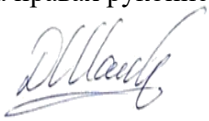
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



Шангареев Дмитрий Рафикович

ЦИКЛОАЛКЕНЫ $C_8 – C_{10}$ И СИНТЕЗ РЯДА ИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ

2.6.10. Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ярославль - 2022

Работа выполнена на кафедре «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет»

Научный руководитель: **Антонова Татьяна Николаевна**
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет»

Официальные оппоненты: **Клюев Михаил Васильевич**
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «фундаментальная и прикладная химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный университет»

Потехин Вячеслав Вячеславович
доктор химических наук, профессор, директор по научной работе АО «Химтэк Инжиниринг» - Санкт-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится «17» июня 2022 г. в часов на заседании диссертационного совета 2.6.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ 2.6.01
к.х.н. М.С. Воронов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. К настоящему времени в рамках комплексной программы рационального использования нефтяных ресурсов разработан и реализован в промышленности процесс выделения и очистки одного из побочных продуктов производства этилена – циклопентадиена (ЦПД). При современных масштабах производства этилена потенциальные ресурсы ЦПД весьма значительны. На его основе получают **дициклопентадиен** путём реализации димеризационного процесса, **5-винил-2-норборнен** – в результате циклосодимеризации ЦПД с бутадиеном-1,3, а на основе последнего в результате реакции циклодимеризации – **1,5-циклооктадиен**. Технология производства указанных диенов разработана и реализована на ряде производств, как в России, так и за рубежом.

В результате алициклические диены C_8 – C_{10} становятся доступным сырьем, и разработка эффективных направлений их превращения в ценные потребительские продукты является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. На кафедре общей и физической химии ЯГТУ впервые предложено и разрабатывается оригинальное направление использования алициклических диенов для получения на их основе соответствующих **циклоалкенов.**

Гидрированные аналоги циклодиенов – циклоалкены – представляют интерес для применения в самых различных областях химии и химической технологии. В технологии органического синтеза для получения кислородсодержащих производных различной структуры**,** а, именно, насыщенных эпоксидов, кетонов, спиртов, диолов, алифатических дикарбоновых кислот (рисунок 1). Кислородсодержащие производные циклоалкенов могут быть использованы в производстве композитных материалов, пленочных покрытий для радиоэлектроники и вычислительной техники, в фармацевтике (иммуномодуляторы), а также для получения жидкокристаллических и других потенциально полезных материалов.

Стадией, определяющей эффективность разрабатываемого направления, является гидрирование циклодиенов в циклоалкены водородом в жидкой фазе в присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора (1% Pd/C).

Высокая активность и селективность катализатора приближает разрабатываемую технологию получения циклоалкенов к современным ресурсо- и энерго- сберегающим технологиям.

Отдельные разделы настоящей диссертационной работы выполнялись в соответствии с тематическим планом НИР Ярославского государственного технического университета по заданию Министерства образования и науки России по теме: «Разработка теоретических основ химии и технологии наукоемких ресурсосберегающих методов получения сложных органических соединений многоцелевого назначения и компонентов биотоплив» на 2012 – 2014 гг. (№ 0120.127 5356).

Цель работы – исследование и разработка научных основ технологии получения винилнорборнана и циклооктена методом каталитического гидрирования 5-винил-2-норборнена (5-винил-бицикло[2,2,1]гептена-2, ВНБ) и *цис,цис*-1,5-циклооктадиена (ЦОД) водородом в жидкой фазе присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора (1% Pd/C) с последующим использованием их в синтезе метилнорборнилкетона и 1,2-эпоксициклооктана.

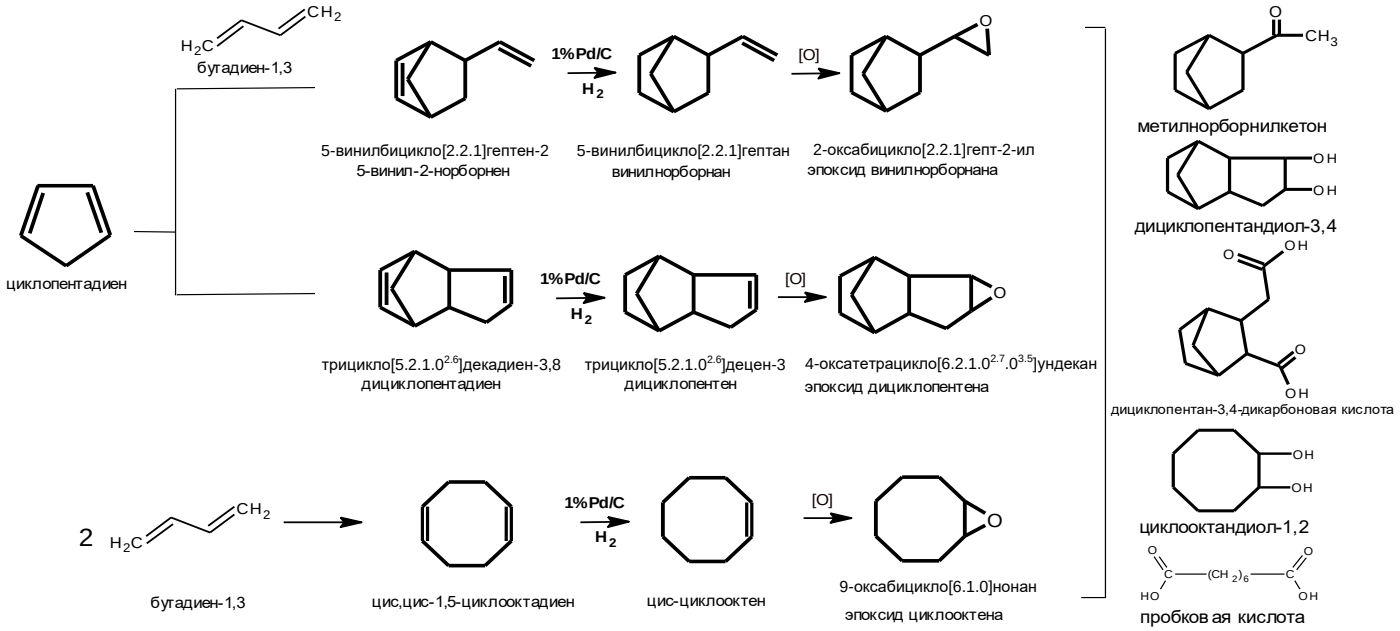


Рисунок 1 - Циклоалкены C_8 – C_{10} и синтез ряда их кислородсодержащих производных

