

УДК 547.597: 542,934:541.127

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДОВ ПРИ ДВУХ-СТАДИЙНОМ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ИЗОМЕРОВ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНА В НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СПИРТЫ И ЭПОКСИДЫ

Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, О.А. Садыгов, Э.С. Мусаева

*Институт нефтехимических процессов им.акад. Ю.Г. Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: anipcr@dcacs.ab.az*

Изучена реакция жидкофазного окисления изомеров метилциклопентена в гидропероксиды с участием $CoBr_2 + Na_2HPO_4$, нанесенного на мезопористый углеродный материал, с последующим диспропорционированием оксидата в соответствующие эпоксиды и непредельные спирты в присутствии высокодиспергированного углеродного материала, модифицированного молибденовой синью. Установлено, что при конверсии исходных соединений 25.0-30.0 % в стадии окисления высокая селективность по эпоксидам и непредельным спиртам достигается в стадии диспропорционирования. Образование полифункциональных олигомерных соединений сводится к минимуму.

Ключевые слова: *изомеры метилциклопентена, окисление и диспропорционирование, кислород воздуха, гетерогенизированные соединения кобальта(II) и молибдена*

В связи с увеличением объема производства продуктов пиролиза нефтяных фракций становится актуальной проблема использования полученных жидких продуктов, в частности, циклопентадиена и его метилпроизводного. Кислородсодержащие производные, полученные из метилциклопентена и метилциклопентадиена, применяются в качестве душистых соединений, фармацевтических препаратов, сельскохозяйственных средств борьбы с вредителями, биологически активных веществ и т.д. [1-3].

Ранее нами было исследовано жидкофазное каталитическое окисление циклогексена и его метил- или винилпроизводных кислородом воздуха как в одну стадию, с участием биметаллических каталитических систем

[4,5], так и по двухстадийной схеме, окислением циклоолефинов в гидропероксиды и использованием последних для эпоксидирования соответствующих непредельных углеводородов [6,7]. Основным недостатком одностадийного окисления с участием кислорода воздуха является образование сложной смеси продуктов окисления и значительного количества (около 12-20%) кислородсодержащих олигомерных соединений, что указывает на превращение гидропероксида по разветвленному механизму [8].

В настоящей статье нами приведены результаты исследования двухстадийного окислительного превращения изомеров метилциклопентена в соответствующие эпоксиды и непредельные спирты с использованием кобальт и молибденсодержащего углеродного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 1- и 3-метилциклопентены (1- и 3-МЦПЕ) со степенью чистоты 98.0-98.5% получены изомеризацией циклогексена над $\gamma-Al_2O_3$ при температуре

280-300⁰С с последующей четкой ректификацией изомеризата.

Катализаторы жидкофазного окисления и эпоксидирования циклоолефинов готовили по ранее описанной методике [9].

Опыты по окислению изомеров МЦПЕ кислородом воздуха проводили в отсутствие растворителя на лабораторной установке со стеклянным реактором барботажного типа, снабженного фильтром Шотта, приемником Дина-Старка, термопарой, системой холодильников и ловушек. Температура реакции 40-70⁰С, катализатор $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, нанесенный на высокодиспергированный углеродный материал. Скорость подачи очищенного воздуха 15-20 л/час на 100 г сырья. Количество образующего гидропероксида определяли йодометрическим титрованием.

Состав оксидата после восстановления раствором Na_2SO_3 анализировали на хроматографе «Цвет-500» с пламенно-ионизационным детектором, колонка 200 x 2 мм, фаза полиэтилен-гликольсукцинат на хромосорбе (5 мас%), газ-носитель гелий, $T_{\text{к}}-160^0\text{C}$, $T_{\text{исп}}-240^0\text{C}$.

Эпоксидирование проводили в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном магнитной мешалкой и электронагревателем. Реактор с оксидатом и катализатором продували азотом и нагревали до заданной температуры. Реакцию проводили до полного расходования гидропероксида.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что направление реакции жидкофазного окисления циклоолефинов, в частности, изомеров МЦПЕ кислородом воздуха, определяется прочностью связи С-Н в молекуле субстрата. В этом отношении, энергетически наиболее выгодными являются связи С-Н, находящиеся в α -положении к кратной связи [7].

