

ПОЛУЧЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И ОКСИКИСЛОТ ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ЦИКЛОГЕКСЕНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Ф.А.Гусейнова, Х.М.Алимарданов, Н.И.Гарибов, Г.А.Гаджиева

Институт Нефтехимических Процессов имени академика Юсифа Мамедалиева, Азербайджан, Баку
farida.rahimova@rambler.ru

РЕЗЮМЕ

Изучена реакция получения алифатических альдегидов и гидроксикислот жидкофазным каталитическим рециклизационным окислением циклогексена пероксидом водорода. Найдены оптимальные условия реакции окислительной рециклизации циклогексена в алифатические альдегиды и гидроксикислоты в присутствии полиоксофосфомолибденовой кислоты, модифицированной катионами Co^{2+} . (Т-50-60°C, $\tau=5-7$ ч., мольное соотношение $CH:H_2O_2=1:2$, мольное соотношение $CoBr_2:H_3[PMo_{12}O_{40}]=1-3:1$).

Показана зависимость конверсии CH и состава оксидатов от условий реакции окисления. Установлено, что при мольном соотношении $CH:H_2O_2=1:1-2$ и при мольном соотношении $CoBr_2:H_3[PMo_{12}O_{40}]=1:1$ окисление CH протекает в направлении эпоксидирования и гидроксирования с образованием циклического эпоксида и диола, при соотношении $CH:H_2O_2 = 1:2-4$, а при соотношении $CoBr_2:H_3[PMo_{12}O_{40}] = 2-3:1$ окисление CH протекает с рециклизацией цикла с измерение ее исходной структуры с образованием преимущественно оксигексаналя и оксогексановой кислоты с общей селективностью более 75%.

Ключевые слова: окисление, жидкая фаза, окислительная рециклизация, эпоксидирование, дигидроксирование.

Introduction

Кислородсодержащие соединения алифатического и алициклического строения- эпоксиды, спирты, диолы, кетоны, кислоты и т.д., полученные жидкофазным каталитическим окислением углеводов с $C=C$ связью находят широкое применение в качестве исходных соединений в производстве лекарственных препаратов, в парфюмерии, как душистые вещества, для получения промышленного антиоксиданта синтетических каучуков - пирокатехина, а также в качестве синтонов в синтезе различных органических соединений [1-3].

В современной литературе имеется довольно обширный материал по жидкофазному каталитическому окислению циклогексена пероксидом водорода. Основные исследования в этой области касаются окислению циклогексена до адипиновой кислоты или получению эпоксида и диола без изменения структуры исходного углеводорода [4-5]. Работы по мягкой окислительной рециклизации с изменением структуры субстрата

встречаются в эпизодических публикациях. Так в работе [6] описывается окислительное превращение 1-метилциклогексена в мягких условиях ($t=80^{\circ}$, $\tau=24$ часов, мольное соотношение 1-МЦГ: $H_2O_2=1:2$) с участием каталитической системы $W/Zn\cdot SnO_2$ в алифатические альдегиды и оксикислоты [6]. Катализат содержит также циклический эпоксид и диол соответствующей структуры. Образование алифатических оксипродуктов связано с реакциями гидролиза и изомеризации их в соответствующие альдегид и оксикислоту.

Качественные и количественные изменения в составе каталитической системе с введением катионов Co^{2+} в состав полиоксофосформолибденовой кислоты позволяют увеличить не только конверсию исходного сырья, но и изменить направление реакции в сторону окислительной рециклизации с получением кислородсодержащих соединений алифатического строения. Появление в жидкой фазе Mo^{5+} , структура которого носит парамагнитный характер, а также Co^{3+} вносят свои изменения в направлении каталитического превращения углеводов. Варьирование состава гетерополикислоты $Mo-Co-P$ позволяет эффективно использовать их в реакциях окисления и осуществлять кислотные и окислительные превращения углеводов в жидкой фазе.

