, Ф.М., [и др.] Исследование кинетических закономерностей окисления циклогексена пероксидом водорода в адипиновую кислоту с участием псевдогомо-генной каталитической системы// Тезисы докладов республиканской научной конференции посвященной 85-летнему юбилею академику Т.Н. Шахтагину,- Баку: -27-28 октября, -2011. -с. 146-148.
 15. Алимарданов, Х.М. Получение диэпоксидов циклических диенов в жидкой фазе с участием галогенидов металлов и пероксида водорода/ Х.М.Алимарданов, О.А. Садыгов, Н.И.Гарибов, М.Я. Абдуллаева [и др.] // Журнал органической химии, -2012. -т.48. №10. -с.1307-1312. Russian Journal of Organic Chemistry.-2012. -v.48. -p.1302-1308.
 16. Алимарданов, Х.М. Получение алициклических кетонов жидкофазной изомеризацией эпоксидов/ Х.М.Алимарданов, Н.И.Гарибов, М.Ф. Аббасов [и др.] // Азерб.хим.ж., -2012, №2 -с.77-82.
 17. Алимарданов, Х.М. Каталитическое окисление циклических соединений в дикарбоновые кислоты. Новые перспективы. / Х.М.Алимарданов, М.Я. Абдуллаева [и др.] // Процессы нефтехимии и нефтепереработки., -2012. №1. -с.37-62.
 18. Абдуллаева, М.Я., Юнусова, Н.С., Рагимова, Ф.А. [и др.] Аминометилированные производные вици-нальных циклогексан- и

- норборнандиолов и их антимиикробные свойства// Akad. Ə.M.Quliyevın 100 illik yubileyinə həsr olunmuş resp. elmi konfransı. Məruzələrin tezisləri, - Bakı.- 2012. -s.36.
19. Alimardanov, Kh.M., Abdullayeva, M.Y., Qaribov, N.I.[et.al.]. One-reactor obtaining of dicarbo[yclic asids in pseudeho-mogeneous system with molybdenum pero[ocomplekes microstructured on a highly dispersed carbon material//15th-International Congress on Catalysis. -Munich, Germany. -2012. 2.01_1197, www.icc 2012. org
 20. Юнусова, Н.С., Садыгов, О.А., Сулейманова, Э.Т. [и др.] Полициклические диены как перепективное сыры для получения непредельных оксиранов и аминоспиртов// Тезисы докладов VIII Бакинской Международной конференции по нефтехимии, посвященной 80 летию академика Ю.Г.Мамедалиева, ИНХП НАН Азербайджана. – Баку. -03-06 октябрь -2012. -с.65-66.
 21. Абдуллаева, М.Я., Рагимова, Ф.А., Садыгов, О.А. [и др.] Жидкофазное окисление циклогексена и его 4-винилироизводного с применением псевдогомогенных молибден- и кобальтсодержащих каталитических систем// Тезисы докладов VIII Бакинской Международной конференции по нефтехимии, посвященной 80 летию академика Ю.Г.Мамедалиева, ИНХП НАН Азербайджана. –Баку:- 2012.-03-06.октябрь, -с. 350-351.
 22. Велиева, Ф.М., Абдуллаева, М.Я., Рагимова, Н.М. [и др.] Кинетическое моделирование процесса окислительного дигидроксилирования 4-винилциклогексена в псевдогомогенной системе.Материалы VIII Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии. –Баку:- 2012. -03-06. октябрь, -с. 358-359.
 23. Алимарданов, Х.М. Окислительное дигидроксилирование циклических непредельных углеводородов с винил- и норборненовыми фрагментами в псевдогомогенной системе/ Х.М.Алимарданов, Н.И.Гарибов,М.Я.Абдуллаева // Журнал общей химии, -2013. -т.83(145), №1, -с.70-79.
 24. Алимарданов, Х.М. Жидкофазное окисление C₆-C₈ циклоолефинов кислородом воздуха с участием металлосодержащих микроструктурированных карбоновых материалов/Х.М.Алимарданов, Н.И.Гарибов // Журнал общей химии, -2013. -т. 83. (145), № 11. -с. 1822-1828.
 25. Алимарданов, Х.М.Каталитическое окисление C₅-C₁₂ алициклических углеводородов и их производных в алифатические дикарбоновые кислоты. Новые перспективы. / Х.М.Алимарданов, О.А. Садыгов,

