

**ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ
ВАНАДИЙФОСФОРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**В. Ф. ЗАЖИГАЛОВ, М. ГАНСИОР, Л. А. ВАРТИКЯН,
Т. А. ГАРИБЯН и И. В. БАЧЕРИКОВА**

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев
Институт катализа и физико-химии поверхности АН Польши, Краков
Институт химической физики им.А.Б.Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VII 1998

В работе использован ряд металлоксидных ванадийфосфорных катализаторов, таких, как $VPbO$, $VZnO$, $VPcSO$, $VPbNaO$. Катализаторы исследовались методами РФА, ЭПР, ТПД, NH_3 и $TPBH_2$, определена их удельная поверхность. Реакция изучалась при $T=92^\circ C$ в атмосфере аргона при непрерывном перемешивании. Впервые установлено специфическое воздействие VPO катализаторов на жидкофазное окисление фенола H_2O_2 , при котором образуются изомеры феноксифенола с суммарным выходом 30%. Установлено также, что при окислении азотсодержащих гетероциклических соединений преимущественно образуются N -оксиды. Последнее может найти применение в синтезе полупродуктов медицинского назначения.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Жидкофазное окисление ароматических углеводородов перекисью водорода на гетерогенных катализаторах является одним из перспективных путей получения ценных продуктов для химической и фармацевтической промышленности. В по-

следнее время с появлением новых каталитических систем, таких, как металлосодержащие силикаты, алюмофосфаты, титансиликаты, данные процессы получили существенное развитие [1-3]. Так, например, фирма Elichem планирует создание производства гидрохинона и катехола с использованием катализатора типа TS-1 [4]. Оксидные ванадийфосфорные (V-P-O) катализаторы хорошо известны как эффективные контакты процессов селективного окисления углеводородов в газовой фазе [5]. В настоящей работе впервые показана возможность их применения в процессах жидкофазного окисления ароматических углеводородов.

Экспериментальная часть

В качестве катализаторов в работе были использованы V-P-Me-O композиции с атомным отношением $P/V=1,15$, Me (Bi, Zn, Cs или комбинация Bi-Na)/ $V=0,05-0,30$, содержащие в своем составе фазу $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ и индивидуальные фазы α -, β - $VOPO_4$, $(VO)_2P_2O_7$, $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$.

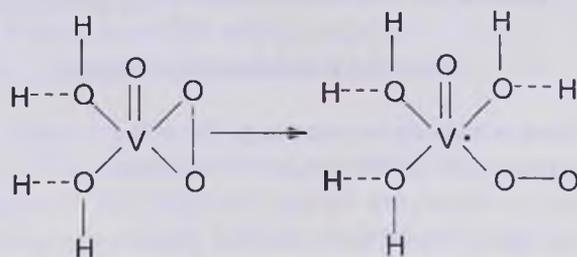
Катализаторы исследованы методами РФА, ЭПР, ТПД, NH_3 , ТПВН₂ и определена их удельная поверхность.

Реакцию проводили в термостатированном реакторе при 92°C в атмосфере аргона в течение 1 ч. Окислитель H_2O_2 (30%) в количестве 0,28 мл вводили в реактор по каплям после загрузки катализатора (0,05 г) и субстрата (0,3 мл) с растворителем (ацетонитрил или ацетон + вода). Перемешивание осуществляли с помощью шейкера Mixer, Type 37600 (1000 об/мин). Продукты анализировали на хроматографе "Varian 3400" с капиллярной колонкой DB-1 (L=30 м и d=0,32 мм) в комбинации с масс-спектрометром "Incos-50" фирмы Finigan.