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить условия и кинетику процесса жидкофазного гидрирования 5-винил-2-норборнена и *цис,цис*-1,5-циклооктадиена с использованием тонкодисперсного палладиевого катализатора для его оптимизации и моделирования;
- сопоставить реакционную способность двойных связей в структурах винилнорборнена, дициклопентадиена и циклооктадиена в процессе гидрирования для обоснования возможности селективного образования на их основе соответствующих циклоалкенов;
- оценить способность к окислению винильной группы винилнорбонана окислителями различной природы, идентифицировать образующиеся продукты окисления с использованием современных инструментальных методов исследования их структуры;
- детальное изучить кинетические и количественные закономерности жидкофазного окисления циклооктена в эпоксид, а также определить и обосновать условия его протекания, которые обеспечивают селективное образование целевого 1,2-эпоксициклооктана.

Научная новизна. Показано, что в условиях гетерогенного катализа с использованием тонкодисперсного 1% Pd/C, суспедированного в жидкой фазе, двойные связи молекул ВНБ и ЦОД насыщаются водородом последовательно, с неравноценной скоростью, что обеспечивает возможность селективного получения винилнорборнана и циклооктена в этом процессе.

Впервые на основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов дана сопоставительная оценка реакционной способности двойных связей в структурах винилнорборнена (5-винил-бицикло[2.2.1]гептена-2), его аналога – дициклопентадиена (трицикло[5.2.1.$0^{2,6}$]декадиена-3,8), а также *цис,цис*-1,5-циклооктадиена в процессе их каталитического гидрирования водородом в жидкой фазе.

Впервые предложена молибденсодержащая каталитическая система и установлена её регулирующая функция в процессе жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан, позволяющая повысить селективность образования целевого продукта до 85-86 мол.% по сравнению с известным инициированным его окислением. Предложена возможная схема радикально-цепного механизма образования эпоксида в каталитическом процессе окисления циклооктена, указывающая на причины увеличения выхода целевого продукта.

Впервые при окислении винильной группы 2-винилнорборнана надкислотами в присутствии ряда катализаторов получен кетон – метилнорборнилкетон (ethanon-1-bicyclo[2.2.1]hept-2yl) – в качестве целевого продукта реакции, структура которого подтверждена физико-химическими методами исследования, в частности, методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения, а также методами ЯМР H^1, ЯМР C^{13} и ИК-спектроскопии.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложены, научно обоснованы и детально проработаны удобные для практического применения методы селективного получения 2-винилнорборнана и циклооктена. На основании анализа массообменных процессов в трехфазной системе газ-жидкость-твердый катализатор с учетом установленных нами кинетических параметров реакции гидрирования диенов реализовано моделирование реакционного узла, представляющего собой проточный реактор периодического действия, снабженный эффективным перемешивающим устройством. Несомненный практический интерес представляет синтезированный на основе 2-винилнорборнана метилнорборнилкетон. Получаемый на его основе амин согласно литературным данным является эффективным противовирусным средством.

Полученные научные результаты могут быть использованы для расширения представлений теоретической органической химии в области реакционной способности алициклических соединений в ряде реакций и процессов, а также развития

научно-обоснованных подходов к подбору эффективных каталитических систем как в реакции гидрирования субстратов водородом в жидкой фазе, так и в реакции жидкофазного окисления.

Методология и методы исследования. Экспериментальное исследование процесса гидрирования циклодиенов водородом в жидкой фазе, а также окисление циклооктена молекулярным кислородом проводились на волюмометрической установке замкнутого типа, а также в проточном реакторе, моделирующем реактор идеального смешения. Экспериментальное исследование процесса окисления 2-винилнорборнана пероксидом водорода и надкислотами проводилось в термостатированном реакторе в гетерогенной системе жидкость – жидкость с использованием катализатора межфазного переноса. Состав реакционных смесей определялся методом газожидкостной хроматографии. Структура полученных соединений устанавливалась с использованием спектральных методов анализа (ЯМР H^1 и C^{13}, ИК-спектроскопия), а также методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения.

Положения, выносимые на защиту:

– Закономерности, составляющие физико-химические основы и технологические принципы каталитического гидрирования двойных связей 5-винил-2-норборнена (5-винил-бицикло[2.2.1]гептена-2, ВНБ) и 1,5-*цис,цис*-циклооктадиена (ЦОД) водородом в жидкой фазе в присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора, суспендированного в жидкой фазе (1%Pd/C), в сопоставлении с дициклопентадиеном (трицикло[5.2.1.$0^{2,6}$]декадиеном-3,8, ДЦПД).

– Кинетические параметры и кинетическая модель процесса каталитического гидрирования циклодиенов в условиях псевдогомогенности реагирующей системы.

– Условия получения циклоалкенов на основе реакции гидрирования указанных циклодиенов в трехфазной системе газ – жидкость – твёрдый катализатор в проточном реакторе, моделирующем реактор идеального смешения, удобные для последующей практической реализации.

– Результаты каталитического жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан с использованием каталитической системы с регулирующей функцией.