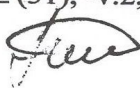
- Н.И.Гарибов // Сборник обзорных статей ИНХП НАНА, -Баку: «Элм» - 2013. -с.163-251.
26. Алимарданов, Х.М., Аббасов, М.Ф., Гарибов, Н.И. [и др.] Селективное окисление циклоолефинов пероксидом водорода и разработка получения C₆-C₁₂ карбоновых кислот высокой чистоты./ I International Chem. and Chemical Engineering conference, -Baku:-2013, -S.I. -p.237-240.
 27. Гарибов, Н.И. C₆-C₈ tsikloolefinlərin kobalt bromid və molibden oksobromid qarışığının iştirakında havanın oksigeni ilə oksidləşdirilməsi//“Neft kimyası və neft emalı” jurnalı, NKPI, -2014. -с.15, № 4(60), -s. 290-297.
 28. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Агабейли, Г.Б. [и др.] Индуцированное окисление тетрагидро-индена и 5-винилнорборнена кислородом воздуха в присутствии металлосодержащих углеродных материалов// Материалы 11 международной научно-практической конференции “ TREND of MODERN SCIENCE - 2014” -30 май -7 июнь. -v.23. Chemistry and chemical technology. Science and Education LTD. -Sheffield UK -p.20-29.
 29. Qaribov, N.I. Joint transformations of hydroperoxide cyclohexene by molybdenum compounds //Science, Technology and Higher Education: Materials of the VI International research and practice conference, -Westwood, Canada: -12-13 November, -2014, -p.68-75.
 30. Садыгов, О.А., Алимарданов, А.М., Гарибов, Н.И. Эпоксидирование замещенных трицикло [6-2-1-0²⁻⁶]дец-3-енов с оксопероксокомплексами металлов III и VI групп // Тезисы докл. респ.. науч.прак. конф., посв. 100-ию acad. С.Д. Мехтиева -Баку: -2014. –т. 1. -с.45.
 31. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Гарибов, Н.И.Селективное окисление циклогексена и циклододецена в соответствующие дикарбоновые кислоты с участием псевдогомогенных каталитических систем // Тезисы докл. респ. научно-прак. конф., посв. 100-ию acad. С.Д. Мехтиева, -Баку: -2014. –т.1. - с.62-66.
 32. Садыгов, О.А., Алмарданова, М.Б., Рагимова, Ф.А., [и др.]. Эпоксидирование полициклических непредельных углеводородов пероксидом водорода в присутствии оксопероксокомплексов переходных металлов// Тезисы докл. респ. науч-но-прак. конф., посв. 100-ию acad. С.Д. Мехтиева, - Баку: -2014. –т.2. -с.27-34.
 33. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Агабейли, Г.Б. Окисление трициклических олефинов кислородом воздуха с участием металлосодержащих высокодиспергированных углеродных матариалов//

- Тезисы докл. респ. научно-прак. конф., посв. 100-ию acad. С.Д. Мехтиева -Баку: -2014. –т. 2. - с.35-42.
34. Гарибов, Н.И., Агабейли, Г.Б., Алимарданов, Х.М. [и др.]. Жидкофазное гомогенное каталитическое окисление C₆-C₈ циклоолефинов кислородом воздуха в присутствии бифункциональных соединений переходных металлов // Тезисы докл. респ. научно-прак. конф., посв. 100-ию acad. С.Д. Мехтиева, - Баку: - 2014. –т. 1. - с.66-68.
35. Дадашева, Н.Р., Джафарова, Р.А., Азизбейли, Э.И. [и др.]. РЗЭ-содержащие полиоксометаллаты в качестве эффективных катализаторов конденсации кетонов и гликолей // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» -2-5 октября, –Новосибирск: -2014. –т. II -с. 255.
36. Qaribov, N.I., Dadashova, N.R., Azizbayli, E.I. [et.al]. Liquid phase oxidation of cyclohexene, methylcyclohexene with hydrogen peroxide in the presence of rare earth containing polioxometalates//1st International Scientific Conference of Young Scientist And Specialists. The Role Of Multidisciplinary Approach In Solution Of Actual Problems Of Fundamental And Applied Sciences (Earth,Technical And Chemical) P-15-16 October. -2014. –Baku: -p.368.
37. Гарибов, Н.И. Эпоксидирование продуктов каталитической содимеризации циклопента и гексадиеновых углеводородов пероксидом водорода с участием лантанид- молибденовых комплексов/ Н.И.Гарибов, Н.Р. Дадашева, Х.М. Алимарданов [и др.]. // Журнал общей химии, -2015. - т. 85 (147). № 1. - с. 726-734.
38. Дадашова, Н.Р., Джафарова, Р.А., Алимарданов, Х.М. [и др.]. Пероксовольфрамные и молибдено-вые комплексы редкоземельных элементов-эффективные катализаторы конденсации кетонов и гликолей.// Материалы научно-прак. конф. посв. 91-ию общенационального лидера Г.Алиева. –Баку: - 2014. -т.1, -с.58-60.
39. Dadashova, N.R., Qaribov, N.I., Alimardanov, Kh.M. [et.al.]. Peroxocomplexes containing rare earth elements of oxidation reaction of mono and unsaturated hydrocarbons with hydrogen peroxide// XII European congress on catalysis «CATALYSIS Balancing the use of fossil and renewable resources », -Kazan (Russia): -30th avgust-4 september, -2015.- p.706-708.
40. Гарибов, Н.И. Получение и превращения гидропероксида изомеров метилциклогексена в присутствии бромида кобальта и оксобромида молибдена // Сборник трудов международной ежегодной научно - практической конференции « Актуальные проблемы современной химии и биологии» посв. 92–ию национального лидера Гейдар Алиева,-Баку: - 2015. -05-06 май, –т. II, -с. 205- 209.

