

А.Г.Галстян

ОКИСЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТОЛУОЛА ОЗОНОМ В СРЕДЕ УКСУСНОГО АНГИДРИДА

Изучена некаталитическая и каталитическая реакции окисления метилбензолов озонем в среде уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты. Показано, что в отсутствие катализатора окисление развивается преимущественно по ароматическому кольцу с образованием пероксидов. Введение в систему каталитических добавок ацетата марганца позволяет остановить процесс преимущественно на стадии формирования соответствующих ароматических спиртов в виде ацилированных производных. Применение марганецбромидного катализатора приводит к более глубокому окислению с получением соответствующих бензилидендиацетатов. Рассмотрена возможная схема химических превращений, объясняющая экспериментальные данные.

Конечными продуктами окисления метилбензолов озонем в уксусной кислоте в присутствии ацетата кобальта или марганца являются ароматические карбоновые кислоты [1]. Выделить в этих условиях в качестве целевых продуктов ароматические спирты и альдегиды не удается. В связи с этим изучена возможность торможения окисления на стадии образования соответствующих ароматических спиртов и альдегидов. С этой целью исследовано окисление метилбензолов в среде уксусного ангидрида, который, являясь сильным ацилирующим агентом, взаимодействует со спиртами и альдегидами с образованием устойчивых к действию озона ацетатных производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали уксусный ангидрид квалификации ч.д.а. без предварительной очистки, хроматографически чистые метилбензолы. Окисленные формы металлов и их смеси с бромидом калия получали в условиях исчерпывающего озонирования ацетатов металлов в растворе уксусного ангидрида. Озон синтезировали из воздуха в условиях барьерного разряда [2].

Исследование кинетики и состава продуктов окисления проводили в приборе, представляющем собой термостатированную колонку объемом 0.02 л, снабженную стеклянной мелкопористой перегородкой для диспергирования озоновооздушной смеси. Газовую смесь, содержащую $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л озона, вводили в зону реакции со скоростью 30 л/ч.

Методика определения констант скоростей реакции озона с метилбензолами и продуктами их окисления заключалась в непрерывном пропу-

скании озоновооздушной смеси через термостатированный реактор типа “каталитическая утка” (объем 0.1 л), содержащий растворитель — уксусный ангидрид. После насыщения растворителя озонем вводили определенный объем раствора субстрата. Смешение газовой и жидкой фаз осуществляли встряхиванием реактора со скоростью, позволяющей работать в кинетической области (8 встряхиваний в секунду). Эффективные константы скорости рассчитывали по формуле [2]:

$$k_{\text{эф}} = \frac{\omega ([O_3]_o - [O_3]_k)}{\alpha [O_3]_k^n [ArH]_o^m},$$

где $k_{\text{эф}}$ — эффективная константа скорости, учитывающая все направления атаки озонем, л/(моль·с); ω — скорость газового потока, л/с; α — коэффициент Генри; $[ArH]_o$ — начальная концентрация субстрата, моль/л; $[O_3]_o$ и $[O_3]_k$ — концентрация озона в газовой фазе до и после реактора, моль/л; n, m — порядки реакции по реагирующим соединениям (определены в условиях опытов, $n=m=1$).

Константы скорости реакций метилбензолов и продуктов его превращения с металлами определяли по начальным участкам кинетических кривых расходования реагентов, а концентрацию метилбензолов и продуктов их окисления в растворе — методом ГЖХ [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На примере изомерных нитротолуолов показано, что при 20 °С в условиях некаталитического окисления метилбензолов озонем в уксусном ангидриде основными продуктами реакции, как и в случае окисления в уксусной кислоте [4], являются перок-

Т а б л и ц а 1

Окисление нитротолуолов озоновоздушной смесью в уксусном ангидриде ($[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$, $[ArCH_3]_0 = 0.31$ моль/л, $V_p = 0.05$ л)

