

УДК 547.597:542.934:541.127

## СОВМЕЩЕННЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИДА НОРБОРНЕНА И ЦИКЛОГЕКСЕНОЛА С УЧАСТИЕМ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

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

*Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева  
Национальной АН Азербайджана*

*1025, Баку, пр. Ходжалы 30; e-mail: gneumat. @ rambler.ru*

*Изучена реакция совмещенного получения эпоксида норборнена и циклогексенола в присутствии молибденсодержащего углеродного материала. Выявлено, что активность циклогексенилгидропероксида в реакции эпексидирования циклоолефинов не уступает используемым в промышленности гидропероксидам третбутила и изопропилбензола. Использование гидропероксида циклогексена в данной реакции обеспечивает высокий выход эпоксинонорборнана при более низкой температуре 80<sup>0</sup>С по сравнению с другими гидропероксидами. Совместно с эпоксидом получается также не менее ценное соединение, применяемое в качестве синтона - циклогекс-1-ен-3-ол.*

**Ключевые слова:** окисление, норборнен, винилнорборнен, кислород воздуха, совмещенные реакции, эпоксинонорборнен, катализаторы, носители, молибден- и кобальтсодержащие углеродные материалы

Селективное эпексидирование непредельных мостиковых углеводородов с участием экологически более чистых окислителей – кислорода воздуха или пероксида водорода в настоящее время продолжает привлекать внимание исследователей. Имеется ряд сообщений об использовании этих соединений в качестве мономеров для получения полимеров спецназначения, композиционных материалов, применяемых в электротехнике и медицине [1-3].

Вопрос получения эпоксипроизводных и продуктов аллильного окисления мостиковых углеводородов различной структуры с участием пероксокислот, алкилгидропероксидов, молекулярного кислорода и пероксида водорода рассмотрен в ряде публикаций [4-9]. Технологически более приемлемые результаты получены при эпексидировании пропилена совместным окислительно-восстановительным превращением гидропероксидов этил- или изопропилбензола и пропилена [10,11]. Основными продуктами реакции являются соответствующие ароматические спирты и эпоксид пропилена.

Ранее с целью селективного жидко-фазного окисления циклогексена в эпоксид, а также в продукты аллильного окисления – циклогекс-1-ен-3-ола и циклогекс-1-ен-3-она было предложено раздельное осуществление стадий получения гидропероксида и превращения его с участием соединений молибдена [12] или природного морденита [13]. Было установлено, что высокая селективность по вышеуказанным соединениям достигается при накоплении промежуточного гидропероксида не более 12-15 %.

В настоящей работе приведены результаты исследований по совместному превращению гидропероксида циклогексена и бицикло[2.2.1]гепт-2-ена или его 5-винилпроизводного с участием молибденовой сини, нанесенной на мезопористый углеродный материал.

Для сравнения реакционной способности кратных связей в реакции эпексидирования с участием этого катализатора также рассмотрены результаты проведенных исследований с участием гидропероксидов третбутила и изопропилбензола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный циклогексен получали дегидратацией циклогексанола над  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , промотированным 2 мас.% NaOH при 200-220 $^{\circ}C$  (степень чистоты 99.5%). Бицикло[2.2.1] гепт-2-ен (БЦГ) или его 5-винилпроизводный (ВБЦГ) синтезировали конденсацией циклопентадиена с этиленом и бута-1,3-диеном с последующей ректификацией продуктов под вакуумом [14].

Катализатор для окисления циклогексена кислородом воздуха готовили пропиткой углеродного материала последовательно растворами  $CoBr_2$  и  $Na_2HPO_4$ , сушкой и термообработкой при 150-200 $^{\circ}C$ . Для эпоксидирования циклоолефинов катализатор состава  $H_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_n\}/C$ , где  $n=2-4$ , готовили пропиткой носителя молибденовой синью  $[MoOBr_n]$ , полученной по методике [15], водными растворами  $H_3PO_4$  и  $H_2O_2$ . Образцы сушили на воздухе, прогревали при 100-120 $^{\circ}C$  и подвергали термообработке при 150-200 $^{\circ}C$  2 часа.