41. Əlimərdanov, H.M. Qaribov, N.I. Abbasov, M.F. [və b.]. - İkiesəslı turşuların alınma üsulu, İxtira №a 2011 0095, Patent I 2015 0057, Azərbaycan Respublikası/ Qaribov, N.I. Abbasov, M.F. [və b.].
42. Qaribov, N.I. Liquid-phase hydroperoxide oxidation of C₆ and C₈ unsaturated alicyclic hydrocarbons in the presence of oxobromide Mo(V) modified by phosphorus ions //Processes of petrochemistry and oil refining - v.17, №4, -2016. -p.292-300.
43. Дадашова, Н.Р., Джафарова, Р.А., Алимарданов, Х.М. [и др.]. Конденсация кетонов и гликолей с участием РЗЭ-содержащих полиоксометаллатных систем // Кластер конференции по органической химии "Орг Хим-2016" Санкт-Петербург(пос.Репино), - 27июня-01 июля -2016. -с. 313.
44. Мусаева, Э.С., Алимарданов, Х.М., Дадашова, Н.Р., [и др.]. Эпоксидирование тетрацикло[6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}]додец-4-ена и его алкилпроизводных пероксидом водорода в присутствии полиоксопероксометаллатных катализаторов//Химические реактивы,реагенты и процессы малотон. хим. реактив-2016 XXX Меж. науч.тех. конф.посв. акад. АН РБ Д. Л. Рахманкулова г. Уфа, -14-16 ноября -2016. -с. 39-40.
45. Musayeva, E.S., Alimardanov, H.M., Qaribov, N.I. Heteropoly compounds of tungsten and molybdenum modified containing rare-earth elements as active catalysts of oxydation unsaturated alicyclic C₆-C₁₂ hydrocarbons in the presence of hydrogen dioxide // X Международная конференция «Механизмы каталитических реакций», - Светлогорск: Калининградская область, Россия. -Октябрь 2-6, -2016. -с. 206.
46. Najafova, M.A., Qaribov, N.I., Alimardanov, X.M. The Radical Nature of Cobaltmolibdenum Catalysts //X Международная конференция «Механизмы каталитических реакций», -Светлогорск: -2-6 Октября, - 2016. -с. 207.
47. Дадашова, Н.Р., Мусаева, Э.С., Рзаева, Н.А. [и др.]. Жидкофазное окисление C₇-C₉-циклоолефинов пер-оксидом водорода с участием РЗЭ-содержащих полиоксо-молибдено-вых систем// IX Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция По Нефтехимии -4 – 5 Октября, -2016. -с. 80.
48. Алимарданов, Х.М., Мусаева, Э.С., Гарибов, Н.И. [и др.]. Эпоксидирование циклододецена пероксидом водорода в присутствии РЗЭ - Содержащих Гетрополисоединений’//Сборник Трудов Международной Ежегодной Научно -Практической Конференции « Актуальные Проблемы Современной Химии И Биологии» Посвященной