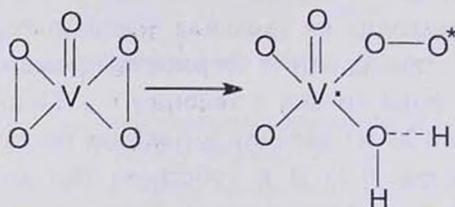
Результаты и их обсуждение

Сравнение каталитической активности изученных систем показало, что катализатор состава V-P-Zn-O наиболее активен в окислении бензола и фенола, поэтому в табл.1 представлены исследованные субстраты и обнаруженные в реакциях их жидкофазного окисления пероксидом водорода основные продукты реакции на этом катализаторе. Специальными опыта-

ми было установлено, что P_2O_5 (H_3PO_4) в данных условиях не катализирует процессы жидкофазного окисления указанных углеводородов. Показано также отсутствие существенного выделения ванадия из катализаторов (исключение – растворимый $\alpha\text{-VOPO}_4$). Тем не менее, при исследовании растворов после проведения реакции методом ЭПР установлено наличие сигнала со сверхтонкой структурой. Данный спектр по своей форме и параметрам отличается от известных спектров растворов, содержащих ионы $V(4+)$. Предположительно его можно отнести к диссоциированной структуре моно- или диперокси-комплекса ванадия ($5+$).



или



Взаимодействие неспаренного электрона с ядрами ванадия ($5+$) приводит к появлению данного сложного сигнала. Окончательная интерпретация спектра может быть осуществлена после его моделирования с учетом возможной структуры комплексов. Следует указать, что, несмотря на наличие в растворе пероксо-комплексов ванадия, для некоторых из изученных реакций состав продуктов (табл.) существенно отличается от полученных в работе [6, 7] при окислении этих углеводородов на перокси-комплексах ванадия. Сопоставление показателей процессов на изученных катализаторах показывает существенное влияние природы как основной оксидной ванадий-фосфорной композиции, так и природы добавки в V-P-O систему. Среди фаз фосфатов ванадия наибольшую активность проявляет полугид-

рат гидрофосфата ванадия. Можно предположить, что это связано со слоистой структурой данного соединения и его способностью включать в межслойное пространство различные молекулы [8].

Таблица 1

Исследованные субстраты и продукты их жидкофазного окисления на V-P-Zn-O

№	Субстраты	Продукты	Выход*, мол.%
1	Бензол	Фенол	6
2	Фенол	Гидрохинон	4
		Феноксифенол	30**
3	Толуол	Бензальдегид	3
		Крезол	7**
		Метил-1,4-бензохинон	2
4	Нафталин	1-Нафтол	2
		1,4-Нафтохинон	1
		1,4-Дигидроксинафтфлин	2
5	α -Нафтол	1,4-Нафтохинон	10
		1,4-Дигидроксинафтфлин	1
6	α -Пиколин	α -Пиколин-N-оксид	5
7	β -Пиколин	Гидроксипиколин-N-оксид	9
		β -Пиколин-N-оксид	4
8	γ -Пиколин	γ -Пиколин-N-оксид	6
9	Пиридин	Пиридин-N-оксид	7
		Гидроксипиридин-N-оксид	8
		Гидроксипиридин	2
10	Циклогексанол	Циклогексанон	12

* Максимальный выход продуктов

** Суммарный выход трех изомеров

Исследования образцов катализаторов на основе данной фазы, содержащих различные добавки, показали влияние концентрации и природы добавки на направление окисления. В связи с близостью гранулометрического состава исследованных образцов и величинами их удельной поверхности (табл.2) различие в каталитических свойствах не может быть связано с влиянием внешней поверхности или пористой структуры. Так же не существует закономерной связи между другими характеристиками поверхности (соотношение P/V, эффективный заряд на атомах кислорода или ванадия, концентрация кислотных

центров А, доля сильно кислотных центров С/А, относительная прочность связи кислорода катализатора, табл.2) и их каталитическими свойствами. Установлено, что на V-P-Zn-O ($Zn/V=0,05$) катализаторе окисление толуола протекает в сторону образования бензальдегида (основной продукт) и крезола, в то время, как на V-P-Bi-O ($Bi/V=0,3$) процесс идет с образованием крезола и метил-1,4-бензохинона. Соотношение между этими двумя продуктами изменяется в зависимости от концентрации висмута в катализаторе.