Соединение	T, °C	$[H_2SO_4]_0$, моль/л	Продукты окисления метильной группы, %			Пероксиды, %
			Бензил-ацетат	Бензилиден-диацетат	Бензойная кислота	
2-Нитротолуол	20	1.27	7.2	3.5	0.0	87.5
		0.00	0.65	2.25	6.3	88.4
3-Нитротолуол	20	1.27	9.3	22.82	0.0	65.7
		0.00	0.5	5.1	25.6	65.8
4-Нитротолуол	20	1.27	9.2	23.25	0.0	66.5
		0.00	0.55	4.85	26.5	66.1
3,4-Динитротолуол	30	1.27	10.2	32.0	0.0	56.1
2,4-Динитротолуол	30	1.27	8.5	24.2	0.0	58.4
2,6-Динитротолуол	30	1.27	4.2	5.1	0.0	89.6

Т а б л и ц а 2

Константы скорости реакции озона с 4-нитротолуолом и продуктами его окисления при 20 °C

Соединение	$[ArCH_3]_0 \cdot 10^2$	$[O_3]_0 \cdot 10^4$	$k_{эф} \cdot 10^2$, л/моль·с
	моль/л		
4-Нитротолуол	5.3 + 27.1	0.23 + 0.46	10.0
4-Нитробензиловый спирт	2.6 + 14.2	1.9 + 4.0	30.0
4-Нитробензальдегид	3.8 + 21.9	2.1 + 4.8	40.0
4-Нитробензилацетат	2.6 + 12.5	2.3 + 4.6	3.8
4-Нитробензилидендиацетат	5.3 + 27.8	2.1 + 4.8	1.9

сидные соединения и соответствующие нитробензойные кислоты. В значительно меньшем количестве образуются нитробензилацетаты и нитробензилидендиацетаты (табл. 1). Полученные пероксиды являются продуктами деструкции ароматического кольца и представляют собой олигомеры, растворимые в тетрахлорметане, уксусной кислоте и ее ангидриде, отличаются устойчивостью к действию озона и активно взаимодействуют с иодидом калия и гидроксидом натрия.

Состав продуктов озонирования нитротолуолов по метильной группе меняется в присутствии серной кислоты: среди продуктов окисления с сохраненной ароматической структурой преобладают продукты неполного окисления — соответствующие бензилацетаты и бензилиденди-

ацетаты. Нитробензойные кислоты в продуктах реакции в данных условиях не обнаружены. По-видимому, введение каталитических добавок серной кислоты позволяет значительно ускорить реакцию ацилирования спиртов и альдегидов в момент образования, переводя их в более устойчивую к действию озона форму (табл. 1,2).

Селективное окисление аренов без разрушения ароматического кольца возможно в присутствии добавок, способных во время озонирования служить донорами электронов. В качестве та-

ких добавок были использованы соли марганца и кобальта. Выбор этих металлов определялся тремя факторами: скоростью их взаимодействия с озоном (табл. 3), величиной окислительно-восстановительного потенциала пары M^+/M ($Mn^{3+}/Mn^{2+} = 1.51$; $Co^{3+}/Co^{2+} = 1.81$ [5]) и соотношением скоростей реакции исходных соединений с озоном и окисленной формой металла (табл. 3). При озонировании нитротолуолов в уксусном ангидриде в присутствии соединений Mn (II) и серной кислоты в значительной мере предотвращается озонолиз ароматического кольца, и реакция проходит по метильной группе с образованием бензил-

Т а б л и ц а 3

Константы скорости взаимодействия озона с нитротолуолами, Mn (II), Co (II) и Mn (III) с нитротолуолами в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты при 20 °C ($[H_2SO_4]_0 = 1.27$ моль/л)

