

УДК 547.2/4;547.917/.918;544.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА НА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Р.Г. Сулейманова, Н.А. Зейналов, О.Т. Бадалова, Л.Н. Кулибекова,  
А.Р. Кулиева, А.Ф. Исазаде

*Институт Катализа и Неорганической химии имени академика М. Нагиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр. Г.Джавида, 113, e-mail: [suleyman.rena@gmail.com](mailto:suleyman.rena@gmail.com)*

*Изучены кинетические закономерности жидкофазного окисления циклогексанона в присутствии комплексов меди и кобальта со шшитыми полиэтиленiminaми и карбоксильной смолой. Установлено, что в присутствии комплекса меди со шшитым ПЭИ при 140<sup>o</sup>C скорость реакции увеличивается примерно на порядок. То же самое наблюдается в присутствии комплекса кобальта со шшитым ПЭИ. В случае использования в качестве носителя карбоксильной смолы КБ-4П2, каталитическая активность комплексов кобальта значительно выше комплексов, содержащих медь. Установлена оптимальная концентрация катализатора, увеличение которой приводит к ингибированию скорости реакции.*

**Ключевые слова:** циклогексанон, кислород, полиэтиленимин, карбоксильная смола, металлополимерные комплексы.

### ВВЕДЕНИЕ

Циклогексанон – один из основополагающих продуктов в технологии крупнотоннажного органического и нефтехимического синтеза, который находит свое применение в производстве синтетических волокон, полиамидных пластмасс, биологически активных препаратов [1]. Первичным и основным продуктом окисления циклогексанона является  $\alpha$ -кетогидроперекись, которая в ходе окисления легко распадается с образованием кислот – адипиновой, глутаровой, янтарной и т. д. Поиск новых каталитических систем для данной реакции является предметом интенсивных исследований. Перспективными в этом плане представляются металлополимерные комплексы, являющиеся по своему содержанию и конструкции аналогами комплексов органического лиганда с металлами переменной валентности, в которых последние инициируют реакцию окисления, а поли-

мерное окружение вносит в каталитическую активность соответствующий корректив [2-5]. Будучи в гетерогенном состоянии, металлополимерные комплексы легко отделяются от субстрата, могут быть вовлечены в реакцию неоднократно и поэтому удобны в реализации в промышленном масштабе.

В последнее время исследователями широко используются полимерные матрицы с активными функциональными группами, среди которых следует отметить полиэтиленимин [6-8]. Наличие в молекуле полиэтиленимина (ПЭИ) аминогрупп, способных за счет комплексообразования связываться с каталитически активными металлами делает их весьма перспективными объектами в качестве полимерной матрицы.

Исходя из вышеизложенного, нами исследована каталитическая активность комплексов меди и кобальта со шшитыми

ПЭИ и карбоксильной смолой (КБ-4П2) в реакции жидкофазного окисления циклогексанона.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию окисления циклогексанона проводили в стеклянной окислительной ячейке, в которую был впаён фильтр Шотта. Окислительным агентом служил кислород, который очищали от пыли, влаги, пропуская газ через соответствующие поглотители. В качестве катализатора были использованы комплексы меди и кобальта со сшитым полиэтиленимином, а также карбоксильной смолой КБ-4П2. Катализатор вводили в реактор в токе аргона. Предварительно катализатор оставляли в закрытой системе в контакте с водой для набухания полимерной основе.

