

УДК 541.128; 542.97.13; 66.094.32

ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЗАКИСЬЮ АЗОТА.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА НА ЦЕОЛИТАХ

© 1992 г.

Харитонов А.С., Соболев В.И., Панов Г.И.

Сделан обзор работ по применению цеолитов в реакциях парциального окисления. Особое внимание уделено недавним работам по газофазному окислительному гидроксилированию ароматических соединений закисью азота. Лучшие результаты достигнуты при исследовании простейшей реакции этого типа — окисление бензола в фенол: на Fe-содержащих цеолитах ZSM-5 реакция протекает с селективностью, близкой к 100%, при конверсии бензола 25–30%.

Дальнейшее развитие этого метода введения гидроксильных групп может открыть новые возможности для создания эффективных технологий в области органического синтеза.

Библиография — 87 ссылок

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2062
II. Гидроксилирование бензола на традиционных катализаторах	2064
III. Поиск новых систем. Цеолиты	2066
IV. Природа каталитической активности цеолитов	2067
V. Специфика закиси азота как окислителя. Механизм гидроксилирования бензола	2070
VI. Гидроксилирование производных бензола	2073
VII. Заключение	2074

I. ВВЕДЕНИЕ

Окислительные процессы — один из самых распространенных классов химических реакций. Это относится как к природным процессам, где кислород совершает непрерывный круговорот химических превращений, так и к области технического катализа, осуществляемого человеком. Стремление исследователей к созданию экономически более совершенных и экологически чистых технологий служит стимулом для поиска новых катализаторов, обладающих высокой селективностью.

Цеолиты долгое время не рассматривались как перспективные катализаторы для окислительных реакций, несмотря на их широкое и успешное применение в ряде других областей катализа. В последнее десятилетие в этом отношении произошли значительные изменения. Они связаны с созданием в начале 1980-х годов цеолитов титаносиликатного состава со структурой типа ZSM-5 и открытием их уникальных свойств в реакциях окисления с участием H_2O_2 . Титаносиликатные цеолиты оказались эффективными катализаторами широкого круга реакций, протекающих в жидкой фазе, таких как окисление спиртов, эпоксидирование олефинов, гидроксилирование ароматических соединений, аммоксимирование циклогексанона [1–5]. Круг этих реакций расширяется, появились сообщения о селективном окислении на титаносиликатах низших парафинов во вторичные и третичные спирты [6–8]. Некоторые из названных реакций удается осуществлять и на других цеолитах типа пентасил [9–11].

Если в обзорах последних лет эти успехи в жидкокомплексном окислении оцениваются как одно из наиболее крупных достижений в области органического синтеза [12–15], то результаты газофазного окислительного катализа на цеолитах выглядят более скромно. Перевод реакций в газовую фазу имеет ряд технологических преимуществ. Однако связанное с этим повышение температуры делает невозможным применение в данном случае перекиси водорода вследствие ее интенсивного неконтролируемого разложения. Использование же молекулярного кислорода, который является традиционным окислителем для гетерогенно-катализитических реакций в газовой фазе, пока не привело к серьезным успехам.

Парциальное окисление углеводородов, как правило, осуществляется на оксидах переходных металлов [16, 17]. Их активность обусловлена большей или меньшей легкостью переноса электронов и способностью к обратимому изменению степени окисленности при взаимодействии с кислородом и окисляемым веществом. Сами цеолиты не могут служить активными катализаторами окисления, тем не менее большой интерес представляет возможность их использования в качестве носителей. Регулярная структура, развитая поверхность, высокий адсорбционный потенциал создают предпосылки для реализации разнообразных состояний нанесенного компонента. Действительно, как показывают многочисленные исследования, при введении в цеолит возможны различные состояния металла [18]: в виде изолированных ионов в тетраэдрических позициях цеолитной решетки; в виде изолированных катионов в качестве противоиона; в составе малых кластеров и ассоциатов внутри пористой системы; в составе высокодисперсной фазы оксида, распределенной на внешней поверхности цеолита. Такое разнообразие форм едва ли возможно в других системах и, казалось бы, должно открывать широкие перспективы для ускорения различных окислительных реакций.

Однако исследования, выполненные главным образом в 1970-е годы и весьма полно рассмотренные в монографии [19], в целом не оправдали этих ожиданий. В ряде случаев авторам удалось продемонстрировать довольно высокие показатели реакций на цеолитах (например, окисление этилена на Ag/CaX [20], окислительный аммонолиз толуола на $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ [21]), но такие показатели не достигают уровня, который обеспечивает лучшие традиционные системы.

Одна из причин этого – переходные металлы, введенные в цеолитную матрицу (особенно в виде изолированных ионов), теряют свою активность. Падение атомной каталитической активности может достигать нескольких порядков по сравнению с массивными оксидами [19]. Как показывают данные по изотопному обмену O_2 [22–24], это прежде всего связано с потерей способности активировать молекулярный кислород. До некоторой степени такой результат является естественным, если учесть, что активация O_2 происходит за счет его диссоциативной адсорбции на поверхности катализатора [25, 26], предполагающей перенос четырех или по крайней мере двух электронов, что едва ли легко осуществимо на малых кластерах, тем более на изолированных катионах металла.

Изменение структуры цеолитной решетки, а также координационного окружения может существенно влиять на окислительные каталитические свойства катионов, введенных в цеолит [27–31]. Окисление углеводородов на цеолитах нередко осложняется рядом побочных реакций, протекающих на кислотных центрах поверхности и приводящих к дезактивации катализатора вследствие отложения кокса.

В последнее десятилетие интерес к газофазному окислению на цеолитах поддерживался на весьма невысоком уровне. Анализ литературы показывает, что на наиболее крупных международных конференциях по цеолитам, а также на конгрессах по катализу фигурируют лишь единичные работы этого направления (табл. 1). Примечательно, что на симпозиумах «Гетерогенный катализ и тонкий органический синтез» [12] и «Новые достижения в селективном окислении» [33, 34] не было представлено ни одной работы, посвященной газофазному окислению на цеолитах.

