



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 115900

(13) C2

(51) МПК

C07C 29/48 (2006.01)

C07C 45/28 (2006.01)

C07C 45/29 (2006.01)

C07C 35/06 (2006.01)

C07C 35/20 (2006.01)

C07C 35/08 (2006.01)

C07C 49/395 (2006.01)

C07C 49/403 (2006.01)

C07C 49/413 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2015 10042  
(22) Дата подання заявки: 17.04.2014  
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.01.2018  
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: РСТ/CN2013/074348  
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 18.04.2013  
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: CN  
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.12.2015, Бюл.№ 24  
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.01.2018, Бюл.№ 1  
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2014/057855, 17.04.2014

(72) Винахідник(и):  
Декампо Флоріан (CN),  
Чжоу Веньцзюань (CN)  
(73) Власник(и):  
РОДІА ОПЕРЕЙШНЗ,  
25 rue de Clichy, F-75009 Paris, France (FR),  
ЕКОЛЬ НОРМАЛЬ СЮПЕРЬИОР ДЕ ЛІОН,  
15 Parvis René Descartes, BP 7000, F-69342  
Lyon, France (FR)  
(74) Представник:  
Міхашина Людмила Михайлівна, реєстр.  
№14  
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:  
EP2062867, A2, 27.05.2009  
EP0768292, A1, 16.04.1997  
US4918238, A, 17.04.1990

## (54) КАТАЛІЗАТОРИ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОАЛКАНУ ТА СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СПИРТІВ І КЕТОНІВ

### (57) Реферат:

Даний винахід належить до способу окиснення циклоалкану з утворенням суміші продуктів, що містить відповідний спирт і кетон, при цьому зазначений спосіб включає приведення в контакт циклоалкану з окисним засобом у присутності каталітично ефективної кількості каталізаторів, що являють собою трифлати металів або трифлімідати металів.

UA 115900 C2



Дана заявка заявляє перевагу міжнародної заявки № PCT/CN2013/074348, поданої 18 квітня 2013 р., зміст якої включено в даний документ за допомогою посилання у всіх сенсах.

Даний винахід відноситься до способу окиснення циклоалкану з утворенням суміші продуктів, що містить відповідний спирт і кетон, при цьому зазначений спосіб включає  
5 приведення в контакт циклоалкану з окисним засобом у присутності каталітично ефективної кількості каталізаторів, що представляють собою трифлати металів або трифлімідати металів.

#### РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Наступне обговорення попереднього рівня техніки представлено для того, щоб помістити даний винахід у певний технічний контекст і забезпечити більш глибоке розуміння його переваг.  
10 Однак необхідно прийняти до уваги, що будь-яке обговорення попереднього рівня техніки по всьому опису не слід розглядати в якості явного або непрямого визнання того, що такий попередній рівень техніки широко відомий або формує частину загальновідомих знань у цій галузі.

Раніше застосовувалися кілька різних способів окиснення циклогексану в суміші продуктів, що містить циклогексанон і циклогексанол. Така суміш продуктів звичайно згадується як суміш  
15 КА (кетон/спирт). Ка-Суміш можна легко окиснити з одержанням адипінової кислоти, що є важливим реагентом у способах одержання певних конденсаційних полімерів, особливо поліамідів. У цих та інших способах споживаються вироблені великі кількості адипінової кислоти, та існує потреба в економічно ефективних способах одержання адипінової кислоти і її  
20 попередників.

Класичний спосіб одержання суміші, що містить циклогексанон і циклогексанол, для одержання Ка-Масла здійснюють у дві стадії шляхом окиснення циклогексану. Перша являє собою термічне автоокиснення циклогексану, яке призводить до утворення циклогексилгідропероксиду (НРОСН), який виділяють. На другій стадії Ка-Масло одержують  
25 шляхом розкладання НРОСН, яке каталізується використовуваними в якості гомогенних каталізаторів іонами хрому або іонами кобальту.

Із установленими по всьому світу обмеженнями, стає усе більш і більш необхідною вимога заміни каталізаторів, таких як хромові каталізатори, що забруднюють навколишнє середовище. Вплив на навколишнє середовище й економіка даного способу можуть бути значно покращені,  
30 якщо сучасні гомогенні каталізатори можна замінити нетоксичними каталізаторами.