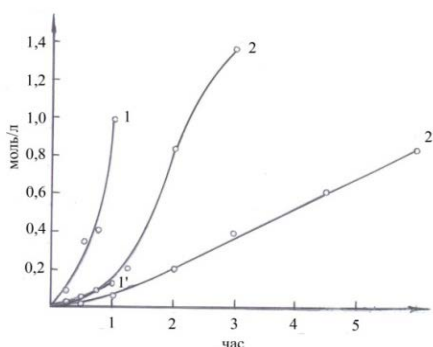
Окисление циклогексанона изучали при различных температурах и скоростях подачи окисляющего агента, в катализи-

рованной и некатализованной системах. По ходу окисления отбирали пробы, которые анализировали на содержание гидроперекисей, кислот, лактонов. В отходящих газах определяли количество летучих низших кислот, альдегидов и углекислого газа. Образующие продукты анализировались следующим образом: гидроперекиси – йодометрически, кислоты - обратным титрованием 0.1N гидроокисью калия. Содержание углекислого газа определяли обратным титрованием непрореагировавшей гидроокиси бария. Количество образующихся дикетонов и непрореагировавшего циклогексанона определяли хроматографически.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было указано выше, окисление циклогексанона было проведено при разных температурах и подаче кислорода в катализованной и некатализованной системах (рис.1). Как видно из рисунка, с

добавлением катализатора скорость окисления существенно меняется. Изменение происходит и с повышением температуры.



**Рис.1.** Кинетические кривые накопления кислот 1,1'-T=140°C, 2,2'-T=120°C, 1',2'- некатализованное окисление; 1,2 –катализованное окисление с ПЭИ-Cu

В таблице представлены значения скоростей образования кислот. Как видно из таблицы 1, в присутствии комплекса меди со сшитым ПЭИ при 140°C скорость

увеличивается примерно на порядок. То же самое наблюдается в присутствии комплекса кобальта со сшитым ПЭИ.

**Табл. 1.** Скорость образования кислот в присутствии катализатора ПЭИ-Cu

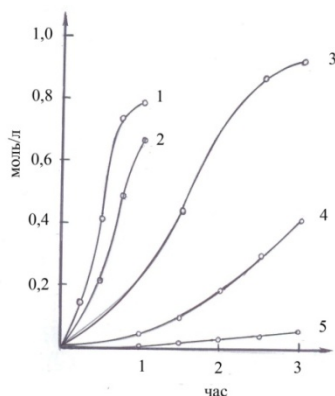
Температура, °С	Время окисления, час	Скорость образования кислот, моль/час
120	3	0.123(некат)
140	1	0.11(некат)
120	3	0.457 (кат)
140	1	1.1 (кат)

Следует отметить, что каталитическая активность комплексов меди со сшитым ПЭИ остается стабильной и, поэтому возможно неоднократное использование их в реакциях окисления.

Нами также было исследовано окисление циклогексанона на металлополимерных комплексах, где в качестве носителя использовалась карбоксильная

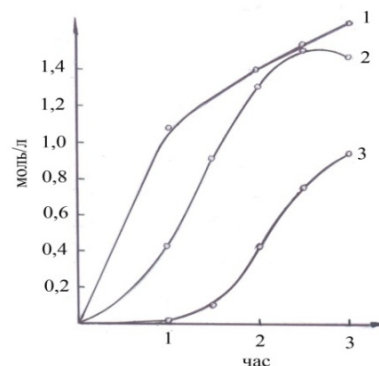
смола КБ-4П2, имеющая промышленное производство.

Результаты каталитической активности комплексов меди и кобальта с карбоксильной смолой представлены на рис. 2-3. Полученные результаты наглядно иллюстрируют каталитическую активность использованных комплексов.



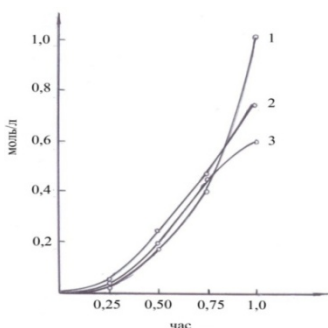
**Рис.2.** Кинетические кривые накопления кислот в присутствии комплексов меди с карбоксильной смолой.  
1- 140°C, 2- 130°C, 3- 120°C, 4- 110°C, 5- 100°C

Как видно из рисунков 2 и 3, каталитическая активность комплексов кобальта значительно выше комплексов, содержащих медь. Следует также отме-



**Рис.3.** Кинетические кривые накопления кислот в присутствии комплексов кобальта с карбоксильной смолой.  
1 – 120°C, 2 – 110°C, 3 – 100°C

тить существование оптимальной концентрации катализатора, увеличение которой приводит к ингибированию скорости реакции (рис.5).