Результаты опытов по окислению 1-МЦПЕ приведены в табл.1, из которой видно, что окисление этого углеводорода начинается уже при 40⁰С с образованием гидро-пероксида. Количество последнего за 6 ч достигает 8.1%. В оксидате накопление других продуктов окисления не наблюдается. При температуре 50⁰С, и особенно 70⁰С, скорость окисления 1-МЦПЕ существенно увеличивается и выход гидропероксида за 6 часов достигает 13.5 и 24.2%, соответственно. В оксидате накапливается до 33.7-39.0% гидропероксида. Образование эпоксида и неидентифицированных нами высококипящих продуктов наблюдается при температуре 50-70⁰С. Согласно табл. 1. при 50⁰ С образование эпоксида и

неидентифицированных соединений наблюдается после 4-х часов продолжительности реакции.

После восстановления оксидатов, полученных при 40⁰С (время реакции 6 ч) и 50⁰С (время реакции 4 ч) раствором Na_2SO_3 и отгонки непрореагировавшего 1-МЦПЕ, были получены только изомеры 1-метилциклопентенола. При этих условиях образование других продуктов восстановления, практически не наблюдалось. Из оксидата 1-МЦПЕ, полученного при 70⁰С, наряду с непредельными спиртами выделен также эпоксид, а в остатке - высококипящий продукт окисления (2.6%-5.6%).

В отличие от 1-МЦПЕ скорость окисления 3-МЦПЕ более высокая, и при температуре 40-50⁰С выход гидропероксида достигает 27-28.5%, что обусловлено наличием в его молекуле С-Н связи у третичного атома углерода в α -положении к кратной связи (табл. 2). Кроме того, известно, что гидропероксидная группа у третичного углеродного атома по сравнению со вторичным и первичным более стабильна.

Табл. 1. Влияние различных факторов на выход гидропероксида при жидкофазном окислении 1-метилциклопентена кислородом воздуха в присутствии $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ($m_{\text{CoBr}_2} = 2.74 \times 10^{-4}$ моль/моль МЦПЕ, моль. соотн. $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = 2:1$, $C_{\text{МЦПЕ}} = 0.1$ моль)

T, °C	τ, час	Скорость подачи воздуха, л/час.	Конверсия МЦПЕ, %	Состав оксидата, масс %					Селективность по ГП, %
				Гидропероксид МЦПЕ	Эпоксид	Непредельный спирт	Возвратн. МЦПЕ	Неидентиф. соед.	
40	6	15	25.3	32.0	---	---	68.0	---	100
50	2	15	17.0	22.2	---	---	77.8	---	100
50	4	15	28.5	35.7	---	---	64.3	---	100
50	6	15	39.1	34.5	6.9	3.2	52.8	2.6	73.6
50	8	15	42.4	26.5	10.2	8.8	49.4	5.1	52.4
50	6	20	43.2	33.7	8.0	5.4	48.6	4.3	65.6
50	6	25	45.0	29.8	9.8	7.2	46.8	6.4	56.0
70	2	15	21.4	19.3	4.4	2.8	72.5	1.0	70.3
70	4	15	42.3	33.3	8.2	6.0	49.5	3.0	66.0
70	6	15	62.0	39.0	14.6	10.2	30.6	5.6	56.2
70	8	15	68.5	41.0	16.0	12.3	24.9	6.8	54.6

Табл. 2. Влияние различных факторов на выход гидропероксида при жидкофазном окислении 3-метилциклопентена кислородом воздуха в присутствии $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ($m_{\text{CoBr}_2} = 2.74 \times 10^{-4}$ моль/моль МЦПЕ, моль. соотн. $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = 2:1$, $C_{\text{МЦПЕ}} = 0.1$ моль)

T, °C	τ, час	Скорость подачи воздуха, л/час	Конверсия МЦПЕ, %	Состав оксидата, масс. %					Селективность по ГПМЦПЕ, %	Селект. по монооксипродук., %
				Гидропероксид	Эпоксид	Непредельный спирт	Возвратный МЦПЕ	Неидент. прод.		
40	6	15	28.2	35.3	-	-	64.7	-	100	100
50	2	15	21.3	27.3	-	-	72.7	-	100	100
50	4	15	30.6	27.4	6.0	2.8	62.0	1.8	72.1	95.3
50	6	15	42.4	33.8	8.1	4.5	49.4	4.2	66.8	91.7
50	8	15	46.7	29.1	11.2	7.6	45.1	7.0	53.0	87.2
65	2	15	25.3	25.9	4.0	2.1	68.0	-	80.9	100
65	4	15	38.0	32.3	6.2	4.0	54.0	3.5	70.2	88.2
65	6	15	57.4	29.8	17.3	12.1	34.8	6.0	45.7	90.8
65	8	15	61.8	27.1	19.5	14.4	30.8	8.2	39.1	87.7

65	6	20	60.1	31.2	18.0	12.2	32.3	6.3	46.1	89.1
65	6	25	64.5	32.9	19.1	12.8	28.4	6.8	45.9	90.5