Різні типи гомогенних каталізаторів використовували для каталізу окиснення циклогексану й розкладання циклогексилгідропероксиду для одержання Ка-Масла.

Наприклад, в US 3923895 описують спосіб розкладання циклогексилгідропероксиду за допомогою розчинних похідних хрому в присутності складного ефіру фосфорної кислоти при 80-  
35 150 °C. Також, в US 4465861 розкривають спосіб розкладання циклогексилгідропероксиду з використанням на стадії розкладання композиції каталізатора, що складається головним чином з (а) конкретної солі хрому, кобальту, заліза, марганцю, молібдену або ванадію й (b) у якості стабілізуючого засобу - алкілсульфонової кислоти, алкіларенсульфонової кислоти, сульфонату алкіламонію або сульфонату алкілфосфонію. В EP 0230254 B1 описують розкладання  
40 циклогексилгідропероксиду за допомогою кобальтової солі в присутності похідних фосфонової кислоти. В EP 0768292 B1 описують спосіб розкладання циклогексилгідропероксиду за допомогою Со або Cr у присутності гідроксиду лужного металу й однієї або декількох солей лужних металів у водяній фазі. Солями лужних металів переважно є карбонати лужних металів або солі лужних металів моно- або полікарбонових кислот. В US 4918238 повідомляється про застосування в якості каталізатора розкладання циклогексилгідропероксиду тетраоксиду осмію.  
45 Спосіб розкладання циклогексилгідропероксиду за допомогою кобальтового каталізатора в лужному розчині розкритий в US 20030229253 A1. В US 7632942 описують окиснення циклогексану киснем у присутності кобальтової солі карбонової кислоти й кобальтового комплексу з порфірином у якості ліганди.

Крім того, Hansen і ін. (Journal of molecular catalysis A: Chemical, 1995, 102, 117-128) використовували тетраарилпорфірини рутенію як каталізатори при розкладанні  
50 циклогексилгідропероксиду.

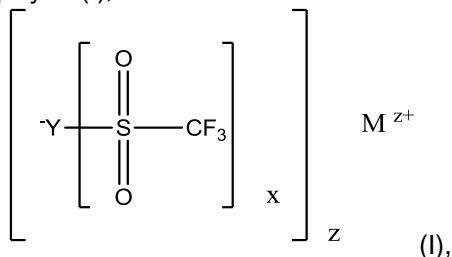
Все ще залишається потреба в каталізаторі з високою окисною здатністю, щоб досягти високого ступеня перетворення циклогексану й високої селективності до Ка-Масла при відносно  
55 низькій концентрації циклоалкілгідропероксиду й при низькій вартості одержання каталізатора.

#### ДАНИЙ ВИНАХІД

У цей момент стає зрозумілим, що цілком можливо одержати суміш спирту й кетону із циклоалкану за умови високої окисної здатності й високої селективності до Ка-Масла, а також з гарним балансом між ступенем перетворення й виходом. Подібні результати можуть бути  
60 отримані з використанням каталітично ефективної кількості каталізаторів, що представляють

собою трифлати металів або трифлімідати металів, що демонструють високу окисну здатність при відносно низькому рівні окиснювача.

Даний винахід відноситься до способу окиснення циклоалкану з утворенням суміші продуктів, що містить відповідні спирт і кетон, при цьому зазначений спосіб включає приведення в контакт циклоалкану з окисним засобом у присутності щонайменше каталізатора наступної формули (I),



де

- Y являє собою N або O;

- X=1, якщо Y=O, або 2, якщо Y=N;

- Z являє собою валентність металу, що переважно варіює від 1 до 4; і

- M являє собою метал, вибраний з групи, у яку входять перехідний метал, постперехідний метал і лантанід; при цьому валентність M залежить від Z.

Валентність, також відома як валентне число, являє собою число валентних зв'язків, які зазначений атом утворив або може утворити з одним і декількома іншими атомами.

Інші характеристики, деталі й переваги даного винаходу будуть з'ясовані більш детально після прочитання нижчевикладеного опису.

По всьому опису, включаючи формулу винаходу, термін "втілюючий один" повинен розумітися як синонім терміна "втілюючий щонайменше один", якщо не зазначене інше, і вираження "від до" повинне розумітися як таке, що включає граничні значення.