Таблица 2

Физико-химические свойства поверхности фосфатов ванадия с добавками металлов (*)

Катализатор (отношение элементов)	$E_{св}$, элект- ронов, эВ		$(P/V)_s$	Адсорбция аммиака		$1/T \cdot 10^3$	$S_{ya}, м^2/г$
	O 1s	V 2p		A, $моль/м^2$	C/A		
V-P-Bi-O (1:1,5;0,1)	532,1	517,5	1,82	0,256	0,75	1,65	18
V-P-Bi-O (1:1,15;0,3)	531,8	517,5	2,09	0,400	0,90	1,66	20
V-P-Bi-Na-O (1:1,15;0,1:0,02)	532	517,5	1,85	0,214	0,68	1,65	17
V-P-Zn-O (1:1,15;0,05)	532	517,6	1,54	0,144	0,57	1,68	19
V-P-Zn-O (1:1,15;0,2)	532,2	517,7	1,78	0,236	0,49	1,65	18
V-P-Cs-O (1:1,15;0,05)	532	517,5	1,80	0,122	0,43	1,65	22

В работе выявлена специфичность действия фосфатов ванадия как катализатора жидкофазного окисления. Во-первых, при окислении фенола, кроме традиционного продукта гидрохинона, установлено образование феноксифенолов (три изомера с суммарным выходом до 30%). Образование феноксифенолов при жидкофазном каталитическом окислении фенола является новым направлением процесса, ранее не отмеченным ни на одном из исследованных в литературе катализаторов. Можно предположить, что они являются продуктами конденсации фенола гидроксоциклодиенильным радикалом, образующимся при окислении фенола в присутствии пероксида водорода [9]. Во-вторых, при окислении азотсодержащих гетероциклических

соединений установлено преимущественное образование N-оксидов (суммарный выход до 15%), что также отличает данные образцы от известных гетерогенных и гомогенных катализаторов жидкофазного окисления. Последнее направление окисления может быть использовано для синтеза полупродуктов медицинского назначения.

Установленные выше факты позволяют считать фосфаты ванадия новым типом каталитических систем для жидкофазного окисления углеводородов, перспективным для дальнейших углубленных исследований.

ԱՐՈՍԱՏԻԿ ԱԾԻԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿԱՓԱՋ ՕՔԻԳԱՅՈՒՄԸ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՄԵՏԱՂՕՔՍԻԳԱՅԻՆ ՎԱՆԱԴԻՈՒՎ- ՖՈՍՖՈՐԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻՋԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄ

Վ. Յ. ՋԱԺԻԳԱԼՈՎ, Մ. ԳԱՆՄԻՌ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ,
Թ. Ա. ՂԱՐԻՔՅԱՆ և Ի. Վ. ԲԱՉԵՐԻԿՈՎԱ

Ջրածնի պերօքսիդով արամատիկ ածխաջրածինների հեղուկաֆազ օքսիդացումը Համարվում է հեռանկարային մեթոդ քիմիական և դեղագործական արդյունաբերությունում մի շարք թանկարժեք նյութերի ստացման համար: Ներկա աշխատանքում ուսուցանախրված է նոր տիպի վանադիում-ֆոսֆոր օքսիդացման մետաղ պարունակող համակարգերի վրա, որտեղ հարաբերությունը $P/V = 1,15, Me(Bi-Zn-Cs$ կամ $Bi-Na$ կոմբինացիան)/ $V = 0,05-0,30$:

Կատալիզատորները ուսուցանախրվել են ռենտգենաֆազային, էՊՌ, NH_3 ջրմասստիճանային ծրագրավորման վերականգնման մեթոդներով և որոշվել է նրանց տեսակարար մակերեսը: Ռեակցիան իրագործվել է $92^\circ C$ -ում արգոնի մթնոլորտում, 1 ժամ խառնման օգնությամբ, վերջնանյութերը որոշվել են քրոմատոգրաֆիական եղանակով կապիլյարային աշտարակի վրա մասս-սպեկտրոմետրի հետ համակցված: Աշխատանքում բացահայտված է վանադիումի ֆոսֆատների որպես հեղուկաֆազ կատալիզատորների գործունեության յուրահատկությունը: Հաստատված է, որ ֆենոլի հեղուկաֆազ կատալիտիկ օքսիդացման ժամանակ ֆենօքսիֆենոլների երեք իզոմերների գումարային (ելքը մինչև 30%) ստացումը համարվում է պրոցեսի ընթացման նոր ուղղություն, որը հայտնի չէ գրականության մեջ:

Ազոտ պարունակող հետերոցիկլիկ միացությունների օքսիդացման ժամանակ N-օքսիդների գումարային ելքը 15% է, տվյալ նմուշները նույնպես տարբերվում են հեղուկաֆազ օքսիդացման հետերոգեն և հոմոգեն հայտնի կատալիզատորներից, որը կարող է օգտագործվել բժշկական նշանակություն ունեցող նյութերի սինթեզման համար:

LIQUID-PHASE OXIDATION OF AROMATICS HYDROCARBONS WITH HYDROGEN PEROXIDE ON METALLOXIDE VANADIUM-PHOSPHORUS CATALYSTS

V. F. ZAZHIGALOV, M. GANSIOR, L. A. VARTIKYAN,
T. A. GHARIBYAN and L. V. BACHERIKOVA

Liquid-phase oxidation of aromatic hydrocarbons with hydrogen peroxide is known to be one of the perspective methods for many chemicals and medicines production. In this work a new type of the catalysts for such reaction based on vanadium-phosphorus oxide system was investigated.

We used the samples of VPBiO, VPZnO, VPCsO and VPBiNaO composition having P/V ratio about 1.15 Me(Bi, Zn, Cs)/V=0,05-0,3. All the catalysts were studied by XRD, XPS, TPD NH₃ and TPR H₂ techniques. The reaction was carried out at 92°C in pure argon atmosphere for one hour under stirring with 1000rpm. Products of the reaction were analyzed chromatographically and mass-spectrometrically. It was established specific action for VPO catalysts in phenol oxidation. In this case, the yield of phenoxiphenol was up to 30%. This direction of phenol liquid-phase oxidation is a new one and not described in scientific literature before. N-oxides with the yield up to 15% were proved to be the major products of N-containing heterocyclic compounds oxidation. Further development the method of N-containing aromatic compounds oxidation can be an efficient route for preparation of semiproducts for medicine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Reddy K.R., Ramaswamy A.V., Ratnasamy P. // J.Catal., 1993, v.143, №1, p.275.
- [2] Conception P., Corma A., Lopez Nieto J.M., Perez-Pariente J. // Appl. Catal.A-1996, v.143, №1, p.17.
- [3] Heiemann H. // 11th Int.Congr.Catal.Stud.Surf.Sci.Catal., Amsterdam, Eisevier, 1996, v.101, p.69.
- [4] Dartt C.B., Davis M.E. // Appl.Catal. A. 1996, v.143, №1, p.53.
- [5] Vanadyl pyrophosphate catalysts. G.Centi-Ed. // Catal.Today, 1993, v. 16, №1, p.1.
- [6] Mimoum H., Saussine L., Daire E., Postel M., Fisher J., Weiss R. // J.Am.Chem.Soc., 1983, v.105, №11, p.3101.
- [7] Hata E., Takai T., Yamada T., Mukaiyama S. // Chem.Lett., 1994, №10, p.1849.
- [8] Alagna L., Prosper T., Tomlinson S. // Mater.Res.bull., 1987, v.22, №5, p.691.
- [9] Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Успехи химии, 1991, т.60, №5, с.949.