Окисление циклогексена кислородом воздуха проводили в реакторе барботажного типа. После достижения 12.0-15.0 мас.% накопления гидропероксида (ГПЦГ), оксидат фильтрацией отделяли от катализатора, смешивали с равным количеством толуола и при пониженном давлении (водоструйным

насосом) удаляли непрореагировавший циклогексен. Состав толуольного раствора оксидата по ГЖХ и йодометрическому анализу следующий, в масс.% : 12.0-17.0 ГПЦГ; 3.5-5.2 циклогекс-1-ен-3-ол; 1.7-3.2 циклогекс-1-ен-3-он; остальное толуол.

Эпоксидирование БЦГ и ВБЦГ проводили в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном магнитной мешалкой. Реактор с субстратом и катализатором продували азотом, нагревали до заданной температуры и по каплям подавали раствор гидропероксида в толуоле. Контроль за ходом реакции осуществляли методами ГЖХ и йодометрического титрования.

Состав оксидатов анализировали на хроматографе "Цвет-500" с пламенно-ионизационным детектором, колонка 2000 x 2мм, фаза полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС) на хромосорбе (15 мас%), газ носитель-гелий,  $T_k=160^{\circ}C$ ,  $T_{исп.}=240^{\circ}C$ .

ИК-спектры продуктов реакции и образцов катализатора снимали на Фурье-ИК-спектрометре Alpha в области 400-4000 $cm^{-1}$  или Vertex (Bruker) в области 100-700 $cm^{-1}$  в виде суспензий в вазелиновом масле и таблетки с KBr.

Спектры ЯМР  $^1H$  записывали на спектрометре фирмы (Bruker) (300,18МГц) в растворе  $CDCl_3$ , внутренний стандарт ГМДС.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

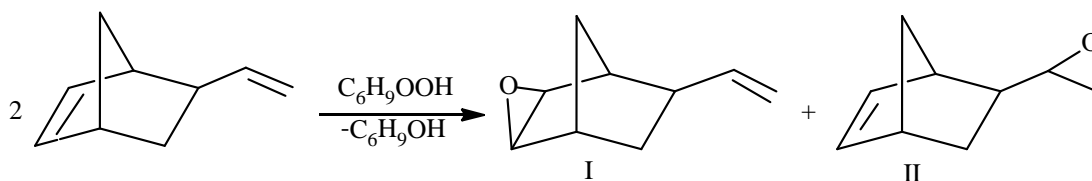
Раздельное осуществление стадий образования гидропероксида и эпоксида циклоолефина способствует совмещению двух реакций: а) превращению гидропероксида с участием "in situ" образующегося в ходе реакции пероксокомплекса молибдена в соответствующий непредельный спирт; б) эпоксидированию БЦГ и ВБЦГ активированным электрофильным кислородом молекулы гидропероксида в присутствии того же комплекса молибдена.

Жидкие продукты проведенных совмещенных реакций содержат, главным

образом циклогекс-1-ен-3-ол, эпоксид БЦГ или (ВБЦГ) и небольшое количество циклогекс-1-ен-3-она. Суммарное количество непредельного спирта и кетона практически совпадает с количеством гидропероксида, найденного йодометрическим анализом продукта окисления циклогексена.