Реакция	k , л/моль·с	E , кДж/моль
$O_3 + Mn^{2+}$	12.8	24.8
$O_3 + Co^{2+}$	1.6	40.5
$O_3 + 4$ -нитротолуол	$10.0 \cdot 10^{-2}$	19.7
$O_3 + 3,4$ -динитротолуол	$2.2 \cdot 10^{-2}$	25.8
$Mn^{3+} + 4$ -нитротолуол	$7.2 \cdot 10^{-3}$	31.7
$Mn^{3+} + 3,4$ -динитротолуол	$3.9 \cdot 10^{-3}$	34.5

Т а б л и ц а 4

Каталитическое окисление нитротолуолов озоном
(условия см. рис. 1)

Соединение	T, °C	α*, %	Выход продуктов реакции, %	
			Бензил-ацетат	Бензилиден-диацетат
2-Нитротолуол	30	93.9	48.7	10.2
3-Нитротолуол	20	91.9	53.8	14.4
4-Нитротолуол	20	92.6	59.2	16.5
3,4-Динитротолуол	20	95.0	68.2	22.8
2,4-Динитротолуол	20	94.2	55.3	14.6
2,6-Динитротолуол	30	95.6	40.1	11.2

* α — Степень конверсии.

ацетатов (табл. 4). На примере окисления 4-нитротолуола видно, что бензилидендиацетаты появляются в системе после накопления в ней значительного количества ацетата спирта, что указывает на последовательный характер образования бензилацетата и бензилидендиацетата (рис. 1). Бензойные кислоты в продуктах реакции не обнаружены. Введение в ароматическое кольцо второй нитрогруппы увеличивает селективность окисления по бензилацетату (табл. 4). Так, при окислении 3,4-динитротолуола выход бензилацетата повышается от 59.1 до 68.2 % (табл. 4). Однако нитрогруппы в положениях 2 и 6 вызывают стерические осложнения, которые нейтрализуют их электроноакцепторные свойства, в результате чего селективность окисления 2-нитротолуола и 2,6-динитротолуола по метильной группе снижается (табл. 4).

Несмотря на более высокий окислительно-восстановительный потенциал $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ окисление в присутствии Co(II) сопровождается весьма низкой скоростью расходования нитротолуола (рис. 1). Это связано с тем, что в присутствии серной кислоты Co(III) в первую очередь восстанавливается по реакции с уксусным ангидридом, вследствие чего снижается суммарная скорость окисления нитротолуола в реакциях с Co(III) и озоном. В связи с этим дальнейшие исследования проводили в присутствии соединений марганца.

Изучение реакции взаимодействия Mn(II) с озоном в присутствии серной кислоты показало,

что оно протекает в рамках одноэлектронного механизма [6]:



Mn^{3+} , который образуется в ходе озонирования, активно взаимодействует с нитротолуолами (табл. 3), инициируя селективное окисление по метильной группе [1, 7]:

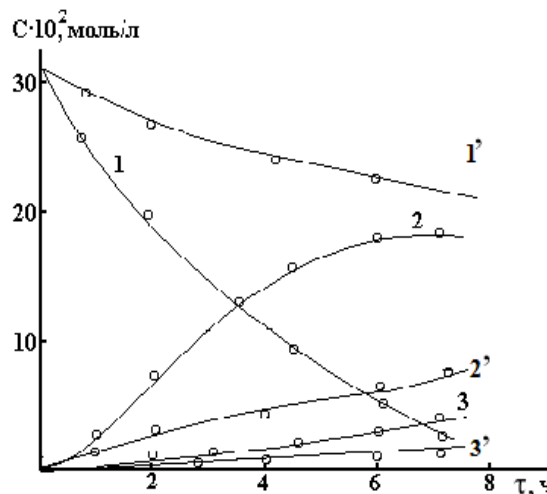
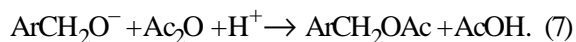
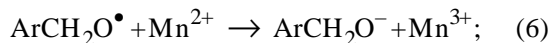
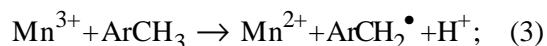


Рис. 1. Кинетические кривые расходования 4-нитротолуола (I, I'), накопления 4-нитробензилацетата ($2, 2'$) и 4-нитробензилидендиацетата ($3, 3'$) при 20 °C в присутствии: $I-3$ — $[\text{MnSO}_4]_0 = 0.14$ моль/л; $I'-3'$ — $[\text{Co}(\text{Ac})_2]_0 = 0.14$; $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.31$; $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^4$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.27$ моль/л.