В 1980-е годы в области окислительного гетерогенного катализа наметилась новая тенденция. А именно применение в качестве окислителя не только свободного (моле-

Таблица 1

Работы по газофазному окислению на цеолитах, представленные на международных конгрессах, конференциях, симпозиумах

Место (год) проведения конгрессов, конференций, симпозиумов	Число работ	Ссылки
Конгрессы по катализу		
Токио (1980)	0	[32]
Берлин (1984)	2	[26]
Калгари (1988)	2	[24]
Конференции по цеолитам		
Лион (1980)	1	[35]
Рено (1983)	2	[21]
Прага (1984)	0	[36]
Порттороз (1984)	0	[37]
Токио (1986)	2	[2]
Вюрцбург (1988)	0	[13]
Амстердам (1989)	2	[14]
Симпозиумы по селективному окислению		
Левен (1986)	0	[33]
Римини (1989)	2	[4]
Лёвен (1991)	0	[34]

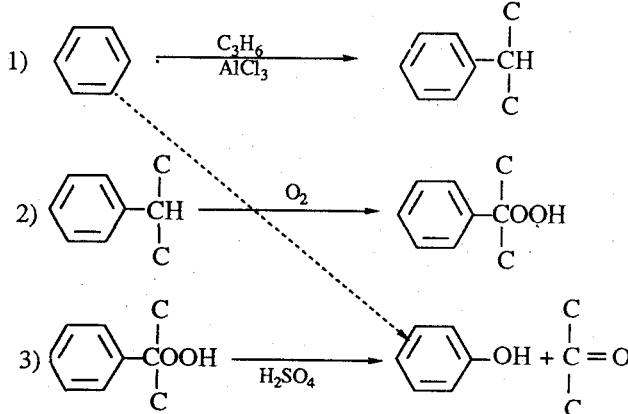
кулярного), но и связанного кислорода в виде различных кислородсодержащих молекул [38–45]. В значительной мере эта тенденция сформировалась при поиске путей катализитической активации метана и других низших парафинов. Наибольший интерес среди нетрадиционных окислителей вызывает молекула закиси азота. Нередко, в том числе на цеолитах [39, 40, 45], замена молекулярного кислорода на N_2O позволяет значительно повысить селективность окислительных реакций.

Особенно ярко эффективные свойства закиси азота как поставщика кислорода выявились при исследовании такой тонкой и трудной реакции, как реакция окислительного гидроксилирования ароматического кольца. Работы этого направления выполнены главным образом в течение последних 4–5 лет. Хотя на данном этапе трудно делать окончательные оценки, тем не менее такие исследования, на наш взгляд, содержат весьма обнадеживающие результаты и могут стать основой для создания новых экологически чистых технологий органического синтеза на цеолитах. Рассмотрению этих работ и посвящено наше дальнейшее сообщение.

II. ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА НА ТРАДИЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Введение гидроксильной группы в ароматическое кольцо является трудной задачей синтеза органических полупродуктов: фенолов, нафтоллов, оксиаминов, оксикислот и т.д. Промышленные способы гидроксилирования осуществляются, как правило, косвенным путем через многостадийные процессы, нередко требующие применения агрессивных химических реагентов [46, 47]. Простейшая реакция этого типа, окисление бензола в фенол, проводится путем так называемого кумольного процесса, состоящего из трех стадий (схема): 1) алкилирование бензола пропиленом с образованием изо-пропилбензола (кумола); 2) окисление кумола в гидропероксид; 3) разложение гидропероксида кумола на фенол и ацетон. Первая и третья стадии проводятся в жидкой фазе каталитическим путем с применением кислотных катализаторов, в качестве которых обычно используют $AlCl_3$ (стадия 1) и H_2SO_4 (стадия 3). Естественно, что это связано с проблемами коррозии аппаратуры и отрицательными экологическими последствиями. Кроме того, кумольный способ имеет еще и тот недостаток, что на

Схема



каждый моль фенола образуется один моль сопутствующего продукта – ацетона, который не всегда находит эквивалентный рынок сбыта вследствие его значительно меньшей потребности [48]. Поэтому во многих лабораториях предпринимаются усилия для поиска новых способов синтеза фенола.

Большое внимание исследователей привлекает наиболее радикальный способ решения проблемы – введение гидроксильной группы путем прямого одностадийного окисления бензола кислородом, как это показано пунктирной стрелкой на схеме. Однако многочисленные попытки, предпринимаемые в этом направлении в течение нескольких десятилетий, не привели к успеху. Взаимодействие с кислородом сопровождается разрушением бензольного кольца и образованием либо малеинового ангидрида (на специально подобранных катализаторах), либо продуктов глубокого окисления. При окислении алкилпроизводных бензола, например толуола, процесс прежде всего затрагивает функциональную группу и приводит к образованию бензальдегида или бензойной кислоты [16].

В 1982 г. открыта новая реакция – окисление бензола закисью азота [49, 50]:



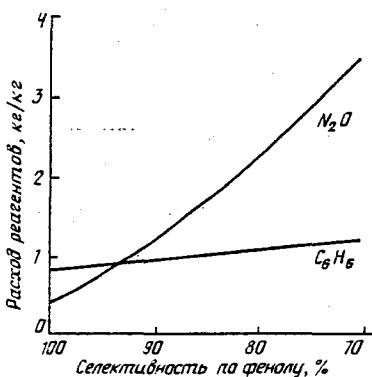
позволившая выйти на принципиально новый уровень селективности по фенолу. Лучшие результаты получены на нанесенных оксидах ванадия, молибдена и вольфрама. При температуре 550°C и добавлении в реакционную смесь 30% H_2O селективность по фенолу на ванадиевых катализаторах достигала 71% при конверсии бензола 10%. Эти результаты вызвали оживленные отклики [51, 52], в которых подчеркивалась экологическая безопасность нового процесса и давались весьма оптимистические оценки его практической перспективы. Сообщалось о предстоящих пилотных испытаниях в реакторе с кипящим слоем катализатора.

Однако на практике этот процесс не был реализован. Показатели ванадиевых катализаторов оказались недостаточно высокими, а найти более совершенные катализаторы, прежде всего с точки зрения их селективности, не удалось. Селективность является важнейшим параметром в процессах парциального окисления. В процессах же с участием N_2O этот параметр приобретает особенно большое значение, так как в отличие от молекулярного кислорода закись азота является довольно дорогим окислителем, стоимость которого сопоставима со стоимостью бензола. Если на превращение одной молекулы бензола в фенол по реакции (1) требуется одна молекула закиси азота, то на глубокое окисление до CO_2 и H_2O по реакции



требуется 15 молекул N_2O . Как видно из рис. 1, падение селективности приводит не только к увеличению расхода бензола, но и, что особенно важно, к увеличению расхода закиси азота. При селективности 70% расход N_2O почти на порядок превышает

Рис. 1. Расход бензола и окиси азота на синтез фенола в зависимости от селективности реакции окисления бензола в фенол



теоретический расход, соответствующий 100%-ной селективности. Учитывая это, едва ли можно говорить о практической реализации процесса, если не будет достигнута селективность на уровне 85–90%.

III. ПОИСК НОВЫХ СИСТЕМ. ЦЕОЛИТЫ

Результаты Ивамото с сотр. [49, 50] стимулировали поиск новых, более эффективных катализитических систем. Реакция оказалась весьма требовательной. Было испытано большое число соединений различной химической природы, часть которых приведена в табл. 2. Много внимания уделено попыткам усовершенствовать ванадиевые катализаторы, что позволило значительно повысить их стабильность [53]. Однако принципиально улучшить характеристики ванадиевых катализаторов по сравнению с работой [50] не удалось, несмотря на применение разных способов приготовления, введение модифицирующих добавок и использование различных окислителей (O_2 , N_2O , NO , SO_2). Все другие соединения, представленные в табл. 2, оказались либо неактивными, либо в их присутствии реакция протекала в сторону глубокого окисления, что особенно характерно для металлов платиновой группы. Лишь очень немногие катализаторы давали небольшие количества фенола.