Целью представленной работы является проведение реакции окислительной рециклизации циклогексена в мягких условиях и получение альдегидов и оксикислот соответствующего линейного строения с высокой селективностью в присутствии полиоксофосформолибденовой кислоты модифицированной катионами Co^{2+} .

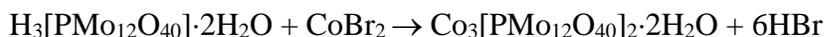
Исходный циклогексен с 99%-ной чистоты был получен дегидратацией циклогексанола над Al_2O_3 при $220-250^{\circ}C$, с объемной скоростью подачи сырья 0,1 л/ч.

$H_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot H_2O$ -полиоксофосмолибденовая кислота марки-МРТУ 6094790-67. $CoBr_2$ -реактив чистоты 99% фирмы SIGMA-ALDRICH.

В качестве окислителя был использован водный раствор пероксида водорода 30-42,5%(ГОСТ 10292-76).

Катализаторы и полученные кислородсодержащие соединения были охарактеризованы современными методами анализа-ИК, ЭПР, РФА, хромато- масс-спектрологии.

Катализатор получали по реакции:



При использовании Co^{2+} , взятого в избыточном количестве по отношению к Mo^{6+} (в моль.), реакция протекает по более сложному маршруту, с частичным замещением катионов Mo^{6+} на Co^{2+} в фрагменте $[PMo_{12}O_{40}]$ с переходом последнего в пероксокомплекс со структурой $[MoO(O_2)_2]^{n-4}$, а также с изменением степени окисления Mo^{6+} и Co^{2+} на Mo^{5+} на Co^{3+} соответственно, согласно данным работы [7].

$H_3[PMo_{12}O_{40}]$ и $CoBr_2$ растворяли в водном растворе пропанола-2 и перемещивали в трехгорлой колбе при $60-70^{\circ}C$, в течении 24 часов.

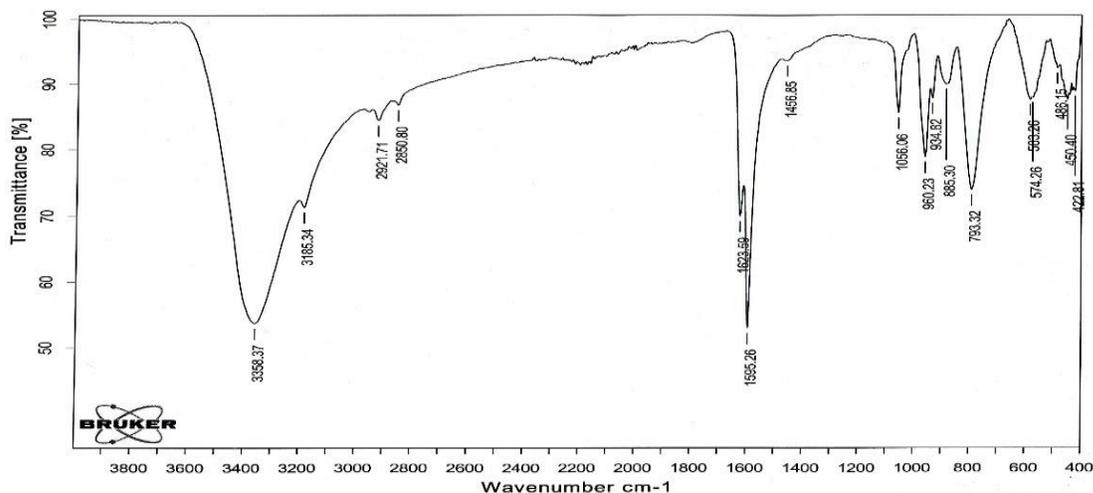


Рис.1. ИК спектр катализатора $\text{Co}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ИК-спектр синтезированного образца катализатора показывает, что пик в области валентных колебаний $421\text{-}429\text{ см}^{-1}$ может быть отнесено к связи типа Co-O-Mo . Надо отметить, что, в процессе приготовления катализатора коричнево-зеленый цвет раствора к концу синтеза переходит в темно-синий цвет (молибденовая синь), что указывает на присутствие в жидкой фазе катионов Mo^{5+} .