Циклоалкан

Циклоалкан може відноситися до насичених циклічних вуглеводнів, що містять від 3 до 10 атомів вуглецю, частіше від 5 до 8 атомів вуглецю. Необмежуючі приклади циклоалканів включають циклопентан, циклогексан, циклогептан і циклооктан. Окисний засіб

Окисний засіб згідно із даним винаходом може являти собою, наприклад, повітря, O<sub>2</sub> або гідропероксид.

Конкретні приклади гідропероксидних сполук, які застосовуються сьогодні, можуть бути представлені наступною формулою (II):

R-O-O-H (II),

де R являє собою вуглеводневу групу, що містить від 3 до 15 атомів вуглецю, головним чином алкільну або арильну групи.

Термін "вуглеводнева група", використовуваний у даному документі, відноситься до групи, що складається з атомів вуглецю й атомів водню, і яка може бути насиченою або ненасиченою, лінійною, розгалуженою або циклічною, аліфатичною або ароматичною. Вуглеводневі групи за даним винаходом можуть являти собою алкільні групи, алкенільні групи або арильні групи.

Алкіл, як використовується в даному документі, означає насичений аліфатичний вуглеводень із нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом. Як використовується в даному документі, якщо не зазначено інше, термін "алкіл" означає лінійну або розгалужену алкільну групу, необов'язково заміщену одним або декількома замісниками, обраними з групи, що складається з нижчого алкілу, нижчого алкокси, нижчого алкілсульфанілу, нижчого алкілсульфенілу, нижчого алкілсульфонілу, оксо, гідрокси, меркапто, аміно, необов'язково заміщеного алкілом, карбокси, карбомойлу, необов'язково заміщеного алкілом, аміносурьфонілу, необов'язково заміщеного алкілом, нітро, ціано, галогену або нижчого перфтороалкілу, при цьому допускаються множинні ступені заміщення.

Арил, як використовується в даному документі, означає 6-вуглецеву моноциклічну або 10-вуглецеву біциклічну систему ароматичних кілець, де 0, 1, 2, 3 або 4 атома кожного кільця заміщені заступником, таким як O або N. Приклади арильних груп включають феніл, нафтил і подібні.

Гідропероксиди переважно обрані з групи, що складається із трет-бутилгідропероксиду, трет-амілгідропероксиду, гідропероксиду кумолу, етилбензолгідропероксиду, циклогексилгідропероксиду, метилциклогексилгідропероксиду, тетраліну (тобто тетрагідронафталіну) гідропероксиду, ізобутилбензолгідропероксиду та етилнафталінгідропероксиду.

Гідропероксиди більш переважно являють собою алкільні гідропероксиди, такі як трет-бутилгідропероксид або циклогексилгідропероксид.

Ці гідропероксиди також можна застосовувати в комбінації з двома або більшою кількістю їх радикалів.

5 Гідропероксиди, що відносяться до даного винаходу, можна одержувати *in situ*, особливо за допомогою реакції циклоалкану з киснем або джерелом кисню або додавати в реакційне середовище, особливо на початку реакції або протягом реакції.

10 Реакційне середовище може містити циклоалкан від 2 до 40 ваг. % окисного засобу відповідно до загальної ваги реакційної суміші, більш переважно від 5 до 20 ваг. % окисних засобів. У варіанті здійснення даного винаходу реакційне середовище містить циклоалкан від 2 до 40 ваг. % гідропероксидів відповідно до загальної ваги реакційної суміші, більш переважно від 5 до 20 ваг. % гідропероксидів.

Каталізатор формули (I)

15 Каталізатори, що являють собою трифлати металів формули (I), одержують, якщо Y являє собою атом кисню.

Трифлімідати металів одержують, якщо Y являє собою атом азоту.

Метал за даним винаходом може бути вибраний з групи, що складається з

- перехідних металів, таких як, наприклад, Fe, Y, Cu і Cr,

- постперехідних металів, таких як, наприклад, Bi і In,

20 - лантанідів, таких як, наприклад, Nd і Ce.

M переважно вибраний з групи, до складу якого входять Fe, Y, Cu, Cr, Bi, In, Nd і Ce.