Весьма неожиданными оказались результаты, полученные на цеолитах. В табл. 3

Таблица 2

Катализитические системы, испытанные в реакции окисления бензола в фенол

Системы на основе V_2O_5	Системы с оксидами	Системы с металлами	Цеолиты
Катализаторы			
V_2O_5	Al_2O_3 , SiO_2	Ru/Al_2O_3 ,	A, X, Y,
V_2O_5/SiO_2 ,	TiO_2 , Fe_2O_3	Ag/Al_2O_3 ,	эрионит,
V_2O_5/TiO_2 ,	NiO , ZnO ,	Ag/C ,	клинонитолит,
$V-Mo-O/SiO_2$,	Fe_2O_3 , MoO_3 ,	Pd/SiO_2 ,	морденит,
$V-W-O/SiO_2$,	NiO , Cr_2O_3 ,	Pd/C ,	$AlPO_4-5$,
$V-Cu-O/SiO_2$,	Fe – Bi – Mo – P – O ,	Pt/Al – Si – O	ZSM-5
$V-Ti-O/SiO_2$,	ZnO/SiO_2 ,		ZSM-11
$V-Fe-O/SiO_2$,	In_2O_3/SiO_2 ,		цеолиты ZSM-5,
$V-Na-O/SiO_2$,	Bi_2O_3/SiO_2 ,		содержащие
$V-Mg-O/SiO_2$	CdO/SiO_2 ,		V , Cr ,
	BaO/SiO_2 ,		Mn , Co , Ni ,
	Fe_2O_3/SiO_2 ,		Ti , Zn , Se ,
	ZnO/C		Pd , Pt
Окислители			
O_2 , N_2O	N_2O , O_2	N_2O , O_2	N_2O , O_2
NO , SO_2			

Таблица 3

Каталитические свойства цеолитов в реакции окисления бензола в фенол

Тип цеолита	Мольное отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	$X, \%$	$S, \%$
А	2,1	580	0,5	0
Х	3,1	690	2,5	10
Y	4,8	890	6	5
Эрионит	4,8	460	2,5	0
Клиноптилолит	10	80	16	0
Морденит	14,9	620	12	0
ZSM-5	260	530	7,9	100
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	—	300	4,5	100
Al_2O_3	—	200	11	0
SiO_2	—	190	0	—

Примечание. Состав реакционной смеси, мол. %: C_6H_6 – 5, N_2O – 20, He – 76; $T = 500^\circ\text{C}$, время контакта – 2 с. X – конверсия бензола; S – селективность по фенолу.

представлены результаты испытания некоторых цеолитов в условиях, близких к условиям работы ванадиевых катализаторов. Видно, что в продуктах реакции в ряде случаев наблюдается заметное количество фенола. Особенно обнадеживающие результаты показали цеолиты типа пентасил ZSM-5 и $\text{AlPO}_4\text{-5}$. К выводу, что цеолиты ZSM-5 являются перспективными катализаторами для окисления бензола в фенол закисью азота, в 1988 г. независимо пришли три группы исследователей: Сузуки с соавт. [54] (Токийский технологический институт), Губельман с соавт. [55] (фирма «Рон-Пулэн») и Харитонов с соавт. [56] (Институт катализа, Новосибирск). Цеолитные катализаторы позволили снизить температуру реакции до $300\text{--}400^\circ\text{C}$, отказаться от введения паров воды в реакционную смесь и главное – обеспечить высокую селективность по фенолу. Хотя максимальный выход фенола в этих работах невелик (8–16%), стало ясно, что найдена система, которая может служить основой для создания новых эффективных катализаторов. Дальнейшие работы позволили значительно улучшить показатели цеолитных катализаторов и расширить круг реакций [57–62].

IV. ПРИРОДА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТОВ

1. Роль железа

Кажется маловероятным, чтобы такая тонкая и требовательная реакция, как окисление бензола в фенол, могла осуществляться за счет действия алюмосиликатного каркаса цеолита. Согласно [63], некоторые реакции окислительно-восстановительного типа могут протекать на катионах щелочных и щелочноземельных металлов, входящих в цеолит. Однако в данном случае все авторы подчеркивают важность перевода цеолита ZSM-5 в H-форму. Действительно, как видно из рис. 2, с увеличением содержания натрия активность цеолита значительно падает. При этом селективность реакции не затрагивается и во всех случаях остается равной 100%.

Более естественно, кажется, предположить, что активность может быть связана с наличием в цеолитах примесей переходных металлов, чему в первых работах не придавалось значения. Прежде всего речь может идти о железе, которое является наиболее распространенной примесью, вносимой на стадии синтеза цеолитов. Влияние Fe подробно исследовано в работе [64]. С этой целью была синтезирована серия образцов цеолита со структурой ZSM-5, имеющих приблизительно равное мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, но разное содержание Fe, меняющееся от 0,004 до 0,72

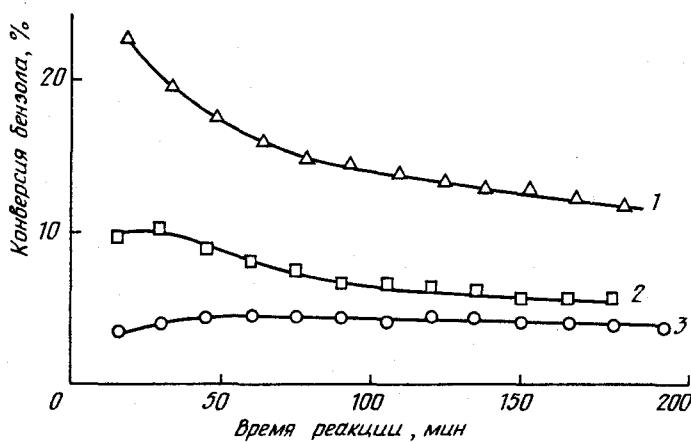


Рис. 2. Зависимость конверсии бензола при окислении закисью азота от содержания натрия в образце $\text{Fe}(\text{Al})\text{-}0,08$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,08$ мас.%)

Содержание Na_2O , мас. %: 1 – 0,06, 2 – 0,8; 3 – 1,1. Состав реакционной смеси, мол. %: C_6H_5 – 5; N_2O – 20, He – 75; $T = 350^\circ\text{C}$; время контакта – 2 с

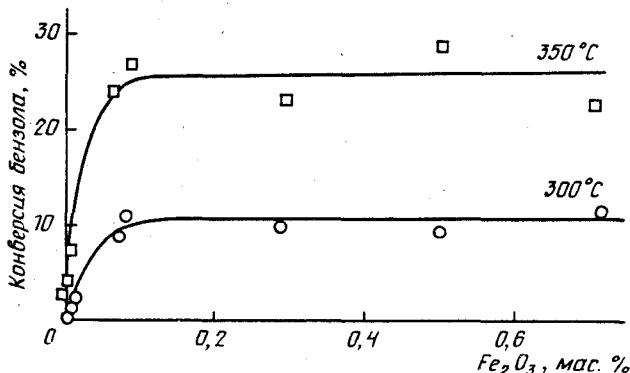


Рис. 3. Зависимость конверсии бензола от концентрации железа в образцах цеолита ZSM-5 состава Fe-Al-Si

Условия реакции те же, что на рис. 3

мас. % Fe_2O_3 . Образцы этой железоалюмосиликатной серии далее обозначены как $\text{Fe}(\text{Al})\text{-}N$, где N – число, указывающее содержание железа, выраженное в мас. % Fe_2O_3 .