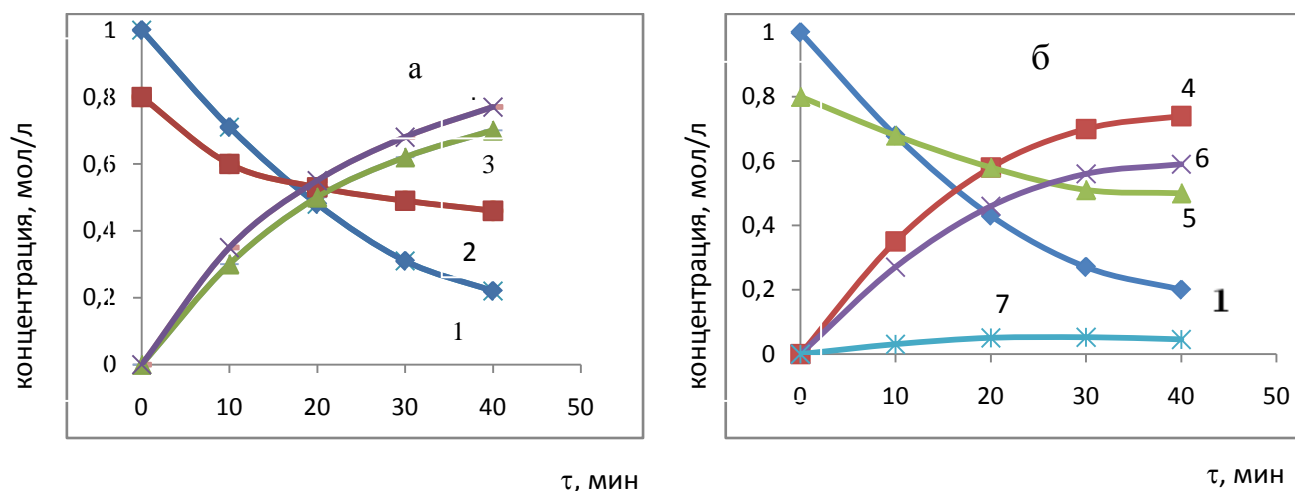
Исследования динамики расходования исходных углеводородов и накопления эпоксипроизводных выбранных нами мостиковых углеводородов (рис.1) показывает, что при мольном соотношении БЦГ(ВБЦГ): ГПЦГ=2:1 единственным

продуктом реакции является эпоксид. В случае эпоксирирования ВБЦГ образуется два изомера по схеме:



При этих условиях накопление диэпоксида ВБЦГ в оксидате не установлено. Соотношение изомерных эпоксидов, полученных из ВБЦГ, меняется как I:II = 10:1. Преимущественное накопление 2,3-эпокси-5-винилбицикло[2.2.1]гептана (I) соответствует литературным данным [7],

согласно которым двойная связь бициклогептенового фрагмента характеризуется более высокой реакционной способностью при присоединении электрофильного кислорода промежуточного комплекса, чем винильная группа.



**Рис. 1.** Динамика расходования исходных реагентов и накопления продуктов реакции в совмещенном процессе эпоксирирования бицикло[2.2.1]гепт-2-ена (БЦГ, а) и 5-винилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена (ВБЦГ, б) циклогексенилгидропероксидом в присутствии пероксокомплекса молибдена при 80<sup>0</sup>С (растворитель-толуол, концентрация катализатора 6х10<sup>-4</sup> г-ион Мо/моль ГПЦГ). 1 – ГПЦГ; 2- БЦГ; 3- эпоксид БЦГ; 4 – циклогекс-1-ен-3-ол; 5- ВБЦГ; 6- эпоксид ВБЦГ (I); 7- эпоксид ВБЦГ (II).

Для оценки активности циклогексенилгидропероксида в данных реакциях были проверены также два других гидропероксида - третбутила (ГПТБ) и изопропилбензола ГПИПБ). Как видно из приведенных данных (табл. 1 и 2), вышеуказанные гидропероксиды существенно не отличаются активностью, и все они обеспечивают высокие выходы как

относительно использованного атома кислорода гидропероксидов, так и исходных циклоолефинов. Преимущества использованного циклогексенилгидропероксида в том, что высокие выходы эпоксидов достигаются при более низкой температуре (80<sup>0</sup>С) и вторым продуктом реакции является не менее ценное соединение -циклогекс-1-ен-3-ол.