Полученные оксидаты без выделения непрореагировавшего МЦПЕ подвергались дальнейшему восстановлению в присутствии молибденовой сини, нанесенной на высокодиспергированный углеродный материал. Селективность данной реакции существенно зависит от молярного соотно-

шения МЦПЕ:ГПМЦПЕ и продолжительности реакции. Согласно данным табл.3, при молярном соотношении 2:1, продолжительности 120-150 мин. и температуре 60-70⁰С селективность по эпоксиду достигает 90-95%. При этом образуется смесь следующих соединений:

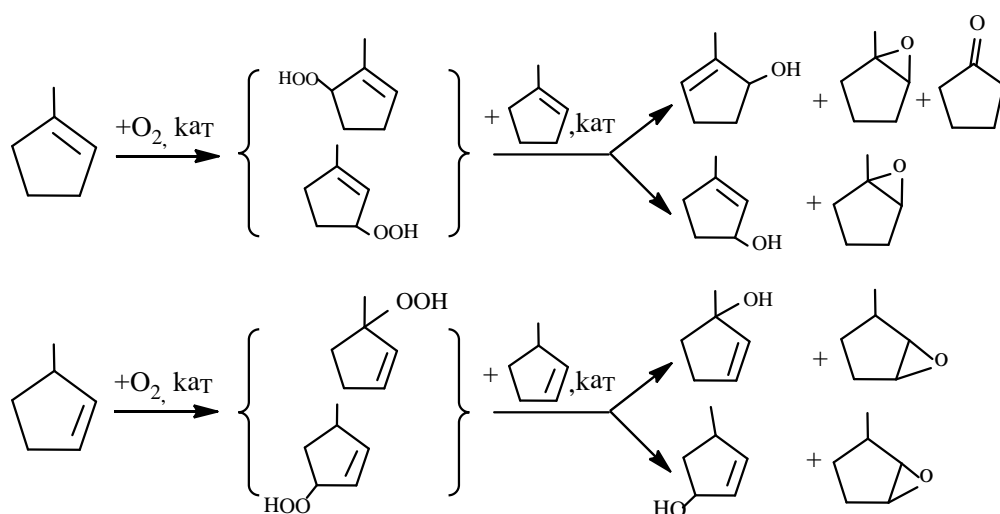


Табл. 3. Влияние молярного соотношения исходных реагентов и продолжительности на реакцию совмещенного превращения изомеров метилциклопентена (МЦПЕ) и их гидропероксидов (ГПМЦПЕ) (Т-70⁰С, растворитель-толуол, количество катализатора MoO_mBr_n x 2HBr_(m=1,2 ;n=1,2) -1.22 x 10⁻⁴г-ион Moⁿ⁺/мольМЦПЕ)

Молярное соотношение МЦПЕ: ГПМЦПЕ	Продолжительность, τ, час	Степень превр., %		Состав оксидата *, % масс						Селект.** по эпоксиду, %
		МЦПЕ	ГПМЦПЕ**	Эпоксид	Непр.спирт	Непр.кетон	Эпоксиспирт	Возврат. МЦПЕ	Неидент.соед	
Исходная смесь 1-метилциклопентена и его гидропероксида (2:1)										
1:1	3	55.8	63.7	26.6	40.6	7.8	2.3	19.0	3.7	93.0
1,5:1	3	46.2	68.3	22.8	34.1	6.0	4.0	30.1	3.0	91.0
2:1	3	43.5	87.4	29.9	25.0	4.4	4.6	33.3	2.8	95.3
3:1	3	32.0	94.8	24.4	24.7	2.2	1.3	47.8	---	95.5
4:1	3	24.8	95.0	21.6	19.4	2.6	---	56.5	---	97.0
1.5:1	1	12.0	21.3	7.9	40.0	3.2	---	48.3	---	99.5
1.5:1	2	43.4	48.7	27.4	29.8	5.2	5.0	30.1	2.5	95.3
1.5:1	4	54.6	82.0	32.2	28.4	5.5	6.1	23.8	4.0	93.8

1.5:1	5	57.1	89.1	33.2	27.5	5.8	6.2	22.5	4.8	92.9
Исходная смесь 3-метилциклопентена и его гидропероксида (2:1)										
1.5:1	3	49.3	54.4	29.8	32.3	2.4	6.1	26.8	2.6	95.5
2:1	3	44.3	80.0	30.7	24.5	3.7	4.8	33.6	2.7	96.2
3:1	3	32.5	88.7	25.8	19.1	3.0	2.5	46.8	2.0	95.8
4:1	3	24.7	96.0	21.2	17.2	3.0	2.1	56.5	---	94.8
2:1	1	14.8	27.3	10.7	32.4	3.7	---	53.2	---	96.8
2:1	2	35.7	70.5	25.2	28.6	3.5	1.6	39.1	2.0	97.1
2:1	4	48.6	83.7	33.1	21.9	4.8	5.5	30.9	3.8	94.8