На рис. 3. приведена зависимость конверсии бензола от содержания железа в системе Fe-Al-Si, построенная по данным работы [64]. Действительно, образцы $\text{Fe}(\text{Al})\text{-}0,004$ и $\text{Fe}(\text{Al})\text{-}0,007$, синтезированные с возможными предосторожностями и практически не содержащие железа (0,004 и 0,007 мас. % Fe_2O_3 соответственно), оказались малоактивными. С увеличением содержания Fe до 0,1 мас. % конверсия бензола значительно возрастает и слабо изменяется в дальнейшем. Образцы состава Fe-Al-Si, содержащие 0,07–0,7 мас. % Fe_2O_3 , обладают настолько высокой активностью, что уже при 300°C обеспечивают конверсию бензола (X) на уровне 10% при селективности по фенолу 100%. При температуре 350°C конверсия достигает 25% при селективности на лучших образцах 95% и выше. При больших значениях X селективность реакции снижается за счет доокисления фенола. При этом среди продуктов реакции появляются

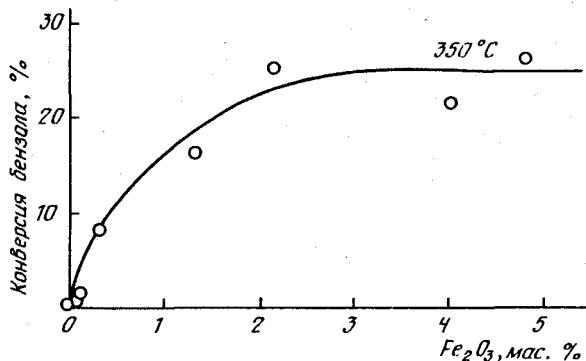


Рис. 4. Зависимость конверсии бензола от концентрации железа в образцах цеолита ZSM-5 состава Fe-Si

Условия реакции те же, что на рис. 2

бензохинон, пирокатехин, гидрохинон, дибензофуран, крезол, суммарная селективность по которым может достигать нескольких процентов [64].

Большой интерес представляет вопрос о катализитических свойствах других металлов. Испытания образцов цеолита ZSM-5, содержащих в своем составе V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ti, Zn, Se, Pd, Pt, которые вводились либо на стадии синтеза цеолита [64], либо путем ионного обмена [54], показали, что все они неактивны в реакции окисления бензола в фенол. Возможно, что железо является одним из немногих, или даже единственным элементом, способным с высокой эффективностью вести эту реакцию. Этот вопрос заслуживает внимательного дальнейшего изучения. Можно отметить аналогию в механизме действия железа в составе Fe ZSM-5 и в составе цитохрома *P*-450, а также некоторых искусственных систем, имитирующих его работу. Это системы также с высокой селективностью способны вести окислительное гидроксилирование углеводородов, в том числе реакцию окисления бензола в фенол [65].

2. Влияние алюминия

Железо, введенное в Al-Si-матрицу, играет определяющую роль в катализитических свойствах цеолита ZSM-5. Образцы Fe-Al-Si с оптимальным содержанием железа намного превосходят по своей эффективности все другие известные катализаторы, включая цеолиты ZSM-5 без специального введения железа [54-58]. Но Fe-содержащие цеолиты с той же структурой могут быть синтезированы и в отсутствие алюминия, на чисто силикатной основе. Сопоставление этих двух систем представляло бы большой интерес с точки зрения влияния химического состава цеолитной матрицы на катализитические свойства введенного железа.

С этой целью в работе [66] исследована серия образцов цеолита ZSM-5 состава Fe-Si с малым содержанием примесей Al (0,01÷0,03 мас.% Al₂O₃), но с широкой вариацией содержания железа: от 0,003 до 4,8 мас.% Fe₂O₃. Для обозначения этих образцов использована формула Fe-*N*. Как видно из рис. 4, влияние Fe в этой системе является столь же ярко выраженным, как и в случае системы Fe-Al-Si. Так, если на образце Fe-0,003 реакция окисления бензола закисью азота с едва заметной скоростью протекает лишь при 500°C, то на образцах, содержащих более 2 мас.% Fe₂O₃, конверсия бензола достигает 25% уже при 350°C.

Хотя зависимости, представленные на рис. 3 и 4, имеют аналогичный вид, следует обратить внимание на большое различие в масштабах абсцисс, на которых отложено содержание железа. Чтобы представить картину в целом, на рис. 5 данные по влиянию железа в системах Fe-Si и Fe-Al-Si приведены в логарифмических координатах. Видно, что зависимости в этих системах значительно сдвинуты друг относительно

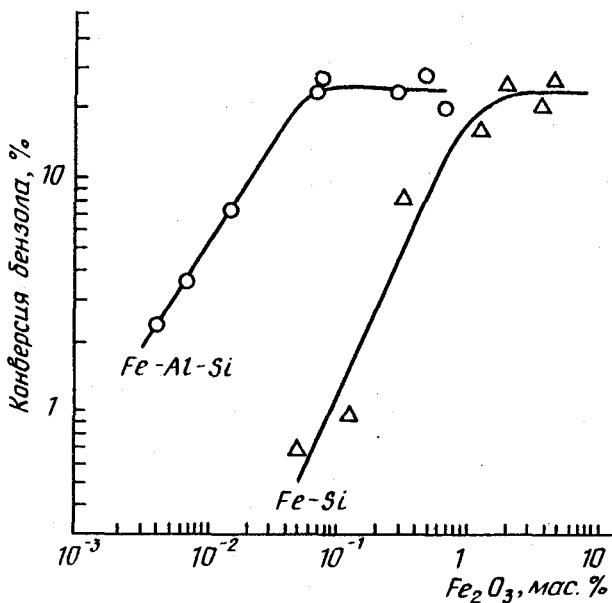


Рис. 5. Зависимость конверсии бензола от концентрации железа в образцах цеолита ZSM-5 состава Fe-S и Fe-Al-Si при 350°C

Условия реакции те же, что на рис. 2

друга по содержанию Fe. Так, для достижения одинаковой степени превращения в случае системы Fe-Si требуется ввести в 10–30 раз больше железа, чем в систему Fe-Al-Si. И наоборот, при равной концентрации Fe активность образцов, содержащих Al, в ряде случаев на порядок и более превышает активность образцов, не содержащих Al. Столь большое влияние Al дает основание полагать, что активные центры реакции включают в свой состав не только атомы Fe, но и атомы Al.