Поскольку константа скорости взаимодействия озона с нитротолуолами намного превышает константу скорости их окисления трехвалентным марганцем (табл. 3), высокая селективность процесса может быть достигнута лишь при соизмеримых концентрациях субстрата и катализатора (табл. 5).

Состав продуктов окисления по метильной группе существенно зависит от температуры. При 5 °C основными продуктами окисления являют-

Т а б л и ц а 5

Влияние концентрации Mn^{2+} на процесс озонирования нитротолуолов при 20 °С (условия см. рис. 1)

Соединение	$[Mn^{2+}]$, моль/л	Продукты реакции, %		S^* , %
		Бензил-ацетат	Бензилиден-диацетат	
4-Нитротолуол	0.08	47.5	10.3	57.8
	0.14	59.2	16.5	75.7
	0.18	58.6	14.0	72.6
2,4-Динитротолуол	0.08	37.5	8.4	45.9
	0.14	55.3	14.6	69.9
	0.18	52.6	15.1	67.8

* Здесь и в табл. 6 S — селективность окисления по метильной группе.

Т а б л и ц а 6

Влияние температуры на процесс озонирования нитротолуолов (условия см.рис.1)

T , °С	Выход, %				S , %
	Бензил-ацетат	Бензилиден-диацетат	Бензальдегид	Бензойная кислота	
4-Нитротолуол					
6	58.4	15.7	2.1	Следы	76.2
20	59.2	16.5	—	Следы	75.7
40	51.5	13.3	—	10.7	75.5
2,4-Динитротолуол					
5	54.4	14.7	Следы	Следы	69.2
20	55.3	14.6	—	Следы	69.9
40	51.7	12.5	—	5.3	69.5
3,4-Динитротолуол					
5	69.4	6.5	4.3	Следы	80.2
20	72.2	10.6	—	Следы	82.8
40	61.0	10.3	—	10.2	81.5

ся бензилацетаты, бензилидендиацетаты и бензальдегиды. В виде следов обнаружены бензойные кислоты. При повышении температуры вначале наблюдается некоторое увеличение содержания ацилированных продуктов, при этом исчезают бензальдегиды. При температурах 40 °С и выше становится заметным более глубокое окисление с образованием бензойных кислот. Суммарная селективность окисления по метильной группе в изученном температурном интервале практически не меняется (табл. 6).

Активность катализатора повышается при добавке бромидов щелочных металлов. Предварительные исследования показали, что нитротолуолы в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора и серной кислоты при 30 °С молекулярным кислородом не окисляются, а в присутствии озона марганецбромидный катализатор проявляет высокую активность, и окисление начинается сразу с высокой скоростью (рис. 2). В этом случае, в отличие от катализа соединениями марганца, основными продуктами реакции являются нитробензилидендиацетаты. В растворе в незначительном количестве обнаружены нитробензилбромиды и нитробензилацетаты (табл. 7). Нитробензойные кислоты в продуктах реакции не найдены.

Повышение каталитической активности соединений марганца в присутствии бромида натрия связано с образованием марганецбромидного комплекса $Mn^{2+}Br^-$ [8], который окисляет молекулу субстрата с более высокой скоростью, чем Mn^{3+} (табл. 3 и 8).