– Данные о возможности образования метилнорборнилкетона в результате окисления 2-винилнорборнана окислителями различной природы и способы его идентификации.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность сформулированных научных положений и выводов обеспечивается корректным использованием методик проведения экспериментальных исследований, а также согласованностью результатов идентификации компонентов и анализа реакционных смесей различными инструментальными методами.

Личный вклад автора заключается в обосновании цели, задач исследования, в работе с научной литературой, в выполнении широкого спектра экспериментов с последующим детальным анализом результатов и их обобщения, в расшифровке результатов физико-химических методов исследования структуры получаемых соединений, а также в подготовке к публикации научных статей и тезисов докладов.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность Ульяновскому Николаю Валерьевичу – ведущему научному сотруднику Лаборатории химии природных соединений и биоаналитики Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова – за неоценимую помощь при идентификации и установлении структуры синтезированных кислородсодержащих соединений современными инструментальными методами.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 5th International School-Conferenceon Catalysis for Young Scientists «CatalystDesign: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2018 г.); 72-ой Всероссийской научно-

технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (Ярославль, 2019 г.); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.); XI International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (Сочи, 2019 г.); VII Международной научно-практической конференции «Инновационные наукоемкие технологии» (Тула, 2020 г.); 73-ей Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (Ярославль, 2020 г.); IV Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Казань, 2021 г.).

Публикации. По результатам работы опубликовано **3** научные статьи, где **2** из них – в журналах из Перечня индексирующихся в международных базах цитирования **Scopus** и **WoS** и **1** статья – из Перечня рецензируемых **ВАК**. Тезисы докладов на Международных и всероссийских научных конференциях – **7.**

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (123 источника), двух приложений, и включает 16 таблиц, 46 рисунков. Общий объем диссертации 145 страниц.

Первая глава диссертационной работы содержит анализ литературных сведений об особенностях и закономерностях процессов жидкофазного гидрирования непредельных углеводородов в трехфазной системе газ – жидкость – твердый катализатор, а также обзор литературы о методах получения эпоксидных соединений на основе циклоалкенов.

Во второй главе диссертации приведена характеристика исходных веществ и реагентов, описаны методики проведения экспериментов, а также методики анализа продуктов реакций, которые исследовались в работе.

В третьей и четвертой главах отражено основное содержание работы.

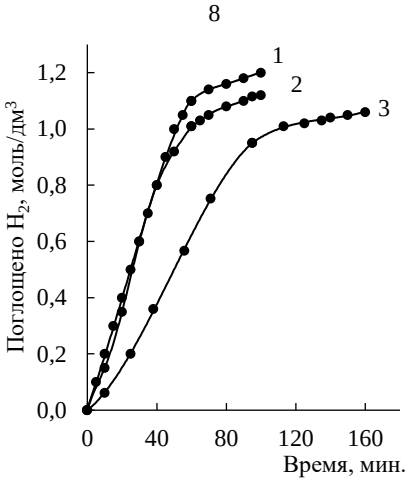
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОДИЕНОВ $C_8 – C_{10}$ В СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ЦИКЛОАЛКЕНЫ ВОДОРОДОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Газожидкостные процессы и реакторы к настоящему времени остаются перспективными для осуществления процессов гидрирования органических соединений с использованием твердых катализаторов, в особенности, тонкодисперсных. Согласно полученным данным, они могут успешно заменять существующие процессы гидрирования с использованием формованных катализаторов, которые в ряде случаев дают значительное количество отходов, требующих утилизации.

Ранее, на примере дициклопентадиена было показано, что при использовании в качестве катализатора тонкодисперсного 1% Pd/C в процессе жидкофазного его гидрирования вследствие последовательного насыщения двойных связей имеет место высокая селективность образования целевого циклоалкена – дициклопентена. Последовательность в насыщении может быть обусловлена особенностями механизма гетерогенного катализа, избирательностью катализатора, а также различием в реакционной способности двойных связей гидрируемой молекулы.

Данные, представленные на рисунке 2, показывают, что процесс гидрирования двойных связей ВНБ и ЦОД так же, как и ДЦПД протекает последовательно. Кинетические кривые поглощения водорода имеют два явно выраженных участка, позволяющих оценить значение скоростей поглощения водорода при насыщении одной связи, а затем и второй двойной связи в молекулах, указанных циклодиенов, которые, как видно, неравноценны по своей реакционной способности (таблица 1). Причем, гидрирование первой двойной связи заканчивается в указанных условиях при поглощении практически эквимолярного количества водорода в расчете на циклодиен.



1 – 5-винил-2-норборнен, 2 – дициклопентадиен, 3 – 1,5-циклооктадиен
Рисунок 2 – Кинетические кривые поглощения водорода в процессе гидрирования циклодиенов различной структуры

При гидрировании винилнорборнена в растворе соотношение скоростей насыщения двойных связей бициклогептенового фрагмента и винильной группы составляет примерно 4,5:1, в то время как для циклооктадиена такое соотношение составляет ~ 11:1 при условии, что его двойные связи внешне кажутся равноценными. Было установлено также, что двойные связи бициклогептенового фрагмента молекул ВНБ и ДЦПД гидрируются в сопоставимых условиях практически с равной скоростью 0,021 и 0,019 моль/дм^3·мин (таблица 1).

Прямолинейный характер кинетических кривых поглощения водорода свидетельствует о том, что по мере расходования исходных циклодиенов, несмотря на изменение их концентрации в растворе, скорость гидрирования остаётся величиной постоянной и, таким образом, порядок реакции по диену является нулевым. Для реакции нулевого порядка её продолжительность до достижения полной степени превращения исходного реагента возрастает с увеличением начальной концентрации его в растворе. В этой связи для реализации процесса гидрирования циклодиенов на практике нами предлагается использовать растворы диенов с концентрацией 30 мас.дол.%
(~ 2,0 моль/дм^3) для того, чтобы обеспечить достаточный съем продукта с единицы объёма реактора в единицу времени.