Это предположение было рассмотрено в работе [24] при анализе влияния железа на каталитическую активность образцов Fe ZSM-5 в реакции разложения N_2O . Прямое сопоставление концентрации активных центров (которая может быть надежно измерена в этих системах) с концентрацией примесных атомов Al не подтвердило этого предположения. Согласно данным [24, 66], присутствие алюминия не влияет на состав и каталитические свойства Fe-содержащих активных центров, но приводит к их более высокой концентрации вследствие благоприятного влияния Al на распределение Fe в цеолитной матрице.

V. СПЕЦИФИКА ЗАКИСИ АЗОТА КАК ОКИСЛИТЕЛЯ. МЕХАНИЗМ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

Известно, что оксид железа проявляет умеренную активность в реакциях глубокого окисления и не ведет реакций парциального окисления [16]. Поэтому действие Fe-содержащих цеолитов при окислении бензола в фенол представляется как весьма неожиданное свойство железа, проявляющееся в присутствии закиси азота.

Специфика закиси азота как окислителя – это один из наиболее интересных аспектов, возникающих при рассмотрении механизма гидроксилирования бензола. Эта специфика отчетливо видна при рассмотрении табл. 4, где представлены данные по окислению бензола на двух типичных образцах Fe ZSM-5 состава Fe-Si и Fe-Al-Si. Видно, что замена окиси азота на молекулярный кислород приводит к резкому падению скорости реакции. Если конверсия бензола на обоих образцах при 350°C в присутствии N_2O составляет 25–27%, то в присутствии O_2 на образце железосиликата

Таблица 4

Влияние природы окислителя на реакцию окисления бензола в фенол на образцах Fe-ZSM-5 и Fe_2O_3

Катализатор	Окислитель N_2O		Окислитель O_2	
	X, %	S, %	X, %	S, %
Fe – 2,15	25,6	96,0	3,3	0,0
Fe(Al) – 0,08	27,0	99,0	0,0	–
Fe_2O_3	5,5	0,0	24,5	0,0

Примечание. Состав реакционной смеси, мол. %: C_6H_6 – 5, $\text{N}_2\text{O}(\text{O}_2)$ – 20, He – 75; $T = 350^\circ\text{C}$; время контакта – 2 с.

Fe–2,1 она уменьшается до 3%, а на образце железоалюмосиликата Fe(Al) – 0,08 падает до неизмеримо малой величины. (В присутствии O_2 образец Fe(Al) – 0608 настолько малоактивен, что реакция окисления бензола с измеримой скоростью протекает лишь при температуре 550°C .) Особого внимания заслуживает то обстоятельство, что при этом происходит полное изменение маршрута реакции. Вместо образования фенола с селективностью 96–99% в присутствии O_2 образуются только продукты полного окисления.

Столь большое влияние природы окислителя дает основание полагать, что это связано с существенными изменениями в состоянии поверхностного кислорода. Это послужило стимулом для постановки ряда работ по исследованию механизма реакции разложения закиси азота на цеолитах ZSM-5 [23, 24, 67, 68], поскольку именно за счет этой реакции осуществляется поставка кислорода на поверхность катализатора. Эти исследования позволили установить, что введение железа в цеолит приводит к формированию активных центров (названных α -центрами), на которых разложение N_2O сопровождается образованием новой формы поверхностного кислорода (α -форма), свойства которого подробно изучены в работах [23, 24, 67–70]. Основные особенности этой формы кислорода заключаются в том, что она: 1) существует на Fe-содержащих активных центрах ZSM-5, но не существует на Fe_2O_3 и многих других исследованных железосодержащих образцах; 2) имеет аномально низкую энергию связи с поверхностью, близкую к энергии связи в молекуле O_2 ; 3) термически стабильна до температуры 300°C , выше которой происходит ее необратимая десорбция; 4) образуется при разложении N_2O , но не образуется при адсорбции O_2 ; 5) обладает высокой реакционной способностью – при комнатной температуре участвует в изотопном обмене O_2 , окисляет молекулы CO и CH_4 .

Сопоставление α -кислорода с хорошо изученными поверхностными радикалами кислорода O^\cdot и O_2^\cdot проведено в работе [71]. По реакционной способности α -форма близка к радикалу O^\cdot [72–74]; однако имеет ряд существенных отличий, которые не позволяют отождествить эти две формы кислорода. Согласно классификации [26], α -форма должна быть отнесена к электрофильному состоянию поверхностного кислорода.

Согласно [66], именно способность образовывать α -форму поверхностного кислорода и объясняет специфику N_2O как окислителя бензола. Механизм образования фенола с участием α -формы (O) может быть представлен следующими стадиями:

- 1) $\text{N}_2\text{O} + (\cdot) \longrightarrow \text{N}_2 + (\text{O})$,
- 2) $\text{C}_6\text{H}_6 + (\text{O}) \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$,
- 3) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + (\cdot)$.

Образование фенола не наблюдается на катализаторах, не содержащих α -кислорода. Об этом свидетельствуют как уже упоминавшиеся результаты, полученные на

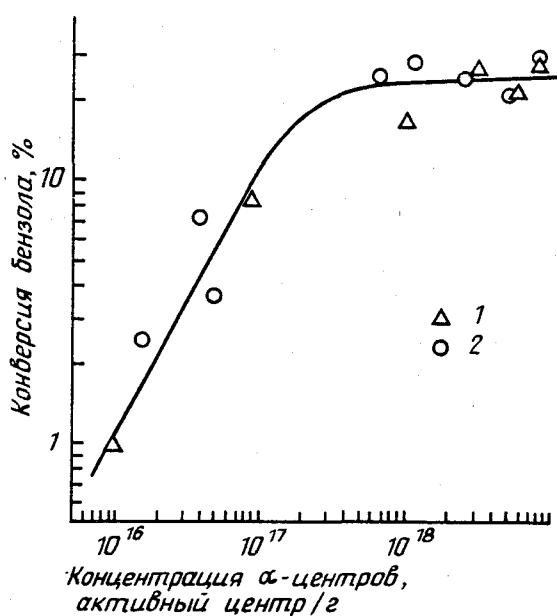


Рис. 6. Зависимость конверсии бензола от концентрации активных центров на образцах ZSM-5 состава Fe-Si и Fe-Al-Si при 350°C

Условия реакции те же, что на рис. 2;
1 – Fe-Al; 2 – Fe-Al-Si

цеолитах ZSM-5, содержащих различные переходные металлы (кроме Fe), так и результаты испытания оксидов и металлических систем, представленных в табл. 2. Это подтверждают также и многочисленные безуспешные попытки, предпринятые нами совместно с Криворучко и Скрипченко, по синтезу активных катализаторов путем введения железа в различные нецеолитные матрицы (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO). Ни в одном из этих случаев не обнаружено ни существования α -формы, ни образования фенола.