Схему инициирования окисления нитротолуолов в присутствии марганецбромидного катализатора можно представить в виде [8]:

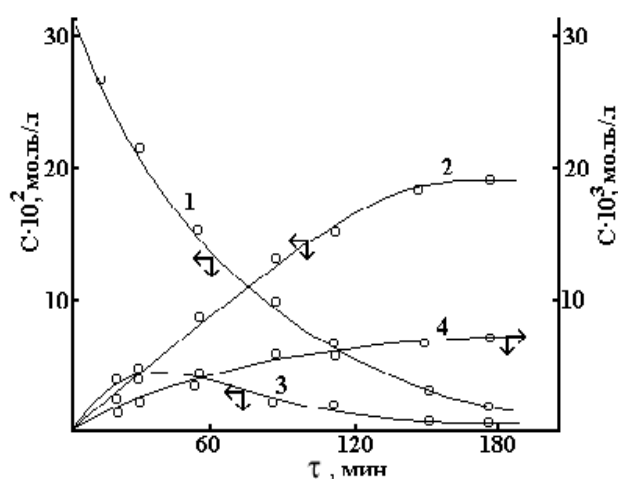
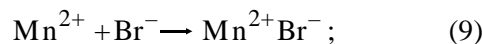


Рис. 2. Кинетические кривые расходования 2-нитротолуола (1), накопления 2-нитробензилидендиацетата (2), 2-нитробензилацетата (3) и 2-нитробензил-бромида (4) при 30 °С. ($[ArCH_3]_0 = 0.31$; $[H_2SO_4]_0 = 1.2$; $[MnSO_4]_0 = 0.1$; $[NaBr]_0 = 0.11$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л). $V_{ж} = 0.05$ л; скорость газового потока — 0.01 л/с.

Т а б л и ц а 7

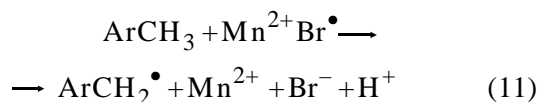
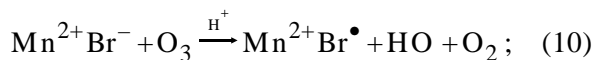
Окисление нитротолуолов озоном в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора (условия см. рис. 2)

Соединение	T, °C	Состав реакционной смеси после окисления, моль/л			
		Нитротолуол	Бензил-ацетат	Бензил-бромид	Бензилиден-ацетат
2-Нитротолуол	30	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	0.19
3-Нитротолуол	20	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	0.24
4-Нитротолуол	20	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	0.27
3,4-Динитротолуол	20	$0.3 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	0.35
2,4-Динитротолуол	20	$0.4 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	0.31
2,6-Динитротолуол	30	$0.9 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	0.25

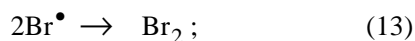
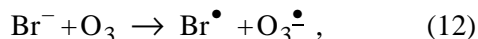
Т а б л и ц а 8

Активационные параметры и константы скорости реакций нитротолуолов с Mn^{2+} в присутствии $NaBr$ при 20 °C

Соединение	$k \cdot 10^2$, л/моль·с	E, кДж/моль
2-Нитротолуол	1.5	34.2
3-Нитротолуол	3.2	31.3
4-Нитротолуол	4.0	29.5
3,4-Динитротолуол	2.1	33.8



и далее по схемам (4)—(7) до образования бензилидендиацетата. Появление в системе бензилбромидов объясняется протеканием реакций:



Максимальный выход бензилидендиацетатов достигается при соотношении $[Br^-]/[Mn^{2+}] = 1:1$ и температуре 20 °C (30 °C для 2- и 2,4-нитротолуолов).