В связи с этим нами были сняты спектры ПМР обоих образцов катализатора

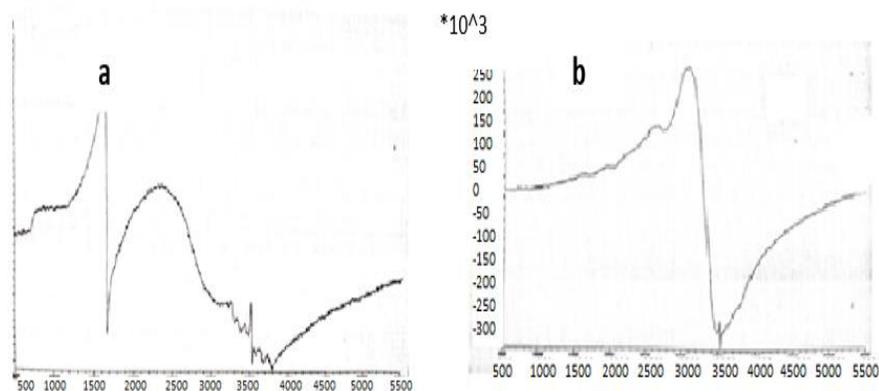
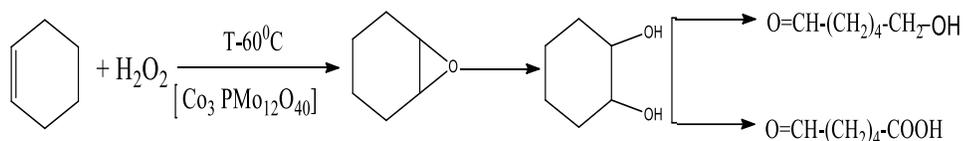


Рис.2. Спектры ПМР катализатора $\text{Co}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 1:1$ (моль) и (б) соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = (2\text{-}3):1$ (моль)

Как видно из приведенного ПМР- спектра (а) наличие двух сигналов обусловленных присутствием СТС от ионов Co^{2+} (триплет $\Delta H_{\text{общ.}}=25,0\text{ мТл}$, $g=4,25$) и широкой полосы ($\Delta H_{\text{общ.}}=80,0\text{ мТл}$, $g=2,00398$) представляющей собой 6 линий характерны для ионов Mo^{5+} . На ПМР-спектре (б) концентрация ионов Mo^{5+} значительно уменьшается при соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 3:1$. На спектре отчетливо появляются СТС от кобальтового катиона Co^{2+} , т.е.увеличивая количество Co^{2+} по отношению к аниону полиоксофосформолибдате $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ молибденовой системе, спектр ПМР будет состоит в основном из катионов Co^{2+} .

Результаты и их обсуждение

Для исследования каталитической активности полиоксофосфор-молибденовой кислоты модифицированной соединениями Co^{2+} в реакции жидкофазного каталитического окисления циклогексена пероксидом водорода была проведена серия экспериментов по определению оптимальных условий процесса. Как было отмечено в литературе [6] данная реакция носит параллельно-последовательный характер, т.е. первичный продукт окисления циклогексена-эпоксидциклогексан подвергается дальнейшему превращению по схеме:



С целью определения оптимальных условий реакции в присутствии ПОМ (перкомомолибдатного) комплекса, образующегося 'in situ', в результате взаимодействия каталитической системы с окислителем, была исследована зависимость конверсии и селективности реакции от различных факторов- температуры, продолжительности эксперимента, мольного соотношения субстрат:окислитель, количества катализатора, а также от соотношения $\text{Co}^{n+}:\text{Mo}^{m+}$.