*-оксидат получен после восстановления раствором Na_2SO_3

** - на превращенный гидропероксид МЦПЕ

При более высоких соотношениях МЦПЕ:ГПМЦПЕ степень превращения циклоолефина уменьшается, и для достижения высоких выходов при совместном получении эпоксида и непредельного спирта требуется увеличение числа рециркулярного цикла. Наоборот, при уменьшении молярного соотношения субстрата и гидропероксида от 4:1 до 1:1 конверсия циклоолефина увеличивается, однако повышается также количество высококипящих продуктов, что, по-видимому, связано с дальнейшим превращением образующихся эпоксида и непредельного спирта.

Такая же картина наблюдается при увеличении продолжительности опытов от 2.5 до 5 часов. При мольном соотношении МЦПЕ:ГПМЦПЕ=1.5:1 конверсия циклоолефина повышается от 43.4 до 57.1%, однако из-за увеличения количества

высококипящих олигомерных соединений селективность реакции по эпоксидам снижается от 99.5 до 93.9%.

Таким образом, совместное получение эпоксиметилциклопентана и изомеров метилциклопентенола выгодно отличается от известных тем, что:

- в первой стадии процесса гидропероксид селективно получается при мягких условиях, отвечающих существующим требованиям “зеленой химии”;
- совместное превращение гидропероксида и циклоолефина, минуя стадии их разделения, реализуется также с учетом требований “зеленой химии”;
- при разработанных оптимальных условиях практически достигается количественный выход изомеров метилциклопентенола и метилэпоксициклопентана на превращенный молекулярный кислород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. //М., Химия., 1994, 254 с.
2. Машковский К.Л. Лекарственные средства. 200, т. I. 540с.; т. II. 608с.
3. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Аббасова С.М., Юнусова Н.С. Синтез ацеталей алкил- и циклоалкилциклопентанонов и применение их в качестве отдушек мыл. *Kimya Problemleri*. 2012, №3, с. 332-340.
4. Садых-заде С.И., Гарибов Ф.И., Кулиев Р.А., Гарибов Н.И. Жидкофазное каталитическое окисление 4-винилциклогексена кислородом воздуха в присутствии биметаллической каталитической системы. // *Изв.ВУЗ СССР. Хим. и химич.технол.*, 1987, т. 30, вып.4, с.32-35.
5. Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И. Жидкофазное окисление C_6-C_8 циклоолефинов кислородом воздуха с участием металлсодержащих микро-

- структурированных карбоновых материалов. // Журнал общей химии, 2013, т. 83, №11, с.1822-1829
6. Garibov 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. 2016, vol.17, no. 4, pp.292-301. (In Azerbaijan).
 7. Garibov N.I. Oxidation of cycloolefins C₆-C₈ by oxygen in air in presence of mixtures of cobalt bromide and oxobromide molybdenum. //Processes of petrochemistry and oil refining. 2014, т.15, №4 (60), с. 290-297. (In Azerbaijan).
 8. Рубайло В.Л., Маслов С.А. Жидкофазное окисление ненасыщенных соединений. М.:Химия, 1989, 224 с.
 9. Алимарданов Х.М., Аббасов М.Ф., Велиева Ф.М., Джафарова Н.А., Садыгова Р.Ш. Каталитическое окисление норборнена в норкамфору. // Нефтехимия, 2004, т. 44, №3, с. 196-204.