- 93 –Ей Годовщине Рождения Национального Лидера Гейдар Алиева, - Баку: - 2016. -12-13 Май –т. I, -с. 124-129.
49. Алимарданов, Х.М., Мусаева, Э.С., Гарибов, Н.И. Жидкофазное окисление пироконденсата фракции 120-150°С пероксидом водорода с участием ГПС модифицированными катионами церия и гадолиния// IX Бакинская Международная Мамадалиевская Конференция по нефтехимии, -Баку: -4 – 5 Октября -2016. - с. 79.
50. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Гарибов, [и др.]. Электрофильное окисгенирование непредельных тетрациклических углеводородов пероксидом водорода в присутствии РЗЭ-содержащих гетеропли-кислот// Сборник Трудов Международной Ежегодной Научно-Практической Конференции « Актуальные Проблемы Современной Химии И Биологии» посвященной 93 –ей годовщине рождения национального лидера Гейдар Алиева, -Баку: -12-13май, -т. I, - с.135-139.
51. Алимарданов, Х. Эпоксидирование тетрациклододецено-вых углеводородов $H_2O_2 \cdot CO(NH_2)_2$ в присутствии гетерополи-соединений, содержащих катионы редкоземельных металлов/ Х. М. Алимарданов, О. А.Садыгов, Н.И. Гарибов [и др.]. //Журнал общей химии. -2017. -т. 87. № 2, -с. 230-237.
52. Алимарданов, Х. М. Влияние радикальной природы кобальтмолибденовых гетерополисоединений на процессы жидкофазного окисления C_6-C_9 циклоолефинов / Х. М.Алимарданов, М.А. Наджафова, Н.И.Гарибов [и др.].// Аз. хим. Журнал, -2017. №2 - с.44-49.
53. Алимарданов, Х. М. Совмещенные реакции получения эпоксида норборнена и циклогексенола с участием молибденсодержащего углеродного мате-риала / Х. М.Алимарданов, О.А. Садыгов, Н.И.Гарибов, Э.С.Мусаева, Н.Р. Бабаев [и др.]. //Журнал «Проблемы химии», -2017. №3(15),-с.248-254.
54. Алимарданов, Х.М. Диспропор-ционирование молекулярного кислорода в реакции двухстадийного жидкофазного окисления изомеров метилциклопентена/Х.М.Алимарданов, О.А.Садыгов, Н.И.Гарибов, [и др.] // Журнал «Проблемы химии», -2017. №4, -с.418-424.
55. Садыгов, О.А. Жидкофазная окислительная функционализация органических соединений пероксидом водорода в системе, индуцирующей электрофильные реагенты / О.А.Садыгов, Х.М.Алимарданов, Н.И.Гарибов, [и др.] // Журнал «Процессы нефтехимии и нефте-переработки», - 2017. №3, -с.89-143.

56. Наджафова, М.А., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С. [и др.] Радикальная природа тербийполиоксивоольфрамовых систем в присутствии H_3PO_4 и $H_2C_2O_4$ кислот// Межд. научно-технической конф. «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посв. 100-ию acad. Б.К.Зейналова, -Баку: -29-30 июня, -2017. -с.184.
57. Dadashova, N.R., Musayeva, E.S., Qaribov, N.I. [et.al]. Polyoxocomplexes containing rare earth elements (Gd, Nd, Ce, La) as effective catalysts of oxidation reaction of unsaturated hydrocarbons in the presence of hydrogen peroxide// Межд. научно-технической конф. «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посв. 100-ию acad. Б.К.Зейналова, -Баку: -29-30 июня, -2017. -с.157.
58. Алимарданов, Х.М. Эпоксидирование и окислительное дегидроксилирование C_{10} - C_{13} непредельных мостиковых углеводородов с участием пероксида водорода и модифицированных форм гетеромол-ибденовых соединений / Х.М.Алимарданов, О.А.Садыгов, Н.И.Гарибов, Н.Р.Дадашова [и др.] // Нефтехимия , -2017. –т. 57, №3, -с. 304-312.
59. Гарибов, Н.И. Исследование совмещенных реакций получения цикл-гекс-1-ен-3-ола, эпоксида 4-винилциклогексена и тетрагидроиндена в присутствии “in situ” образующегося пероксокомплекса молибдена// Kimya problemləri, -2018. (16), №1, -с.136-144.
60. Гарибов, Н.И. Совмещенные реакции получения эпоксида циклогексана и циклогекс-1-ен-3-ола в присутствии молибденовой сини //Журнал Процессы нефтехимии и нефтепереработки, - 2018. №1, -с.17-26.
61. Garibov, N.I. Каталические превращения циклогексена в присутствии цеолитных и оксидных катализаторов/ N.I. Garibov.// American Scientific Journal, -2019. № (31), -v.2, -p.63-66.



Защита состоится 12 февраля 2020 год в 10⁰⁰-часов на заседании Диссертационного Совета D1.16 в Институте Нефтехимических

Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Адрес: AZ 1025, г Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Институте Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана

Электронные версии диссертации и автореферата размещены на официальном интернет сайте www.nkpi.az

Автореферат разослан 29 декабря 2019 г

Подписано к печати:

Формат бумаги:

Объем:

Тираж: 120