Каталізатори за даним винаходом переважно обрані з групи, що складається з  $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{Otf})_2$ ,  $\text{Y}(\text{Otf})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{TSIF})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{TFSI})_2$ ,  $\text{Ce}(\text{TFSI})_3$ ,  $\text{In}(\text{TFSI})_3$  і  $\text{Bi}(\text{TFSI})_3$ .

25 Каталізатори за даним винаходом можна використовувати в діапазоні від 0,0001 ваг. % до 10 ваг. %, переважно від 0,001 ваг. % до 0,1 ваг. %, щодо ваги металу по відношенню до загальної ваги реакційного середовища.

Протягом реакції, описаної у даному винаході, особливо при змішуванні, можна використовувати комбінацію двох або більшої кількості каталізаторів.

30 Каталізатор за даним винаходом можна використовувати у вигляді гомогенного або гетерогенного каталізатора.

Каталізатор можна поміщати на носій, такий як, наприклад, оксиди, вуглеці, органічні або неорганічні смоли. Особливо, носій може бути вибраний з групи, до складу якої входять оксид кремнію, оксид алюмінію, оксид цирконію, оксид титану, оксид церію, оксид магнію, оксид лантану, оксид ніобію, оксид ітрію, цеоліт, перовскіт, силікатна глина й оксид заліза та їх суміші.

35 Каталізатор може бути поміщений на носій будь-яким зручним способом, зокрема, адсорбцією, іонним обміном, прищепленою співполімеризацією, уловлюванням, просоченням або сублімацією.

Параметри реакції

40 При застосуванні даного винаходу каталізатори можуть контактувати із циклоалканом, таким як циклогексан, за допомогою складання в шар каталізатора, який скомпонований для забезпечення ретельного контакту між каталізатором і реагентами. В якості альтернативи, каталізатори можна суспендувати із реакційними сумішами, застосовуючи технології, відомі в рівні техніки. Спосіб, описаний у даному винаході, придатний як для періодичного, так і для безперервного окиснення циклоалкану. Ці процеси можна здійснювати у широкому діапазоні

45 умов так, щоб вони були зрозумілі для фахівців у даній галузі. Відповідні температури реакції для способу, описаного у даному винаході, як правило, варіюють у діапазоні від приблизно 20 до приблизно 200 °C, переважно від приблизно 40 до приблизно 140 °C.

50 Значення тиску реакції часто варіюють у діапазоні від приблизно 0,1 МПа (1 бар) до приблизно 20 МПа (200 бар), при цьому ці значення не є абсолютно нормованими. Час обробки циклоалкану в реакторі, як правило, варіює в обернено пропорційній залежності від температури реакції й зазвичай перебуває в межах від 30 до 1440 хвилин. У реакційному середовищі можна використовувати чистий кисень, повітря, збагачене або збіднене киснем повітря або, у якості альтернативи, кисень, розведений інертним газом.

55 У реакційному середовищі також можна використовувати розчинник. Здебільшого розчинники обирають з групи полярних протонних або полярних апротонних розчинників, переважно ацетонітрилу або оцтової кислоти.

Відповідні полярні апротонні розчинники можна вибрати, наприклад, з групи, у яку входять тетрагідрофуран, ацетон, ацетонітрил або DMSO.

60 Відповідні полярні протонні розчинники можна вибрати, наприклад, з групи, у яку входять

оцтова кислота, мурашина кислота, ізопропанол, етанол та метанол.

У реакційній суміші можна використовувати в комбінації один або кілька розчинників.

Каталізатори за даним винаходом можна відновлювати, регенерувати або відтворювати. Більш конкретно, каталізатор можна регенерувати так, що він буде характеризуватися вихідною активністю, наприклад, шляхом відновлення й висушування каталізатора.

По закінченню реакції, сполуку, що представляє інтерес, можна очистити добре відомими в рівні техніки способами, такими як дистиляція.

У випадку, якщо розкриття кожного з патентів, патентних заявок, публікацій, включених у даний документ за допомогою посилання, суперечить опису даної заявки в такій мірі, що вона може призвести до невизначеностей у термінології, даний опис буде мати пріоритет.

Наступні приклади наведені тільки для ілюстративних цілей і не повинні розглядатися як обмежуючі винахід.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

##### Приклад 1

Кілька каталізаторів використовували для каталізу окиснення циклогексану із застосуванням трет-бутилгідропероксиду (ТВНР) при 80 °С протягом 1,0 години з 0,02 г каталізатора й 7,7 ваг. % ТВНР у циклогексані. Молярне співвідношення ТВНР/каталізатор становить 79,3. Результати представлено в таблиці 1.