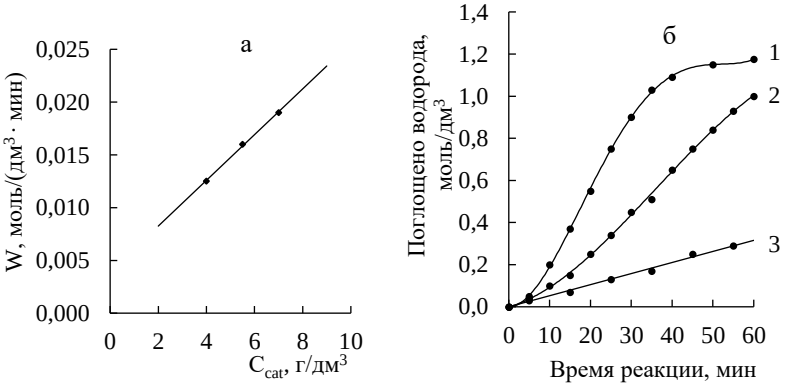
Таблица 1 - Соотношение скоростей последовательного гидрирования двойных связей алициклических диенов в зависимости от их структуры.

Алицикли-ческий диен	Растворитель	*T*, К	Скорость гидрирования циклодиена ($W_{эф1}$), моль/(дм^3·мин)	Скорость гидрирования циклоалкена ($W_{эф2}$), моль/(дм^3·мин)	$W_{эф1}/W_{эф2}$
ВНБ	Псевдокумол	323	0,0411	0,0092	4,47
	Толуол	333	0,0210	0,0080	2,63
ДЦПД	Циклооктан	333	0,0343	0,0142	2,42
	Толуол	333	0,0188	0,0028	6,71
ЦОД	Толуол	343	0,0350	0,0031	11,2

Согласно полученным данным процесс гидрирования алициклических диенов в трехфазной системе газ–жидкость–твердый катализатор протекает достаточно эффективно при относительно низкой температуре и атмосферном давлении в условиях интенсивного перемешивания реакционной смеси, при которых реализуется состояние её псевдогомогенности и, как следствие, протекание процесса в кинетическом режиме, что подтверждается его кинетическими параметрами.

Установлено, что скорость поглощения водорода при гидрировании как винилнорборнена, так и циклооктадиена растет пропорционально увеличению концентрации катализатора (первый порядок реакции по катализатору), но не слишком резко (рисунок 3 а). С учетом стоимости катализаторов платиновой группы, нами рекомендуется проводить процесс гидрирования исходных циклодиенов при концентрации катализатора 4-6 г/дм^3. Использованный катализатор легко отделяется от реакционной смеси и может быть повторно использован в процессе без дополнительной активации, т. е. может быть организован рецикл катализатора с числом циклов не менее пяти (реализованное число циклов).

Влияние температуры на скорость процесса строго подчиняется уравнению Аррениуса (рисунок 3 б), значение эффективной энергии активации гидрирования ЦОД и ВНБ составляет 62,4 – 63,5 кДж/моль, температурный коэффициент Вант–Гоффа (γ) равен 2. Таким образом, при использовании тонкодисперсного катализатора в избытке водорода (атмосферное давление) процесс гидрирования циклодиенов в циклоалкены протекает в кинетическом режиме в отсутствие не только внутридиффузионных, но и внешнедиффузионных торможений.



а) температура – 333 К; б) температура: 1 – 343 К; 2 –333 К; 3 – 323 К
Рисунок 3 – Влияние концентрации катализатора (а) и температуры (б) на процесс гидрирования 1,5-циклооктадиена

Реакция каталитического гидрирования циклических диенов C_8 – C_{10} моделируется в соответствии с уравнением Лэнгмюра–Хиншельвуда и по своим кинетическим параметрам относится к III типу реакций гидрогенизации (классификация Сокольского Д.В).

Установлено, что в процессе гидрирования ВНБ, так же, как и ЦОД в условиях умеренных температур палладиевый катализатор проявляет изомеризующие свойства.

Выпускаемый в качестве товарного продукта 5-винил-2-норборнен является преимущественно *эндо*- изомером. В процессе его гидрирования в растворе толуола в проточном реакторе идеального смешения при последовательном насыщении двойных связей в присутствии катализатора 1% Pd/C уже на первой стадии целевой 2-винилнорборнан образуется в виде двух изомеров – *экзо*- и *эндо*-. При дальнейшем их

гидрировании образуется этилнорборнан, существующий также в виде двух изомеров (рисунок 4).

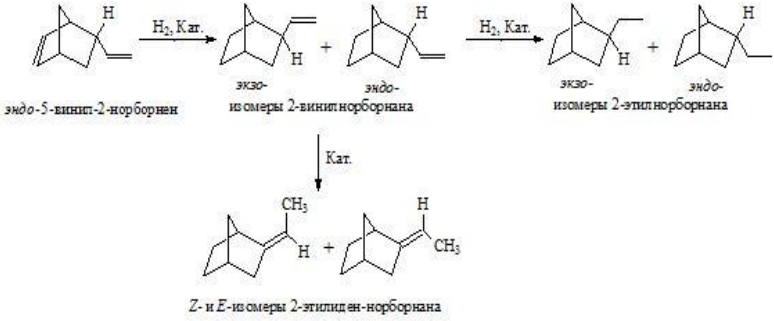


Рисунок 4 – Схема образования продуктов в процессе последовательного насыщения двойных связей 5-винил-2-норборнена в процессе жидкофазного гидрирования на тонкодисперсном 1% Pd/C

Соотношение изомеров винилнорборнана и этилнорборнана изменяется в зависимости от глубины превращения исходного ВНБ (таблица 2).