Как было сказано ранее окисление циклогексена при $T=80^\circ\text{C}$, $\tau=24$ часа, мольном соотношении олефин:окислитель=1:3,4 завершается рециклизацией с образованием 6-оксогептановой кислоты [6]. Наша цель заключалась в определении направления реакции мягкого окисления циклогексена ($T=50-60^\circ\text{C}$, $\tau=5-7$ час, мольное соотношение олефин:окислитель=1:1,2) в зависимости от модификации полиоксофосформолибденовой кислоты катионами Co^{2+} . В связи с этим для сравнения показателей реакции с участием $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 1:1$, и $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 1:2$ были проведены ряд опытов, результаты которых представлены в таблице.

Таблица. Зависимость конверсии и состава оксидата в реакции окислительной рециклизации циклогексена от мольного соотношения $\text{Co}^{n+}:\text{Mo}^{m+}$. Условия реакции: $\tau=5-7$ час, $T=50-70^\circ\text{C}$, моль.соот. циклогексен: $\text{H}_2\text{O}_2=1:2$, кол.кат-ра 1-5% мол.

№	Циклоолефин	Соотношение Со:М	τ , час	Моль ЦГ: H_2O_2	Конверсия ЦГ, %	Состав оксидата, в %				
						C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
1	Циклогексен	0.5:1	5	1:1	45	67.5	32.1	-	-	-
2	-	0.5:1	6	1:1,5	50	52	45	2.5	-	-
3	-	1:1	6	1:1,5	65	39	41	5.2	8.4	6.2
4	-	1.5:1	7	1:1,5	75	20	28	7.8	20.1	24.0
5	-	2:1	5	1:2	82	9.7	11.6	6.3	29.8	42.1
6	-	3:1	6	1:2	84	8.6	10.3	5.5	30.1	45.2
7	-	0.5:1	7	1:2	56	42.1	50.3	4.2	2.3	1.1
8	-	2:1	6	1:2	89	5.5	8.5	8.9	25.7	51.3
9	-	2:1	7	1:1,5	90	5.2	7.9	9.2	30.8	46.4

где C_1 -эпоксидциклогексан, C_2 -циклогексан-1,2-диол, C_3 -2-гидроксициклогексанон, C_4 -6-оксигексаль, C_5 -оксигексановая кислота.

Как видно из данных таблицы мольное соотношение $\text{Co}^{n+}:\text{Mo}^{m+}$ сильно влияет как на направление реакции окисления циклогексена, так и на селективность продуктов окисления. Так, при мольных соотношениях $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 0,5-1:1$ ЦГ: $\text{H}_2\text{O}_2=1:1-1,5$ реакция протекает в направлении эпоксициклирования (39%) и дигидросилирования (41%) циклогексена. С изменением соотношения $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ от (1.5-3):1 происходит изомеризация продуктов эпоксициклирования и гидроксигидрирования с последующей рециклизацией их в соответствующие альдегиды и оксикислоты алифатического ряда (оксигексаналь-30,8% и оксигексановой кислоты-51,3%).