Таблиця 1

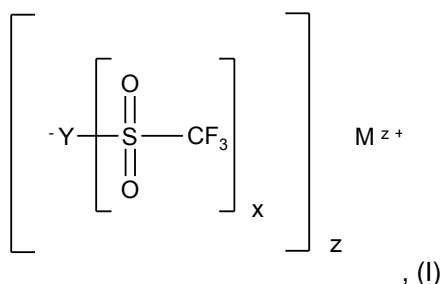
Випробування	Каталізатор	Ступінь перетворення ТВНР (%)	Селективність КА (%)	Вихід КА (%)
C1	немає	0,7	98,0	0,7
C2	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	49	44	-
C3	трифторметансульфо-кислота	99,7	4,2	4,2
1	Fe(OTf) <sub>3</sub>	100	30,2	30,2
2	Cu(OTf) <sub>2</sub>	75	30,0	22,5
3	Y(OTf) <sub>3</sub>	55,8	27,2	15,2
4	Fe(TSIF) <sub>3</sub>	100	23,1	23,1
5	Cu(TFSI) <sub>2</sub>	84,7	29,8	25,2
6	Ce(TFSI) <sub>3</sub>	72,4	14,1	10,2
7	In(TFSI) <sub>3</sub>	81,6	12,6	10,3
8	Bi(TFSI) <sub>3</sub>	91,3	11,8	10,8

Випробування C2 проведене з використанням каталізатора Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, як згадано в ЕР 0768292 А1.

Стає очевидним, що без застосування яких-небудь каталізаторів ступінь перетворення ТВНР і вихід КА становлять менш ніж 1 %, у той час як можна забезпечити високий ступінь перетворення ТВНР з високими виходом КА і селективністю КА за допомогою каталізаторів за даним винаходом.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб окиснення циклоалкану з утворенням суміші продуктів, що містить відповідні спирт і кетон, при цьому зазначений спосіб включає приведення в контакт циклоалкану з окисним засобом у присутності щонайменше каталізатора наступної формули (I):



де

Y являє собою N або O;

X=1, якщо Y=O, або 2, якщо Y=N;

Z являє собою валентність металу; i

- 5 M являє собою метал, вибраний з групи, що складається з перехідного металу, постперехідного металу та лантанідів; при цьому валентність M залежить від Z.  
2. Спосіб за п. 1, де циклоалкан вибирають з групи, що складається із цикlopентану, циклогексану, циклогептану та циклооктану.  
3. Спосіб за п. 1 або п. 2, де окисним засобом є гідропероксидна сполука, яка відповідає наступній формулі (II):  
10  $R-O-O-H$ , (II)  
де R являє собою вуглеводневу групу, що містить від 3 до 15 атомів вуглецю.  
4. Спосіб за п. 3, де гідропероксидні сполуки вибирають з групи, що складається із трет-бутилгідропероксиду, трет-амілгідропероксиду, гідропероксиду кумолу,  
15 етилбензолгідропероксиду, циклогексилгідропероксиду, метилциклогексилгідропероксиду, тетралінгідропероксиду, ізобутилбензолгідропероксиду та етилнафталінгідропероксиду.  
5. Спосіб за п. 1 або п. 4, де Y у формулі (I) являє собою атом кисню.  
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, де Y у формулі (I) являє собою атом азоту.  
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, де M вибирають з групи, що складається з Fe, Y, Cu, Cr, Bi, In,  
20 Nd і Ce.  
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, де каталізатори формули (I) вибирають з групи, що складається з  $Fe(OTf)_3$ ,  $Cu(OTf)_2$ ,  $Y(OTf)_3$ ,  $Fe(TFSI)_3$ ,  $Cu(TFSI)_2$ ,  $Ce(TFSI)_3$ ,  $In(TFSI)_3$  і  $Bi(TFSI)_3$ .  
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, де каталізатори використовують у діапазоні від 0,0001 до 10 мас. % щодо маси металу стосовно загальної маси реакційного середовища.  
25 10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, де реакційне середовище містить полярний апротонний або полярний протонний розчинник.

---

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601