**Рис. 4.** Кинетические кривые накопления кислот в присутствии комплексов кобальта с карбоксильной смолой. 1- концентрация катализатора - 0.025 г, 2- концентрация катализатора - 0.020 г, 3- концентрация катализатора - 0.012г

Представленные нами результаты показали, что комплексы металлов меди и кобальта со шшитым ПЭИ и КБ-4П2 являются каталитически активными и будучи в гетерогенизированном состоянии они легко отделяются от оксидата и не требуют дополнительных технологических решений, как в случае гомогенных катализаторов. Металлополимерные комплексы термостойкие, не теряют каталитической активности и, поэтому, неоднократно могут вовлекаться в реакцию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., Химия, 1988, с.522.
2. Галиева Д.Д., Ментбаева А., Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А. Способы получения эффективных катализаторов для процессов жидкофазного окисления углеводородов. // Тезисы докл.межд.конф.студ. и молодых ученых «Мир науки», - Алматы, 2011, с.60.
3. Мухамбетова Г.Е., Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А. Жидкофазное окисление углеводородов на металлокомплексных катализаторах. // Тезисы докл.межд.конф.студ. и молодых ученых «Мир науки» - Алматы, 2011,с.100.
4. Efendiyev A.A., Molochnikov L.S., Kovalyova E.G., Zagorodni A.A., Muhammed M., Sultanov Yu.M. Coordination of Cu(II) and Ni(II) in polymers imprinted so as to optimize amine chelate formation. // Polymer, 2003, v.44, pp. 4805-4015.
5. Юсимова И.Ф., Джафаров А.И., Каталитическое окисление липидных субстратов металлами переменной валентности. // Kimya Problemleri. 2017, №1, с. 89-92.
6. Эфендиев А.А., Султанов Ю.М., Аббасова Б.К., Багбанлы С.И., Кабанов В.А. Синтез и исследование комплексообразующих полимерных сорбентов на основе полиэтилен-иминов. // Высокомолек. соед. Сер.Б. 1985, т. 27, №4, с. 264-266.
7. Suleimanova R.G., Sarkisova E.I., Sultanov Yu.M, Efendiyev A.A., Ragimova A.M. Catalytic liquid-phase oxidation of cyclohexanone on metalpolymer complexes. // Abstracts of Poster Communications. V International Symposium on Relation between Homogeneous & Heterogeneous Catalysis. – Novosibirsk. 1986, p.251.
8. Сулейманова Р.Г, Зейналов Н.А, Бадалова О.Т, Кулибекова Л.Н, Шарифзаде Н.Ф, Кулиева А.Р. Жидкофазное окисление алифатических углеводородов в присутствии металлополимерных комплексов. // Азерб.Хим.журн., 2016, №4, с.80-84.