Как показано в работе [24], скорость разложения N_2O определяется концентрацией активных центров, фиксирующих α -форму поверхностного кислорода, и описывается единой прямопропорциональной зависимостью, справедливой для всех образцов Fe-Si и Fe-Al-Si-систем. Если механизм окисления бензола, представленный стадиями 1–3, справедлив, то единая зависимость должна наблюдаться и для этой реакции. Действительно, если конверсию бензола представить в виде зависимости не от концентрации железа (как это сделано на рис. 5), а от концентрации активных центров c_a , то мы получим единую зависимость для всех исследованных образцов, представленную на рис. 6. В отличие от разложения N_2O эта зависимость при большой концентрации α -центров выходит на плато, что объясняется тормозящим действием продукта реакции – фенола [66]. Начиная с некоторого значения c_a , это торможение становится столь значительным, что практически компенсирует дальнейший рост числа активных центров.

В работе [75] дана квантово-химическая модель активных центров, позволяющая описать особенности α -кислорода на Fe ZSM-5.

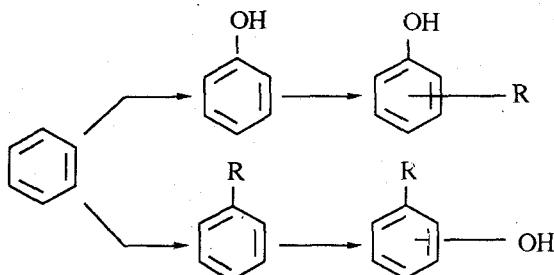
VI. ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

На основании данных, опубликованных в литературе по реакции окисления бензола закисью азота, можно заключить, что лучшие цеолитные катализаторы позволяют получать выход фенола до 25–30% при селективности 95–100% [64, 66]. Надо признать, что по сравнению со многими классическими процессами газофазного окисления эти результаты выглядят весьма скромно. Так, при окислении акролеина в акриловую кислоту [76] или метанола в формальдегид [77] на оксидных катализаторах выход продуктов достигает 95–98%. Однако если учесть, что данная реакция является альтернативой кумольному процессу, где на каждой из трех стадий степень превращения реагирующих веществ не превышает 20–30%, эти показатели выглядят не так уж плохо.

Согласно существующим ценам (табл. 5), затраты на сырье при получении фенола с этими показателями должны составить 60–75% от стоимости фенола, что, по-видимому, в состоянии обеспечить конкурентоспособность нового процесса. Эти затраты могут быть несколько уменьшены, если вместо закиси азота медицинской квалификации использовать N_2O с меньшей глубиной очистки.

С практической точки зрения важен вопрос о том, применим ли данный метод гидроксилирования для получения более сложных и трудно синтезируемых продуктов. Как видно на примере двухатомных фенолов (табл. 5), стоимость замещенных фенолов много выше стоимости фенола, так что затраты на закись азота в этом случае уже не имели бы существенного значения.

Возможны два принципиально разных пути синтеза производных бензола, содержащих два заместителя в ароматическом кольце:



Эти пути различаются последовательностью введения функциональных групп. В связи с недостаточной эффективностью существующих способов гидроксилирования в подавляющем большинстве случаев в настоящее время используют первый путь. То есть вначале осуществляют синтез фенола и затем с помощью процессов алкилирования, галогенирования, нитрования и т.п. вводят соответствующую вторую группу [46, 47]. Во многих случаях процессы на второй стадии протекают неселективно, требуют большого количества разгонок и обеспечивают низкий выход продукта. Поэтому отыскание эффективных способов гидроксилирования ароматического кольца, при которых не затрагивались бы уже введенные функциональные группы, представляет большой интерес.

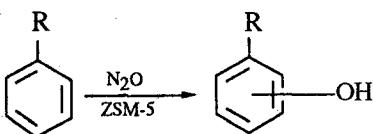
Гидроксилирование производных бензола с помощью N_2O к настоящему времени

Таблица 5
Цены на некоторые химические продукты (США, октябрь, 1989 г.)

Продукт	Цена, дол. США/т	Продукт	Цена, дол. США/т
Бензол	467	Пирокатехин	4300
Закись азота	507	Резорцин	10000
Фенол	1091	Гидрохинон	4300

Окислительное гидроксилирование производных бензола

Таблица 6



Исходное соединение	T, °C	Y, %	S, %	Распределение изомеров, %			Ссылки
				<i>o</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	
	330	6,7	100	58	<i>m</i> ≈ <i>n</i>		[54]
	350	9,2	90,4	26,7	20,0	53,3	[55]
	400	11,0	90,4	31,1	22,7	46,2	
	450	15,2	85,3	24,4	23,7	51,9	
	350	48,1	22	<i>o</i> ≈ <i>m</i> ≈ <i>n</i>			[60]
	325	8,0	98	17	—	83	[60]
	350	11,5	92	18	—	82	

исследовано мало, однако принципиальная возможность таких реакций не вызывает сомнения. В табл. 6 приведены результаты окислительного гидроксилирования галогенобензолов, толуола и фенола. Интересно отметить, что с помощью закиси азота гидроксилирование протекает и в том случае, когда ароматическое кольцо содержит в своем составе такие дезактивирующие заместители, как фтор и хлор, что (насколько нам известно) не удается осуществить при жидкофазном гидроксилировании с помощью пероксидов.

При окислении галогенобензолов и толуола гидроксилирование протекает с образованием всех трех пространственных изомеров, тогда как при окислении фенола образуются только *o*- и *n*-изомеры, т.е. пирокатехины и гидрохинон (бензохинон). Различия в распределении изомеров могут быть связаны как с разной природой окисляемого вещества, так и с разным химическим составом катализаторов, о тонкостях которого патенты не сообщают.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранние попытки, предпринятые в 1960–1970-е годы с целью использовать цеолиты в окислительном катализе, не дали положительных результатов. Это связано с тем, что переходные металлы, введенные в цеолит, теряют способность активировать молекулярный кислород. Хотя в ряде реакций удавалось получить высокие показатели металлсодержащих цеолитов, тем не менее они не достигали уровня, который обеспечивает лучшие катализаторы традиционного типа.

Исследования, выполненные в последнее десятилетие, привели к качественному изменению ситуации. Главным образом этому способствовали два обстоятельства: синтез высококремнистых цеолитов типа пентасил и их металлосиликатных аналогов; применение в качестве окислителя связанных кислорода в виде различных кислородсодержащих молекул.