**Табл. 1.** Результаты эпексидирования норборнена органическими гидропероксидами в присутствии молибденовой сини, обработанной соответствующими гидропероксидами (мольное соотношение БЦГ:ГП=3:1, количество катализатора  $6 \times 10^{-4}$  г-ион  $\text{Mo}^{n+}$ /моль ГП, растворитель-толуол)

Гидропероксид	Температура, °С	Конверсия ГП и БЦГ (%) за время реакции, мин.			Выход 2,3-эпоксибицикло[2.2.1]гептана за 60 мин. % моль на прев-й	
		30	60	90	ГП	БЦГ
ГПЦГ	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

**Табл. 2.** Результаты эпексидирования 5-винилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена органическими гидропероксидами в присутствии молибденовой сини, обработанной соответствующими гидропероксидами (моль. соотн. ВБЦГ:ГП=3:1, кол-во катал-ра  $6 \times 10^{-4}$  г-ион  $\text{Mo}^{n+}$ /моль ГП, растворитель-толуол)

Гидропероксид	Температура, °С	Конверсия ГП и ВБЦГ (%) за время р-ции, мин.			Выход 5-винил-2,3-эпоксибицикло[2.2.1]гептана за 60 мин, % моль на превращенный	
		30	60	90	ГП	ВБЦГ
ГПЦГ	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 ВБЦГ

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

для БЦГ:

температура 80-90<sup>0</sup>С, молярное соотношение БЦГ:ГПЦГ=3:1, продолжительность 60 мин. Выход 2,3-эпоксибицикло-[2.2.1]гептана составляет 99.1-99% на превращенный БЦГ.

для ВБЦГ:

температура 80-90<sup>0</sup>С, молярное соотношение ВБЦГ:ГПЦГ=3:1, продолжительность 60-90 мин. Выход 2,3-эпокси-5-винилбицикло[2.2.1]гептана составляет 98.7-99.5% на превращенный ВБЦГ.

Продукты реакции легко выделяются из оксидата атмосферно-вакуумной разгонкой, а их физико-химические и спектральные показатели соответствуют литературным данным [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Grivello J.V., Narayan R. Novel epoxynorbornanes. Cationic photopolymerization. // *Macromolecules*. 1996, vol.29, pp. 439-445
2. Grivello J.V., Narayan R. Novel epoxynorbornane monomers. 2. Synthesis and characterization. // *Macromolecules*. 1996, vol.33, no. 9, pp.1453-1462.
3. Le Camp L., Vangelade C., Xossef B., Bunel C. Polidimethyl siloxane photoreticulable par voie cationique. I. Synthese photoreticution de polydimethyl siloxane a greffons epoxynorbornane. // *Eur.Polym.J.* 1997, vol. 33, pp.1453-1462.
4. Касьян Л.И. Напряженность и реакционная способность эпоксиноборноранов 3-оксатрицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октанов. // *ЖОрХ*, 1999, т.35, №5, с. 661-690.
5. Касьян Л.И., Оковитый С.И., Бомбушкарь М.Ф., Дрюк В.Г. Эпоксидирование стереоизомерных замещенных норборненов. Кинетические и теоретические исследования. // *ЖорХ*. 2000, т.36, № 2, с.218-225.
6. Касьян Л.И., Сеферова М.Ф., Оковитый С.И. Алициклические эпоксидные соединения: Методы синтеза. Днепропетровск: издательство ДГУ, 1996, 191с.
7. Осокин М.Ю., Карпов О.П., Осокин Ю.Г., Суровцев А.А., Бычков Н.Н., Крюков С.И. Закономерности реакции эпоксидирования 5-винил-2норборнена трет-бутилгидропероксидом при катализе соединениями переходных металлов. // *Журнал прикладной химии*, 2001, т. 74, вып.5, с. 809-813.
8. Кузнецова Н.И., Кузнецова Л.И., Кириллова Н.В., Детушева Л.Г., Лихолобов В.А. Храмов М.И., Ж-Е. Ансель. Окисление углеводов молекулярным кислородом с участием образующихся in situ пероксидных соединений. // *Кинетика и катализ*. 2005, т. 46, № 2, с. 219-232.
9. Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И. Жидкофазное окисление С<sub>6</sub>-С<sub>8</sub> циклоолефинов кислородом воздуха с участием металлосодержащих микроструктурированных карбоновых материалов. // *ЖОХ.*, 2013, т. 83(145), №.11, с.1822-1829.
10. Серебряков Б.Р., Масачутов Р.М., Правдин В.Г. и др. Новые процессы органического синтеза. М.: Химия, 1989, 400с.
11. Каралин Э.А., Ксенофонтов Д.В., Харлампида Х.Э. Усовершенствование технологии совместного получения оксида пропилена и стирола. // *Катализ в промышленности*. 2007, №3, с.18-22.
12. Мехтиев С.Д., Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Гарибов Н.И., Гусейнов В.М., Гусейнова С.Н. Способ получения окиси циклогексена и циклогексен-2-ола-1. Автор. Свид. СССР №1338329 от 11.03.1985.