REFERENCES

1. Hejfic L.A., Dashunin V.M. *Dushistye veshhestva i drugie produkty dlja parfjumerii*. [Aromatic compounds and other perfumery products]. Moscow: Himiya Publ. 1994, 254 p.
2. Mashkovskij K.L. *Lekarstvennye sredstva* [Medicinal products]. Moscow: Novaya volna Publ. 2005, vol. I, 540 з.; vol. II. 608 p.
3. Alimardanov H.M., Sulejmanova Je.T., Abbasova S.M., Junusova N.S. Synthesis of acetals of alkyl- and cycloalkylcyclopentanones and their application as soap odorants. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*. 2012, no. 3, pp. 332-340. (In Azerbaijan).
4. Sadyh-zade S.I., Garibov F.I., Kuliev R.A., Garibov N.I. Liquid-phase catalytic oxidation of 4-vinylcyclohexane by atmospheric oxygen in the presence of bimetallic catalytic system. *Izvestija Vuzov Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya - Chemistry and Chemical Technology*. 1987, vol. 30, no. 4, pp. 32-35. (In Russian).
5. Alimardanov H.M., Garibov F.I. Liquid-phase oxidation of C₆-C₈ cycloolefins by atmospheric oxygen with the participation of metal-containing micro-structured carbon materials. *Zhurnal obshchei khimii - Russian Journal of General Chemistry*. 2013, vol. 83, no. 11, pp.1822-1829.
6. Garibov 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*. 2016, vol.17, no. 4, pp. 292-301. (In Azerbaijan).
7. Garibov N.I. Oxidation of cycloolefins C₆-C₈ by oxygen in air in presence of mixtures of cobalt bromide and oxobromide molybdenum. *Processes of petrochemistry and oil refining*. 2014, vol. 15, no. 4 (60), pp. 290-297. (In Azerbaijan).
8. Rubajlo V.L., Maslov S.A. *Zhidkofaznoe okislenie nenasasyshennyh soedinenij* [Liquid-phase oxidation of unsaturated compounds]. Moscow: Himiya Publ., 1989, 224 p.
9. Alimardanov H.M., Abbasov M.F., Velieva F.M., Dzhafarova N.A., Sadygova R.Sh. *Neftehimija – Petroleum Chemistry*. 2004, т. 44, no. 3, с. 196-204. (In Russian).

DISPROPORTIONATION OF HYDROPEROXIDES IN THE TWO-STAGE LIQUID-PHASE OXIDATION OF METHYL CYCLOPENTENE ISOMERS INTO UNSATURATED ALCOHOLS AND EPOXIDES

Kh.M. Alimardanov, N.I. Garibov, O.A. Sadigov, E.S. Musayeva

*Institute of Petrochemical Processes named after. Yu.Mamedaliyev
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az*

The combined reaction of liquid-phase oxidation of methylcyclopentene isomers into hydroperoxides with carbon-based mesoporous material participation of $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ and their subsequent disproportionation into appropriate epoxides and unsaturated alcohols in the presence of highly dispersed carbon material modified with molybdenum blue has been studied. It revealed that in 25.0-30.0% conversion of initial compounds at the stage of oxidation, the high selectivity by the epoxides and unsaturated alcohols is attained in the second stage of the disproportionation of methylcyclopentene hydroperoxide. The formation of polyfunctional oligomeric compounds is minimized. Therefore, co-production of epoxy methyl cyclopentane and isomers of methylcyclopentenol varies differs as follows:

- in the first stage of the process the hydroperoxide is selectively obtained under mild conditions in line with the current requirements of "green chemistry"*
- co-transformation of hydroperoxide and cycloolefin, bypassing the stage of their separation is also implemented in line with the current requirements of "green chemistry"*
- under the developed optimal conditions, a quantitative yield of methylcyclopentenol and epoxymethylcyclopentane isomers on the converted molecular oxygen is practically attained.*

Keywords: *methylcyclopentene, oxidation, disproportionation, hydroperoxides, epoxides, unsaturated alcohols*

METİLTİKLOPENTENİN İZOMERLƏRİNİN İKİ MƏRHƏLƏLİ MAYE FAZADA OKSİDLƏŞMƏSİ PROSESİNDƏ HİDROPEROKSİDİN DİSPROPORSİONALLAŞMASI NƏTİCƏSİNDƏ DOYMAMIŞ SPİRTLƏRƏ VƏ EPOKSİDLƏRƏ ÇEVRİLMƏSİ

H.M. Əlimərdanov, N.İ. Qəribov, Ö.Ə. Sadıqov, E.S. Musayeva

*AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Az 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az*

Metiltsiklopentenin karbon materialı üzərinə hopturulmuş $\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ iştiraki ilə maye fazada hidroperoksidə oksidləşdirilməsi və alınan hidroperoksidin molibden göyü saxlayan yüksəkdispersli karbon vasitəsilə müvafiq epoksid və doymamış spirtlərə disproporsionallaşdırılması reaksiyası öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, oksidləşmə mərhələsində ilkin maddələrin çevrilmə dərəcəsi 25-30% olduqda, ikinci mərhələdə hidroperoksidin disproporsionlaşdırılması nəticəsində epoksidin və doymamış spirtin yüksək seçiciliklə alınması təmin edilir.

Açar sözlər: *metiltsiklopenten, oksidləşdirilmə və disproporsionallaşdırılma, hidroperoksid, epoksid, doymamış spirtlər*

Поступила в редакцию 09.08.2017.