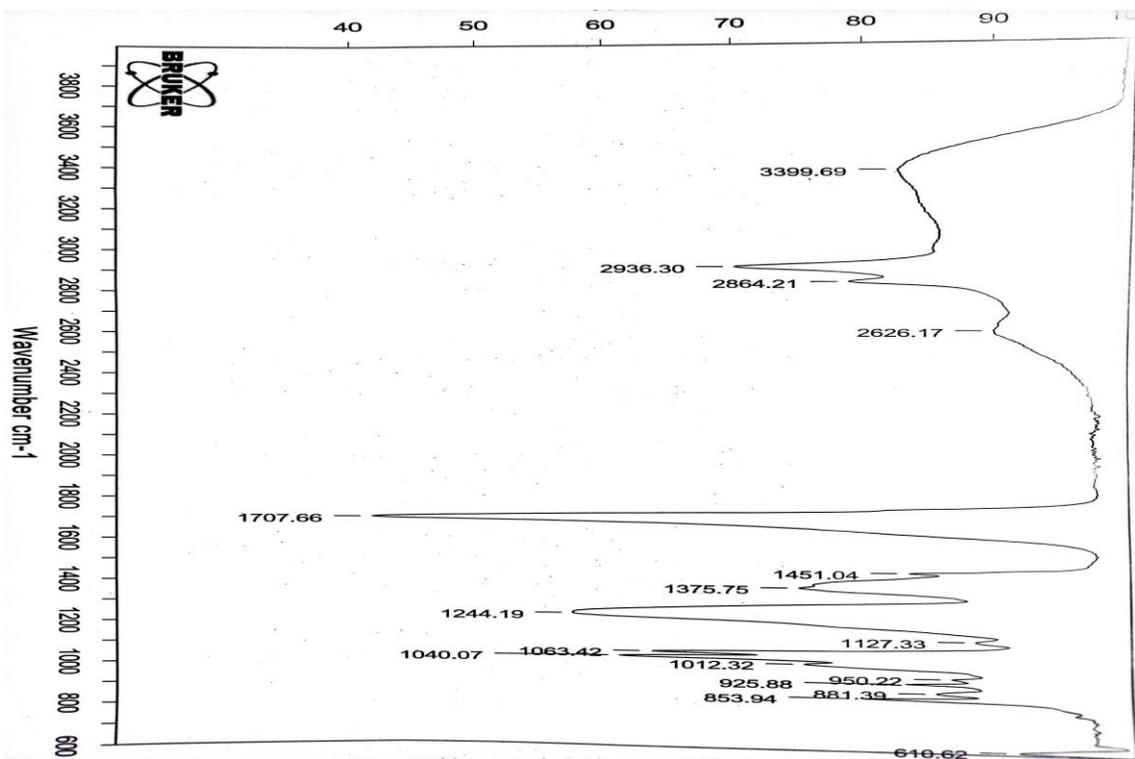


Рис.4 ИК спектр продукты окисления циклогексена .

Выводы

1. Выявлена высокая активность образцов каталитической системы приготовленной модифицированием полиоксофосформолибдата $\text{Co}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$ катионами Co^{2+}
2. Определено влияние мольного соотношения $\text{Co}:\text{Mo}$ на направление реакции жидкофазного каталитического окисления циклогексена пероксидом водорода. При соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 0.5-1:1$ реакция протекает в сторону эпоксициклирования и дигидросилирования циклогексена, а при соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = (1,5-3):1$ рециклизации их в соответствующие алифатические альдегиды и оксикислоты.

References

1. Химия природных и синтетических душистых веществ Х.М.Алимарданов, Э.Т.Сулейманов. Баку-Элм-2018

2. Oxidation of cycloolefins C6-C8 by oxygen in air in presence of mixtures of cobalt bromide and oxobromide molybdenum. N.I.Garybov 2014, vol 15, №4(60), p.290-297.
3. Получение и превращения гидропероксида изомеров метилциклогексена в присутствии бромида кобальта и особромида молибдена Н.И.Гарибов Мүасир биология və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans 5-6 may 2015-ci il.
4. W.Zhu, H.Li,X.He,Q.Zhang,H.Shu and Y.Yan,Catal.Comm.,2008,9,551-555
5. Olefinlərdən diolların alınması İxtira № 2010 0178, patent I 2013 0044, Azərbaycan Respublikası/ Əlimərdanov H.M., Abbasov M.F., Zeynalov E.B.[və b]
6. Катализ «высвобождения и упавливания» вольфраматными соединениями для окислительного расщепления олефинов. Ю.Есимур, Есиюки Огасавара , Косуке Судзуки, Кадзюя Ямагути и Норитака Мидзуно или. Catal.Sci.Технол., 2017,7, 1662-1670.
7. Катализаторы на основе высокованадиевых растворов молибдованадофосфорных гетерополикислот: Достижения, Проблемы,Перспективы. Жижина Ф.Г., Гогин Л.Л.,Родикова Ю.А., Бухтияров В.И. «Кинетика и катализ», 2021,том 62, №2, с. 135-174 (обзор).