13. Мехтиев С.Д., Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И., Гусейнов В.М. Способ совместного получения циклогексена-2-ола-1 и циклогексен-2-ола-1. Автор.Свид. СССР №1354644 от 03.01.1985

14. Добросердова И.Б., Анисимов А.Б. Практикум по нефтехимическому синтезу М.: Изд.МГУ, 1981, 109 с.

15. Х.М., Ахундова А.А., Велиева Ф.М., Алиев Ф.Т. Каталитическое дегидроксилирование изомеров метилциклогексена в присутствии бромсодержащих соединений молибдена. // Нефтехимия, 1996, т. 36, №5, с. 444-452.

#### REFERENCES

1. Grivello J.V., Narayan R. Novel epoxynorbornanes. Cationic photopolymerization. *Macromolecules*. 1996, vol.29, pp. 439-445.
2. Grivello J.V., Narayan R. Novel epoxynorbornane monomers. 2. Synthesis and characterization. *Macromolecules*. 1996, vol.33, no. 9, pp.1453-1462.
3. Le Camp L., Vangelade C., Xossef B., Bunel C. Polidimethyl siloxane photoreticulable par voie cationique. I. Synthèse photoreticulation de polydimethyl siloxane a greffons epoxynorbornane. *Eur.Polym.J.* 1997, vol. 33, pp.1453-1462.
4. Kasyan L.I. Tensions and reaction ability of epoxinorbornenes of 3-oxatricyclo [3.2.1.<sup>4</sup>] octanes. *Zhurnal organicheskoi khimii - Russian Journal of Organic Chemistry*. 1999, vol. 35, no. 5, pp. 661-690.
5. Kasyan L.I., Okovityj S.I., Bombushkar' M.F., Drjuk V.G. Epoxidation of stereoisomer-substituted norbornenes. Kinetic and theoretical studies. *Zhurnal organicheskoi khimii - Russian Journal of Organic Chemistry*. 2000, vol.36, no.2, pp. 218-225.
6. Kas'jan L.I., Seferova M.F., Okovityj S.I. Alicyclic epoxide compounds: Synthesis methods Dnepropetrovsk: DSU Publ., 1996, 191с. (In Ukraine).
7. Osokin M.Ju., Karpov O.P., Osokin Ju.G., Surovcev A.A., Bychkov N.N., Krjukov S.I. Regularities epoxidation reaction of 5-vynil-2 norbornen by tretbutylhydroperoxide when catalyzing transition metal compounds. *Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal Of Applied Chemistry*. 2001, vol.74, no.5.
8. Kuznecova N.I., Kuznecova L.I., Kirillova N.V., Detusheva L.G., Liholobov V.A. Hramov M.I., Zh-E. Ansel'. Oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen with the involvement of peroxyde compounds in situ. *Kinetika I kataliz - Kinetics and Catalysis* 2005, vol. 46, no. 2, pp. 219-232. (In Russian).
9. Alimardanov H.M., Garibov N.I. Liquid-phase oxidation of C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> cyclolefines by oxygen of the air with the involvement of metal-containing micro-structured carbon materials. *Zhurnal obshchei khimii - Russian Journal of General Chemistry*. 2013, vol. 83(145), no. 11, pp. 1822-1829.
10. Serebrjakov B.R., Masachutov R.M., Pravdin V.G. i dr. New processes of organic synthesis. Moscow: Himiya, 1989, 400с.
11. Karalin Je.A., Ksenofontov D.V., Harlampidi H.Je. Improvement of technology of co-production of propylene and sterol oxide. *Kataliz v promyshlennosti - Catalysis In Industry* 2007, no. 3, pp.18-22. ( In Russian).
12. Mehtiev S.D., Alimardanov H.M., Sulejmanova Je.T., Garibov N.I., Gusejnov V.M., Gusejnova S.N. Methods of cyclohexane oxide and cyclohexane-2-ола-1 production. Author's certificate USSR №1338329 dated 11.03.1985.
13. Mehtiev S.D., Alimardanov H.M., Garibov N.I., Gusejnov V.M. Methods of co-production of cyclohexane-2-ола-1 and cyclohexane-2-ола-1. Author's certificate USSR №1354644 от 03.01.1985.
14. Dobroserdova I.B., Anisimov A.B. Practical work on petrochemical synthesis. Moscow: MSU Publ. 1981, 109 p.