Таблица 2 – Состав продуктов гидрирования 5-винил-2-норборнена в зависимости от степени превращения. Растворитель – толуол.

Степень превращения, %	Содержание изомеров винилнорборнана, %		Соотношение изомеров винилнорборнана	Содержание изомеров этилнорборнана, %		Соотношение изомеров этилнорборнана
ВНБен	*экзо-*	*эндо-*	*экзо- : эндо-*	*экзо-*	*эндо-*	*экзо- : эндо-*
30,3	8,1	19,5	1:2,50	1,8	0,9	1:0,50
61,5	15,8	42,4	1:2,68	2,1	1,2	1:0,57
94,6	16,5	61,2	1:3,70	4,3	2,4	1:0,56
100*	18,2	67,1	1:3,69	9,3	5,4	1:0,58
140	14,1	27,9	1:1,98	38,2	19,8	1:0,52

*селективность образования 2-винилнорборнана – 85,3 мол.%

При гидрировании ВНБ в растворе толуола селективность образования целевого винилнорборнана при практически полной конверсии исходного диена составляет 85,3% вследствие накопления этилнорборнана, поскольку в этом растворителе различие в скоростях насыщения двойных связей не слишком велико (2,63:1). Замена растворителя на псевдокумол увеличивает дифференциацию скоростей насыщения двойных связей винилнорборнена (4,47:1, таблица 1) и, таким образом, способствует повышению селективности образования целевого продукта до 88-89 мол.%.

Использование псевдокумола на практике предпочтительно также вследствие того, что температура его кипения выше температуры кипения исходного диена и продуктов его гидрирования. В результате при выделении целевого продукта методом ректификации псевдокумол будет препятствовать его возможной полимеризации в кубе колонны.

Изомеризационные процессы сопровождают и процесс гидрирования ЦОД. По-видимому, вследствие указанных свойств катализатора в молекуле циклооктадиена в результате последовательной позиционной изомеризации двойных связей (миграции) может быть организована сопряженная система двойных связей (рисунок 5). Основной

ее особенностью является то, что она реагирует как единое целое, обеспечивая повышенную реакционную способность первой двойной связи ЦОД при её насыщении (11:1). В молекуле циклооктена такого сопряжения нет, его двойная связь гидрируется с существенно меньшей скоростью.

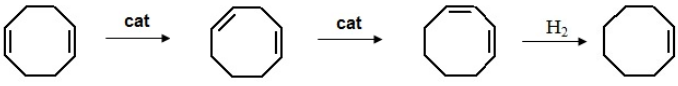
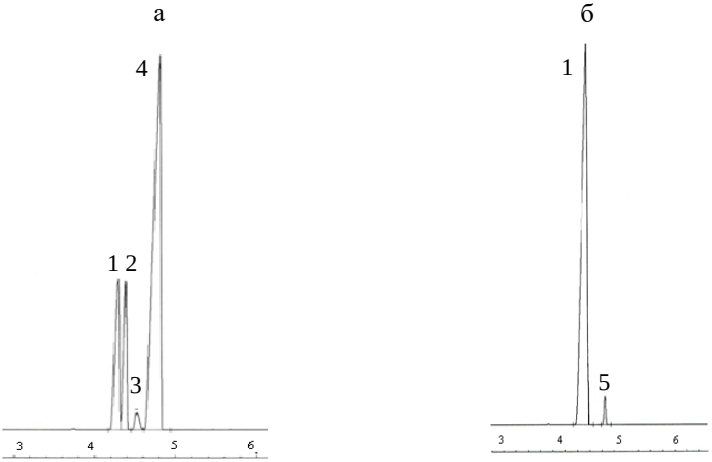


Рисунок 5 – Схема гидрирования 1,5-циклооктадиена

Подтверждением реализации позиционной изомеризации является то, что в продуктах неполного гидрирования ЦОД наряду с циклооктеном (соединение 1, рисунок 6б), содержатся два новых продукта, которые являются, по-видимому, промежуточными соединениями II и III (рисунок 5, рисунок 6а). Эти соединения отсутствуют при эквимолярном насыщении ЦОД, и в продуктах содержится лишь целевой *цис*-циклооктен (IV).

В результате его выход в процессе гидрирования циклооктадиена на суспендированном палладиевом катализаторе составляет 98,5 – 99%. В качестве побочного продукта в минимальных количествах образуется циклооктан (рисунок 6б).

Высокий выход циклоалкенов подтверждается проведением балансовых опытов гидрирования в проточном реакторе, моделирующем реактор идеального смешения с последующим выделением целевого циклоалкена методом ректификации. Предложена принципиальная технологическая схема гидрирования циклодиенов в соответствующие циклоалкены.



1 – циклооктен, 2, 3 – промежуточные продукты,
4 – циклооктадиен, 5 – циклооктан

Рисунок 6 – Хроматограмма продуктов неполного (а) и полного (б) гидрирования 1,5-циклооктадиена в циклооктен

ГЛАВА 4. ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООКТЕНА И ВИНИЛНОРБОРНЕНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ

4.1 Каталитическое жидкофазное окисление циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан

В последние годы возрос интерес к совершенствованию существующих методов получения эпоксидов олефинов. Внимание исследователей привлекают наиболее простые методы, не требующие использования органических гидропероксидов в качестве эпоксидирующих агентов. Особенно привлекательным методом является метод прямого окисления олефинов, где в качестве окисляющего агента используется дешевый и доступный окислитель – молекулярный кислород. Известно, что в процессе **инициированного** жидкофазного окисления молекулярным кислородом циклооктена – циклоолефина со средним размером цикла с регибридизованной двойной связью – в отличие от других олефинов образуется эпоксид циклооктена (1,2-эпоксициклооктан). Выход эпоксида достигает лишь 65-70%, и побочные продукты усложняют процесс выделения целевого продукта из реакционной смеси. Относительно низкий выход эпоксида циклооктена существенным образом отличает этот способ окисления, например, от гидропероксидного, где выход эпоксидов в расчете на превращенный олефин близок к количественному

В этой связи в настоящей работе были детально исследованы закономерности **каталитического** жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в сопоставлении с его инициированным окислением (таблица 3).