## REFERENCES

1. Lebedev N.N. Chemistry and technology of inorganic and oil based synthesis. Moscow: Himiya Publ., 1988, p. 522.
2. Galieva D.D., Mentbaeva A., Tashmukhambetova J.X., Shokorova L.A. Methods for obtaining effective catalysts for liquid-phase oxidation of hydrocarbons. *Thesis of young scientists "Mir nauki"*, Almati, 2011, p.60. (In Kazakhstan).
3. Mukhambetova G.E., Tashmukhambetova J.X., Shokora L.A. Liquid-phase oxidation of hydrocarbons on metal-complex catalysts. *Thesis of young scientists "Mir nauki"*. Almati, 2011, p.100. (In Kazakhstan).
4. Efendiyev A.A., Molochnikov L.S., Kovalyova E.G., Zagorodni A.A., Muhammed M. and Sultanov Yu.M. Coordination of Cu (II) and Ni (II) in polymers imprinted so as to optimize amine chelate formation. *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 4805-4015.
5. Yusibova I.F., Cafarov H.I. Catalytic oxidation of lipid substrates by variable valence metals. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*. 2017, no.1, pp. 89-92. (In Azerbaijan).
6. Efendiyev A.A., Sultanov Yu.M., Abbasova B.K., Bagbanli S.I., Kabanov V.A. Synthesis and investigations of complex-forming polymeric sorbents based on polyethyleneimines. High-molecular compounds. *Vysokomolekuljarnye soedinenija - Polymer Science. Ser.B*. 1985, vol. 27, no. 4, pp. 264-266. (In Russian).
7. Suleimanova R.G., Sarkisova E.I., Sultanov Yu.M., Efendiyev A.A., Ragimova A.M. Catalytic liquid-phase oxidation of cyclohexanone on metalpolymer complexes. *Abstracts of Poster Communications. V International Symposium on Relation between Homogeneous & Heterogeneous Catalysis*. Novosibirsk. 1986, pp. 251. (In Russian).
8. Suleymanova R.H., Zeynalov N.A., Badalova O.T., Qulubayova L.N., Sharifzade N.F., Guliyeva A.R. Liquid-phase oxidation of aliphatic hydrocarbons in a presence of metal-polymer complexes. *Azərbaycan Kimya Jurnalı - Azerbaijan Chemical Journal*. 2016, no. 4, pp. 80-84.

**RESEARCH INTO REACTION OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF CYCLOHEXANONE ON METALPOLYMER COMPLEXES**

**R.H. Suleymanova, N.A. Zeynalov, O.T. Badalova, L.N. Kulibekova,  
A.R. Kuliyeu, A.F. Isazadeh**

*Acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
Of the National Academy of Sciences of Azerbaijan*

*H. Javid Ave., 113, AZ 1143 Baku, Azerbaijan; e-mail: [suleyman.rena@gmail.com](mailto:suleyman.rena@gmail.com)*

*Kinetic regularities of liquid-phase oxidation of cyclohexanone in the presence of copper and cobalt complexes with polyethylenimine (PEI) stitched and carboxyl resin. It revealed that the rate of reaction increases by far in the presence of copper complexes with PEI stitched at 140°C. The same is true in case cobalt complex presence with PEI stitched. If carboxyl resin CB-4P2V is used as carrier, catalytic activity of cobalt complexes is much higher than copper-containing complexes. Optimal concentration of the catalyst has been identified whose increase results in inhibition of reaction rate.*

**Keywords:** *cyclohexanone, oxygen, polyethylenimine, carboxyl metalpolymer complexes.*

---

**METALPOLİMER KOMPLEKSLƏRİ İLƏ TSİKLOHEKSANONUN MAYE FAZADA  
OKSİDLƏŞMƏSİ REAKSİYASININ TƏDQIQI**

**R.H. Suleymanova, N.A. Zeynalov, O.T. Bədəlova, L.N. Qulubəyova,  
A.R. Quliyeva, A.F. Isazade**

*AMEA akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu  
AZ 1143, Bakı ş . H.Cavid pr. 113, e-mail: [suleyman.rena@gmail.com](mailto:suleyman.rena@gmail.com)*

*Tərkibində imin və karboksil qrupları olan tikilmiş polimerlərin mis və kobalt metallarla əmələ gətirdikləri komplekslərin iştirakı ilə tsikloheksanonun maye fazada oksidləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Təyin edilmişdir ki, 140<sup>0</sup>C temperaturda misin tikilmiş polietileniminlə kompleksinin iştirakında reaksiyanın sürəti bir tərtib artır. Daşıyıcı kimi karboksil qətranı istifadə etdikdə isə kobalt komplekslərinin aktivliyi daha yüksəkdir.*

**Acar sözlər:** tsikloheksanon, oksigen, polietilenimin, karboksil qətran, metalpolimer komplekslər.

*Поступила в редакцию 22.07.2017.*