TSİKLOHEKSANIN HİDROGEN PEROKSİD İLƏ MAYE FAZA OKSIDASI İLƏ ALİFATİK ALDEHİDLƏR VƏ OKSİASİDLƏRİN HAZIRLANMASI

F.A.Hüseynova, X.M.Əlimərdanov, N.İ.Qəribov, G.A.Hacıyeva

Akademik Yusif Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Azərbaycan, Bakı
farida.rahimova@rambler.ru

XÜLASƏ

Tsikloheksenin maye fazada hidrogen peroksid iştirakında alifatik aldehidlərə və turşulara oksidləşdirici retsikilləşməsi reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Co^{2+} kationları ilə modifikasiya olunmuş polioksofosformolibden turşusunun iştirakı ilə tsikloheksenin alifatik aldehidlərə və hidrokşi turşulara oksidləşdirici retsikilləşmə reaksiyasının optimal şəraiti aşkar edilmişdir. (T-50-60°C, $\tau=5-7$ s., mol nisbəti $CH:H_2O_2=1:2$, mol nisbəti $CoBr_2:H_3[PMo_{12}O_{40}]=1-3:1$).

Tsikloheksenin çevrilməsinin və oksidatın tərkibinin oksidləşmə reaksiyasının şəraitindən asılılığı göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $CH:H_2O_2=1:1-2$ mol nisbətində və $CoBr_2:H_3[PMo_{12}O_{40}]=1:1$ mol nisbətində tsikloheksenin oksidləşməsi epoksidləşmə və hidrokşilləşmə istiqamətində gedir, $CH:H_2O_2 = 1:2-4$ və $CoBr_2:H_3[PMo_{12}O_{40}] = 2-3:1$ nisbətində olduqda isə tsikloheksenin oksidləşməsi tsiklik epoksid və diolun əmələ gəlməsi ilə davam edir.

Açar sözlər: oksidləşmə, maye faza, oksidləşdirici təkrar emal, epoksidləşmə, dihidrokşilləşmə.

PREPARATION OF ALIPHATIC ALDEHYDES AND OXYACIDS BY LIQUID PHASE OXIDATION OF CYCLOHEXENE WITH HYDROGEN PEROXIDE

F.A.Guseinova, H.M.Alimardanov, N.I.Garibov, G.A.Gadjieva

Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yusif Mamedaliev, Azerbaijan, Baku
farida.rahimova@rambler.ru

ABSTRACT

The reaction of obtaining aliphatic aldehydes and hydroxy acids by liquid-phase catalytic recyclization oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide has been studied. The optimal conditions for the reaction of oxidative recyclization of cyclohexene into aliphatic aldehydes and hydroxy acids in the presence of polyoxophosphomolybdic acid modified with Co^{2+} cations were found. ($T=50-60^\circ\text{C}$, $\tau=5-7$ h., molar ratio of $\text{CH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:2$, molar ratio of $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]=1-3:1$).

The dependence of CH conversion and oxidate composition on the conditions of the oxidation reaction is shown. It was found that at a molar ratio of $\text{CH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1-2$ and at a molar ratio of $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]=1:1$, the oxidation of CH proceeds in the direction of epoxidation and hydroxylation with the formation of cyclic epoxide and diol, when the ratio of $\text{CH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2-4$, and when the ratio $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 2-3:1$, the oxidation of CH proceeds with the recyclization of the cycle with the measurement of its initial structure with the formation of mainly oxihexanal and oxohexanoic acid with a total selectivity of over 75%.

Key words: oxidation, liquid phase, oxidative recycling, epoxidation, dihydroxylation.