Таблица 3 – Состав продуктов инициированного и каталитического окисления циклооктена

Степень превращения циклооктена 12%, температура – 398К;

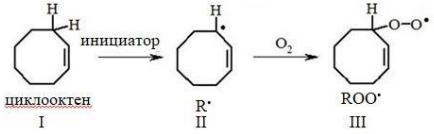
Инициатор, $C_{ин}$, моль/дм^3		Начальная скорость окисления ($W_0 \cdot 10^2$), моль/дм^3·мин	Состав продуктов, мас.дол.%				Выход* мол.%
			Эпоксид	Гидропероксид	кетон	кислота	
-	-	1,68	7,10	1,56	1,32	1,05	52,70
ПБ	0,01	2,00	6,50	1,84	1,12	0,82	48,20
	0,03	5,10					
ГПТБ	0,03	1,68	7,20	1,68	1,30	1,12	52,10
	0,06	4,68	8,30	2,01	0,97	0,65	61,50
N-ГФИ	0,06	4,68	7,10	2,19	1,25	1,10	52,70
Каталитическая система			Каталитическое окисление				
Пропандиолат молибденила (0,001 моль/дм3)		-	10,20	0,38	0,91**	0,39	75,70
Гептамолибдат аммония (0,001 моль/дм^3)		N-ГФИ (0,03 моль/дм3)	10,80	0,31	0,90**	0,43	80,10
Гептамолибдат аммония (0,001 моль/дм3)		ГПТБ (0,03 моль/дм3)	12,45	0,25	1,15**	0,48	92,40

*выход эпоксида в расчете на прореагировавший циклооктен (селективность процесса)
**спирт (циклооктенол)

Применение катализаторов в химической технологии способствует, как известно, не только увеличению скорости процесса, но и направляет его течение в сторону образования целевых продуктов. Данные, представленные в таблице 3, показывают, что среди катализаторов на основе d-металлов наиболее селективными оказались соединения молибдена. Особенно эффективным оказалось применение каталитической системы, включающей гептамолибдат аммония и инициатор окисления – ГПТБ. Результатом её применения является повышение выхода целевого эпоксида до 92%, а содержание эпоксида в продуктах окисления увеличивается ~ в 1,5 раза по сравнению с инициированным окислением (таблица 3) при той же конверсии циклооктена.

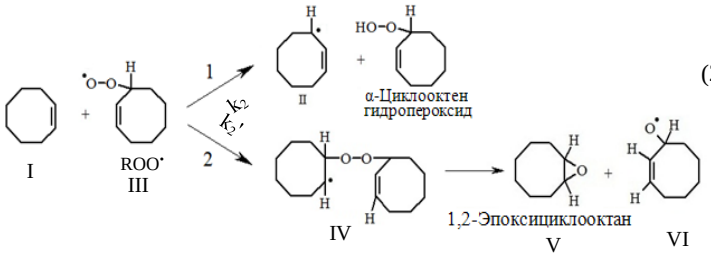
Степень превращения циклооктена в процессе каталитического окисления может быть повышена до ~18-20% при некотором снижении селективности образования эпоксида до 85-86 мол.%.

Установлено, что в присутствии катализаторов, как и инициаторов пероксидного типа процесс окисления протекает по радикально-цепному механизму (реакция 1), где основными радикалами, ведущими цепь, являются пероксильные радикалы (ROO•).



(1)

В реакции инициированного окисления радикалы $RO_2^{\bullet}$ участвуют как в образовании гидропероксида циклооктена (реакция 2, направление 1), так и в реакции циклоприсоединения к циклооктену, определяющей основной путь образования 1,2-эпоксициклооктана (реакция 2, направление 2). Наличие двух направлений в реакции продолжения цепи подтверждено нами путём определения соотношения продуктов окисления, а, именно гидропероксида – направление 1 и эпоксида – направление 2. Это соотношение оказалось равным ~ 0,2:1, то есть достаточно большая часть прореагировавшего циклооктена на стадии продолжения цепи расходуется с образованием побочного гидропероксида циклооктена.



(2)

Повышение выхода эпоксида циклооктена при использовании молибденсодержащего катализатора или каталитической системы, показанное нами, становится возможным, по-видимому, при ограничении или исключении протекания процесса окисления циклооктена по направлению 1, что указывает на регулирующую функцию этого катализатора.

Таким образом, повышение выхода эпоксида и, как следствие, снижение содержания побочных продуктов – перекисных соединений и кислот упрощает процесс выделения эпоксициклооктана из продуктов окисления и в технологическом плане процесс окисления циклооктена может быть оформлен по аналогии с существующими процессами жидкофазного окисления углеводородов в гидропероксиды.

4.2 Жидкофазное окисление винилнорборнана по двойной связи винильной группы окислителями различной природы

Для окисления винильной группы винилнорборнана молекулярный кислород, доступный и достаточно эффективный в ряде процессов окислитель, не может быть использован. Дело в том, что молекула этого циклоалкена содержит в своей структуре 3 третичные – С–Н связи, которые, как известно, обладают повышенной реакционной способностью в процессах жидкофазного окисления, в результате чего образуется сложная смесь продуктов. Использование органических гидропероксидов и пероксида водорода в виде его водных растворов (от 20 до 65%) при максимально возможной температуре (363К) не приводит к окислению винилнорборнана (таблица 4). В то же время, продуктом окисления дициклопентена пероксидом водорода а, именно, его двойной связи в циклопентеновом фрагменте молекулы является эпоксид, выход которого составляет 98,5 мол.% при конверсии исходного циклоалкена ~ 81%.