Наиболее эффективными из кислородсодержащих молекул оказались молекулы H_2O_2 и N_2O . Результаты жидкокислородного окисления перекисью водорода на титаносиликатных цеолитах хорошо известны. Они привели к созданию ряда новых способов осуществления реакций. В данной работе мы попытались привлечь внимание к недавним успехам в реакциях газофазного окисления закисью азота. Наиболее высокие показатели в этом направлении достигнуты при окислении бензола в фенол на Fe-содержащих цеолитах ZSM-5. Уникальность этой катализитической системы обусловлена

лена существованием специфической формы поверхностного кислорода, которая образуется при разложении молекул N_2O .

Гидроксилирование с помощью закиси азота является особенно перспективным для синтеза сложных соединений, содержащих несколько функциональных групп в ароматическом кольце. Работы этого направления находятся на начальной стадии. Немногочисленные данные по окислению производных бензола указывают на то, что реакции в этом случае протекают не так гладко, как при окислении собственно бензола, и приводят к пониженной селективности полезных продуктов. Следует ожидать, что будет происходить и более быстрая дезактивация катализаторов, хотя имеющиеся патенты не сообщают об этом.

Известно, что проведение реакций в газовой фазе имеет ряд важных технологических преимуществ по сравнению с жидкотвердым вариантом. Однако анализ имеющегося опыта показывает [78–80], что при проведении сложных синтезов эти преимущества могут теряться вследствие осложнений, связанных с недостаточной термической стабильностью реагирующих молекул и трудностью их десорбции с поверхности катализатора. Конечно, эти осложнения должны быть приняты во внимание при оценке перспектив газофазного окислительного гидроксилирования. Тем не менее возможность применения такого доступного, безопасного и недорогого окислителя, как N_2O , имеющего значительные преимущества по сравнению с окислителями, применяемыми в жидкой фазе, может дать серьезный перевес в пользу этого способа. Кроме того, следует обратить внимание еще на один важный момент, а именно на то, что наличие дезактивирующих заместителей в ароматическом кольце не является препятствием для введения гидроксильной группы с помощью N_2O .

Важность поиска новых путей гидроксилирования ароматических соединений настолько велика, что уже достигнутый уровень показателей, вероятно, представляет практический интерес. Эти показатели, без сомнения, могут быть улучшены благодаря разнообразным методам модификации цеолитов, позволяющим проводить тонкую подгонку таких важнейших характеристик цеолитов, как химический состав их внутренней и внешней поверхности, кислотность, пористая структура, пространственная селективность и др. [18, 19, 81–85]. До сих пор эти приемы не использовались для оптимизации катализаторов окисления закисью азота.

Было бы важно также расширить исследования этого типа на другие классы цеолитов и цеолитоподобных материалов, число которых постоянно растет благодаря успехам в освоении новых методов их синтеза [18, 86, 87]. Можно надеяться, что дальнейшие исследования позволят значительно повысить эффективность этого нового способа гидроксилирования ароматических соединений и, вероятно, распространить его на другие классы органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pat. 4410501 (USA):
2. *Perego G., Bellussi G., Corno C. et al.* // New developments in zeolite science and thechnology: Proc. 7th int. conf. on zeolites. Tokyo: Kodansha; Elsevier, 1986. P. 129.
3. *Notary B.* // Innovation in zeolite materials science: Proc. int. symp. Nieuwpoort, 1987. Amsterdam: Elsevier, 1988. P. 413.
4. *Romano U., Esposito A., Maspero F. et al.* // New developments in selective oxidation: Proc. int. symp. Rimini, 1989. Prepr. Univ. Bologna, 1989. Paper B1.
5. *Roffia P., Leofanti G., Cesana A. et al.* // Ibid. Paper. 42.
6. *Clerici M.G.* // Appl. Catal. 1991. V. 68. P. 249.
7. *Huybrecht D.R.C., Bruylants L., Jacobs P.A.* // Nature. 1990. V. 345. P. 240.
8. *Tatsumi T., Nakamura M., Nagishi S., Tominaga H.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. P. 476.
9. Pat. 4578521 (USA):
10. *Thangaraj A., Kumar R., Ratnasamy P.* // Appl. Catal. 1990. V. 57. P. L1.
11. *Reddy J.S., Sivasanker S.* // Catal. Lett. 1991. V. 11. P. 241.
12. *Bekkum H., Kouwenhoven H.W.* // Heterogeneous catalysis and fine chemicals: Proc. int. symp. Poitiers: Elsevier, 1988. P. 45.