15. Alimardanov H.M., Ahundova A.A., Velieva F.M., Aliev F.T. Catalytic dehydroxylation of isomers of methylcyclohexane in the presence of bromine-containing compounds of molybdenum. *Neftehimiya – Petroleum Chemistry*. 1996, vol. 36, no. 5, pp. 444-452. ( In Russian).

**10. COMBINED REACTIONS OF NORBORNENE EPOXIDE AND CYCLOHEXENOL PRODUCTION INVOLVING A MOLYBDENUM-CONTAINING CARBON MATERIAL**

**N.I. Garibov, H.M. Alimardanov, O.A. Sadigov, E.S. Musayeva, N.R. Babayev**

*Yu.Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes  
Khojali Ave., 30, 1025 Baku, Azerbaijan; e-mail: gneymat. @ rambler.ru*

*Received 28.07.2017.*

*The reaction of the combined production of norbornene epoxide and cyclohexenol in the presence of molybdenum-containing carbon material has been studied. It revealed that the activity of cyclohexenyl hydroperoxide in the reaction of cycloolefins epoxidation yields no hydroperoxides of tert-butyl and isopropylbenzene applied in the industry. The use of cyclohexenyl hydroperoxide in the reaction ensures high yield of epoxynorbornane at lower temperature 80°C as compared with other hydroperoxide. Together with the epoxide, we have a valuable compound used as synthon-cyclohex-1-en-3-ol.*

**Keywords:** *norbornene, cyclohexen, cyclohexenyl hydroperoxide, molybdenum-containing carbon material*

**NORBORNENİN EPOKSİDİNİN VƏ TSİKLOHEKSENOLUN MOLİBDENSAXLAYAN KARBON MATERIALI İŞTİRAKINDA QARŞILIQLI ALINMA ÜSULU REAKSİYALARI**

**N.İ. Qəribov, H.M. Əlimərdanov, O.A. Sadiqov, E.S. Musayeva, N.R. Babayev**

*AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu  
Az 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30; e-mail: gneymat. @ rambler.ru*

*Molibdensaxlayan karbon materialının iştirakında norbornenin epoksidinin və tsikloheksenolun qarşılıqlı alınma reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, tsikloolefinlərin epoksidləşdirilməsi reaksiyasında tsikloheksenilhidroperoksid sənaye məhsulları olan üçlü butil- və izopropilbenzolhidroperokidlərlə təxminən eyni aktivliyə malikdir. Tsikloheksenilhidroperoksid epoksinorbornanın daha aşağı temperaturda (80°C) yüksək çıxımını təmin edir. Digər tərəfdən epoksidlə yanaşı digər qiymətli sinton – tsikloheks-1-en-3-ol da əmələ gəlir.*

**Açar sözlər:** *oksidləşmə, norbornen, vinilnorbornen, oksigen, daşıyıcı, katalizator, molibden və kobaltsaxlayan karbon material*

*Redaksiyaya daxil olub 28.07.2017.*