Полученные результаты свидетельствуют об относительно низкой реакционной способности двойной связи винильной группы 2-винилнорборнана в этом процессе, что находит своё объяснение в рамках различия электронной плотности π - двойных связей циклопентенового фрагмента молекулы дициклопентена и винильной группы 2-винилнорборнана.

Таблица 4 – Влияние природы окислителя на процесс окисления циклоалкенов в кислородсодержащие производные

Катализатор – $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, Т – 363 К; катализатор межфазного переноса – адоген.

Природа реагентов		Конверсия циклоолефина, %	Выход целевого продукта на превращённый циклоолефин, мол.%
Циклоолефин	Окислитель		
Дициклопентен	H_2O_2	81,3	98,5
Дициклопентен	Надмалеиновая кислота	76,8	98,3
2-винилнорборнан	H_2O_2	6,1	–
2-винилнорборнан	Надмалеиновая кислота	40,6	85,0

В этой связи. для получения эпоксида винилнорборнена нами использовались надкислоты, получаемые на основе пероксида водорода. Использование надкислот, в частности, мононадмалеиновой кислоты для реализации процесса окисления двойной связи винильной группы (таблица 4) требует применения катализатора – $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – и обеспечивает достаточно высокий выход продукта окисления в расчете на превращённый циклоалкен (85 мол.%) при его конверсии 40,6%.

С целью установления структуры продукта, получаемого в результате окисления 2-винилнорборнана надмалеиновой кислотой (кислородсодержащего производного) были использованы инструментальные методы: газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, ЯМР H^1 и ЯМР C^{13} спектроскопия. Хроматограмма целевого продукта окисления показана на рисунке 7. Интенсивный пик со временем удерживания 10.70 соответствует синтезированному продукту.

Анализ образца этого продукта методом ГХ-МС с использованием системы, состоящей из газового хроматографа Trace 1310 и масс-спектрометра высокого разрешения (МСВР) на основе орбитальной ионной ловушки Exactive GC (Thermo Scientific, США) показал, что интенсивный пик со временем удерживания 10.70 (рисунок 7) соответствует соединению с брутто-формулой $C_9H_{14}O$.

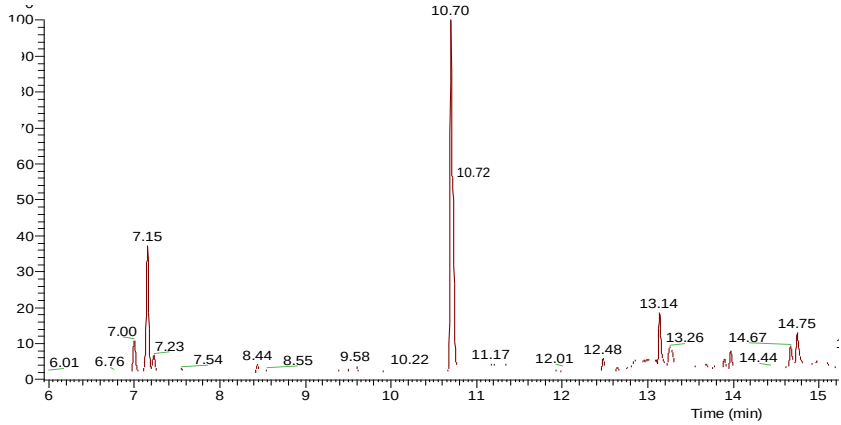


Рисунок 7 – Хроматограмма продукта окисления винилнорборнана надмалеиновой кислотой

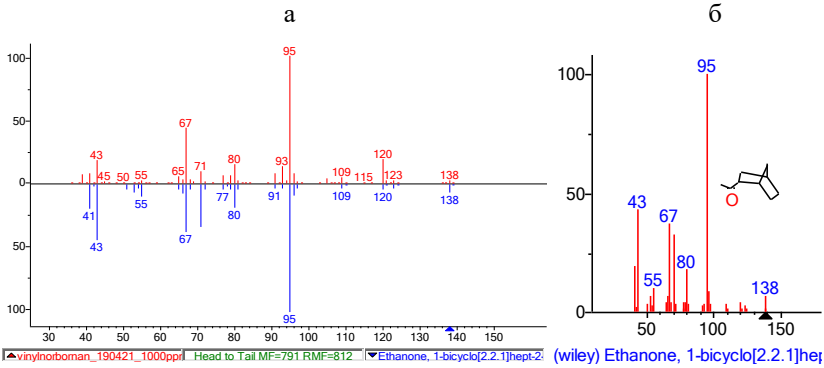


Рисунок 8 – Масс-спектр синтезированного продукта (а) и альбомный масс-спектр (б) в сопоставлении.

На основании детального анализа библиотеки масс-спектров, было предположено, что данное соединение имеет структуру: Ethanone, 1-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-, exo-. Полное совпадение масс-спектров синтезированного нами образца и альбомного (рисунок 8 а) подтверждает это предположение. Таким образом, жидкофазное окисление винилнорборнана надмалеиновой кислотой, катализируемое вольфраматом натрия, вместо ожидаемого эпоксида (2-оксабицикло[2.2.1]гепт-2-ил) позволяет получать в качестве продукта реакции кетон (Ethanone, 1-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl), преимущественно exo- конформер (рисунок 8 б).

Было установлено, что второй по интенсивности пик на хроматограмме (рисунок 7) со временем удерживания 10.72 также принадлежит веществу с брутто-формулой $C_9H_{14}O$ и по библиотечным спектрам соответствует изомерной структуре Ethanone, 1-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-, endo- (CAS).

Образование exo-, endo- конформеров кетона, полученного в процессе окисления 2-винилнорборнана надмалеиновой кислотой, подтверждено их анализом методами ЯМР H^1 и ЯМР C^{13} спектроскопии.