13. Parton R.F., Jacobs J.M., Huybrecht D.R., Jacobs P.A. // Zeolits as catalysts, sorbents and detergents builders: Proc. int. symp. Wurzburg: Elsevier, 1988. P. 163.
14. Hoelderich W.F. Zeolites: facts, figures, future: Proc. 8th int. zeolite conf. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 69.
15. Исаков Я.И., Миначев Х.М. // Нефтехимия. 1990. № 30. С. 291.
16. Голодец Г.И. // Гетерогенно-катализическое окисление органических веществ. Киев: Наук. думка, 1978. 375 с.
17. Крылов О.В., Киселев В.Ф. // Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 286 с.
18. Ratnasamy P., Cumar R. // Catalysis Today. 1991. V. 9. P. 328.
19. Ионе К.Г. // Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982. 230 с.
20. Giordano N., Montelacini S., Zen C. // Proc. 3rd nt. Conf. on Molec. Sieves. Zurich, 1973. P. 449.
21. Oudejans J.C., Gaag F.J., Van Bekkum H. // Proc. 6th int. zeolite conf. Reno, 1983. Butterwoths, 1984. P. 536.
22. Tagiyev D.B., Minachev Kh.M. // New developments in zeolite science and technology: Proc. 7th int. conf. on zeolites. Tokyo: Kodansha; Elsevier, 1986. P. 981.
23. Panov G.I., Sobolev V.I., Kharitonov A.S. // J. Mol. Catal. 1990. V. 61. P. 85.
24. Sobolev V.I., Panov G.I., Kharitonov A.S., Romannikov V.N., Volodin A.M., Ione K.G. // J. Catal. 1992. V. 138. P. 312.
25. Boreskov G.K. // Catalytic science and technology. Berlin: Springer-Verlag, 1982. V. 3. P. 39.
26. Haber J. // Proc. 8th int. congr. catal. Berlin: Verlag Chemie, 1984. V. 1. P. 85.
27. Ионе К.Г., Кузнецов П.Н., Романников В.Н., Клюева Н.В. // Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука, 1977. С. 103.
28. Tvaruzkova Z., Centi G., Jiru P., Trifiro F. // Appl. Catal. 1985. V. 19. P. 307.
29. Howe R.F., Minting H. // Proc. 9th int. congr. catal. Ottawa, 1988. V. 4. P. 1585.
30. Miyamoto A., Iwamoto Y., Matsuda H., Inui I. // Catal. Lett. 1991. V. 11. P. 1233.
31. Kucherov A.V., Kucherova T.N., Slinkin A.A. // Ibid. V. 10. P. 289.
32. New horizons in catalysis: Proc. 7th int. congr. catal. Tokyo, 1980. 1537 p.
33. New developments in selective oxidation: Proc. europ. workshop meeting. Louvain-la-Neuve, 1986. Catal. Today. 1987. V 1. N 1/3. 365 p.
34. New developments in selective oxidation: Prepr. 3rd europ. workshop meeting. Louvain-la-Neuve, 1991. 780 p.
35. Catalysis by zeolites: Proc. Int. Symp. Lyon, 1980. 351 p.
36. Structure and reactivity of modified zeolites: Proc. Int. Conf. Prague, 1984. 376 p.
37. Zeolites: Synthesis, structure, technology and application: Proc. int. symp. Portoroz-Portorose, 1984; Stud. Surf. Sci. Catal. 1985. V. 24. 690 p.
38. Лисовский А.Е., Талибова З.А., Портянский А.Е., Мусаев А.М., Алхазов Т.Г. // Нефтехимия. 1983. Т. 35. С. 622.
39. Shepelev S.S., Ione K.G. React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 23. P. 319.
40. Vereshchagin S.N., Shishkina N.N., Anshits A.G. // New developments in selective oxidation: Proc. int. symp. Rimini, 1989. Prepr. Univ. Bologna, 1989. Paper F. 2.
41. Mamedov A.Kh., Shiryaev P.A., Shashkin D.P., Krylov O.V. // Ibid. Paper F. 1.
42. Osipova Z.G., Ushkov S.B., Sokolowskii V.D., Kalinkin A.V. // Ibid. Paper H. 4.
43. Zatorski L.W., Centi G., Nieto J.L. et al. // Catal. Lett. 1991. V. 11. P. 1243.
44. Hutchings G.J., Scurell M.S., Woodhouse J.R. // Chem. Soc. Rev. 1989. V. 18. P. 251.
45. Anderson J.R., Tsai P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. V. 19. P. 1435.
46. Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А. // Промышленная органическая химия. М.: Мир, 1977. 701 с.
47. Эфрос Л.С., Горелик М.В. Химия и технология промежуточных продуктов. Л., 1980. 475 с.
48. Kohn Ph.M., Bolton L., Cottrell R. // Chem. Eng. 1979. V. 86. P. 62.
49. Pat. 58-146522 (Jap.)
50. Iwamoto M., Matsukami K., Kagawa S. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 903.
51. Chem. Econ. Eng. Rev. 1982. V. 14. P. 47.
52. Process Econ. Intern. 1983. V. 4. P. 48.
53. Kharitonov A.S., Yartsev A.I., Paukshtis E.A. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1988. V. 37. P. 7.

54. Suzuki E., Makashiro K., Ono Y. // Chem. Soc. Jap. Chem. Commun. 1988. P. 953.
55. Pat. 2 630 735 (Fr).
56. Заявка на а.с. № 4445646 от 22.06.88. Положит. решение от 26.07.89.
57. Pat. 341165 (Европа)
58. Pat. 2 648 810 (Fr.)
59. Заявка на а.с. № 4673039 от 22.02.89. Положит. решение от 25.12.89.
60. Заявка на а.с. № 4746635 от 11.08.89. Положит. решение от 29.07.91.
61. Pat. 5001280 (USA).
62. Pat. 5055623 (USA).
63. Миначев Х.М., Харламов В.В. // Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах. М.: Наука, 1990. 147 с.
64. Panov G.I., Sheveleva G.A., Kharitonov A.S. et al. // Appl. Catal. 1992. V. 82. P. 31.
65. Kitajima N., Ito M., Fukui H., Moro-oka Y. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991. P. 102.
66. Шевелева Г.А., Панов Г.И., Харитонов А.С. и др. // Сибирский хим. журн. 1992. №5. С.93.
67. Panov G.I., Sobolev V.I., Kharitonov A.S. // Catalytic science and technology. Tokyo: Kodansha Ltd., 1991. V. 1. P. 171.
68. Харитонов А.С., Соболев В.И., Панов Г.И. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 1512.
69. Sobolev V.I., Kovalenko O.N., Kharitonov A.S. et al. // Mendeleev Commun. 1991. V. 1. P. 29.
70. Соболев В.И., Харитонов А.С., Панов Г.И. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 301. С. 1419.
71. Соболев В.И. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1991.
72. Лопаткина Н.И., Швец В.А., Казанский Б.Б. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 979.
73. Спиридонов К.Н., Крылов О.В. // Проблемы кинетики и катализа. 1975. Т. 16. С. 7.
74. Aika K., Lunsford J.H. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1393.
75. Filatov M.Y., Pelmenshchikov A.G., Zhidomirov G.M. // Proc. 10th int. congr. cat. Budapest, 1992. P. 31.
76. Андрушкевич Т.В., Попова Г.Я. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 1999.
77. Popov B.I., Skomorokhova N.G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 18. P. 101.
78. Pasquone I. // Catalysis Today. 1987. V. 1. P. 297.
79. Sheldon R.A. // Ibid. P. 351.
80. Perot G., Guisnet M. // J. Molec. Catal. 1990. V. 61. P. 173.
81. Topsøe N., Joensen F., Deruane E.D. // J. Catal 1988. V. 110. P. 404.
82. Rongsheng L., Wu Yang Z., Quon W. // Appl. Catal. 1991. V. 71. P. 185.
83. Кучеров А.В., Сликин А.А. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1199.
84. Chu Y.F., Keweshan C.F., Vansant E.F. // Appl. Catal. 1990. V. 57. P. 749.
85. Shapiro E.S., Antoshin G.V., Tkachenko O.P. et al. // Ibid. 1985. V. 19. P. 31.
86. Vaughan D.E.W. // Catal. Lett. 1991. V. 11. P. 95.
87. Schubert S., Ziethen H.M., Trautwein A.X. et al. // Appl. Catal. 1990. V. 57. P. 735.

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН

Дата поступления
18.06.1992 г.

HYDROXYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS BY NITROUS OXIDE. NEW POSSIBILITIES OF OXIDATIVE ZEOLITE CATALYSIS

Kharitonov A.S., Sobolev V.I., Panov G.I.

The review covers research on the application of zeolites in the partial oxidation reactions. The major attention has been drawn to the recent investigation on gaseous oxidative hydroxylation of aromatic compounds by nitrous oxide. The best results have been achieved under study of the simplest reaction of the mentioned type, especially in the oxidation of benzene into phenol: on Fe-containing zeolites ZSV-5 reaction takes place with the selectivity near 100% and phenol yield 25-30%. The further development of the method involving introduction of hydroxyl groups may discover new routes in the creation of effective technologies in the field of organic synthesis.

The bibliography contains 87 references.