Синтезированные конформеры кетона представляют несомненный практический интерес, поскольку известно, что амины, получаемые на их основе, как следует из литературных данных, являются противовирусным средством так же, как и их гидрохлориды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены исследования и разработаны научные основы ресурсо-сберегающей технологии получения циклоалкенов $C_8 – C_{10}$ на основе каталитического гидрирования соответствующих циклодиенов для последующего их использования в синтезе кислородсодержащих производных.
2. На основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов дана сопоставительная оценка реакционной способности двойных связей в структурах 5-винил-2-норборнена, дициклопентадиена и 1,5-циклооктадиена, определяющая последовательность их насыщения в процессе гидрирования в присутствии тонкодисперсного 1% Pd/C, суспендированного в жидкой фазе.
3. Определены кинетические параметры процесса гидрирования подтверждающие, что при интенсивном перемешивании в присутствии тонкодисперсного катализатора в условиях псевдогомогенности реагирующей системы процесс протекает в кинетическом режиме и моделируется в соответствии с уравнением Лэнгмюра–Хиншельвуда.
4. Предложены условия получения 2-винилнорборнана и циклооктена в процессе гидрирования циклодиенов с выходом 88-89% и 98,5-99% соответственно в проточном реакторе периодического действия, моделирующем реактор идеального смешения.
5. Установлено, что целевой 2-винилнорборнан, образующийся в процессе гидрирования 5-винил-2-норборнена, как *эндо*-изомера, вследствие изомеризующих свойств палладиевого катализатора представляет собой смесь *эндо*- и *экзо*- изомеров с массовым соотношением 4:1.
6. Показано, при каталитическом окислении двойной связи винильной группы 2-винилнорборнана надкислотами в качестве целевого продукта реакции образуется кетон – метилнорборнилкетон (ethanon-1-bicyclo[2.2.1]hept-2). Его структура установлена методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения, и подтверждена методами ЯМР H^1, ЯМР C^{13} спектроскопии.
7. Изучены закономерности каталитического жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан, протекающего по радикально-цепному механизму. Показано, что использование молибденсодержащей каталитической системы обеспечивает получение целевого продукта – 1,2-эпоксициклооктана с выходом 85 – 86 мол.долей % при конверсии циклооктена до 20%.

Перспективы развития работы

Возможность реализации селективного метода получения 2-винилнорборнана и *цис*-циклооктена в мягких условиях открывает широкие возможности их дальнейшего использования в полимерной химии, а также в синтезе кислородсодержащих производных различной функциональности.

Высокая реакционная способность 1,2-эпоксициклооктана открывает новые пути его использования в качестве исходного продукта для получения кетонов, спиртов и диолов, которые в свою очередь могут быть использованы в производстве практически полезных материалов.

Полученный нами метил-норборнил-кетон представляет интерес для последующего его использования в синтезе 2-(1-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гептана, который является противовирусным средством.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО:

- в научных журналах и изданиях из Перечня индексирующихся в международных базах цитирования Scopus и WoS и из Перечня рецензируемых ВАК

1. Shangareev, D.R. Selective catalytic hydrogenation of alicyclic dienes with hydrogen in a liquid phase / M.V. Bermeshev, T.N. Antonova, D.R. Shangareev, A.S. Danilova, N.A. Pozharskaya // Neftekhimiya – 2018. – V.58. – № 6. – P. 869-875.
2. Шангареев, Д.Р. Исследование кинетических закономерностей реакции гидрирования 5-винил-2-норборнена в присутствии тонкодисперсного катализатора / Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова, И.Г. Абрамов // Научно-технический вестник Поволжья – 2018. – №6. – С.24 – 29.
3. Shangareev. D.R. Catalytic liquid-phase oxidation of cyclooctene to 1,2-epoxycyclooctane using molecular oxygen / D.R. Shangareev, T.N. Antonova, I.G. Abramov, T.S. Sivova, A.S. Danilova // Kinetics and Catalysis – 2021. – V.62. – №1. – P. 98-102.

- в материалах международных и всероссийских конференций

4. Catalytic system for the oxidation of cyclooctene to epoxide by molecular oxygen Chemical /Sivova T.S., Antonova T.N., KopushkinaG.Yu., Shangareyev D.R. // 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level»:Abstracts. –Novosibirsk, 2018. – P.278.
5. Сопоставительное гидрирование алициклических диенов различной структуры водородом в жидкой фазе / Д.Р. Шангареев, Т.С. Сивова, Т.Н. Антонова // Семьдесят вторая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием: Сб. материалов. – Ярославль, 2019. – С.41-43.
6. Obtaining cycloalkenes based on selective hydrogenation of relevant cyclodyenes / D.R. Shangareev, T.N. Antonova, T.S. Sivova, I.G. Abramov // XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry: Abstracts. – Saint-Petersburg, Russia, 2019. – P. 401.
7. The mechanism of formation of epoxy cyclooctane in the process of catalytic liquid-phase oxidation of cycloocten by molecular oxygen / D.R. Shangareev, T.N. Antonova, T.S. Sivova, I.G. Abramov // XI International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”: Abstracts. – Sochi, Russia, 2019. – P. 258.
8. Гидрирование 1,5-циклооктадиена на суспендированном палладиевом катализаторе / Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова // Семьдесят третья всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием: Сб. материалов.– Ярославль, 2020. – С.59-61.
9. Особенности каталитического жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом / Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова, И.Г. Абрамов // VII Международная научно-практическая конференция «Инновационные наукоемкие технологии»: Тез.докл. – Тула, 2020. – С.49-53.
10. Соединения молибдена как селективные катализаторы процесса аэробного окисления циклооктена в 1,2-эпоксициклооктан / Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова // IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ»: Тез.докл. – Казань, 2021. С.774-775.