В отличие от нитротолуолов при озонировании изомерных гидрокситолуолов аналогичные результаты могут быть получены при предварительном ацилировании гидроксильной группы в

молекуле субстрата. В отсутствие катализатора окисление ацетокситолуолов в среде уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты протекает в основном с образованием продуктов разрушения ароматического кольца — пероксидов мономерной структуры. И лишь в условиях катализа ацетатом марганца при температуре 0—5 °C ацетокситолуолы окисляются до ацетоксибензиловых спиртов в виде соответствующих ацетоксибензил-ацетатов с выходом от 48 до 59 % в зависимости от строения субстрата. В реакционной массе также идентифицированы следы ацетоксибензилидендиацетата; ароматическая кислота в оксидате не обнаружена (рис. 3). Среди продуктов неароматического характера найдены мономерные пероксиды, доля которых составляет 36—47 % (рис. 3).

В присутствии более активного марганецбромидного катализатора окисление начинается сразу с максимальной скоростью. Причем ацетоксибензилидендиацетат накапливается с высокой скоростью с первых минут реакции. Параллельно в растворе в небольших количествах образуется ацетоксибензилбромид и ацетоксибензилацетат, а в отходящих газах присутствует молекулярный бром. Ацетоксибензойная кислота в продуктах

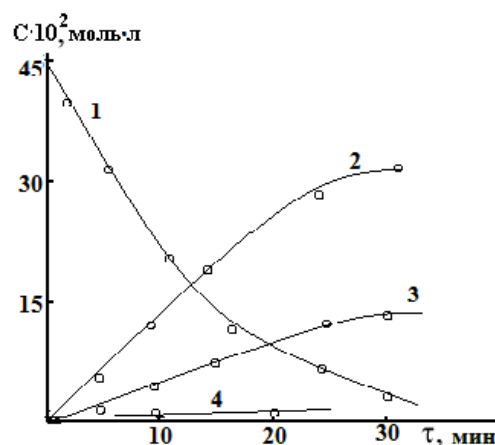


Рис. 3. Кинетические кривые расходования 4-ацетокситолуола (1) и накопления 4-ацетоксибензилацетата (2), пероксидов (3), 4-ацетоксибензилидендиацетата (4) при 5 °C. $[ArCH_3]_0 = 0.45$; $[H_2SO_4]_0 = 1.2$; $[MnSO_4]_0 = 0.1$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $V_{ж} = 0.05$ л; скорость газового потока — 0.01 л/с.

реакции не обнаружена. Выход ацетоксибензилидендиацетата в этих условиях колеблется от 61 до 67 % (табл. 9).

Т а б л и ц а 9

Окисление ацетокситолуолов озоном в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора (условия см. рис. 3)

Соединение	Состав реакционной смеси после окисления, моль/л			
	Пероксид	Бензил-ацетат	Бензил-бромид	Бензилидендиацетат
2-Ацетокситолуол	$9.9 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	0.28
3-Ацетокситолуол	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$	0.32
4-Ацетокситолуол	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-2}$	0.33

Таким образом, показана возможность торможения процесса озонирования метилбензолов на стадии образования промежуточных продуктов окисления по метильной группе — соответствующих ароматических спиртов и альдегидов с озоном в присутствии стоп-реагента. В среде уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты и ацетата марганца преимущественно формируются соответствующие бензиловые спирты в ацилированной форме. Добавление в систему бромидов щелочных металлов приводит к более глубокому окислению с образованием соответствующих бензилидендиацетатов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено некаталітичну і каталітичну реакції окислення метилбензолів озоном у середовищі оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти. Показано, що у відсутності катализатора окислення розвивається переважно по ароматичному кільцю з утворенням пероксидів. Введення в систему каталітичних добавок ацетату марганцю дозволяє зупинити процес переважно на стадії формування відповід-

них ароматичних спиртів у вигляді ацильованих похідних. Застосування марганецьбромидного катализатора приводить до більш глибокого окислення з отриманням відповідних бензилидендиацетатів. Розглянуто можливу схему хімічних перетворень, яка пояснює експериментальні дані.

SUMMARY. Studied the catalytic and non-catalytic oxidation reaction of methylbenzenes ozone in acetic anhydride in the presence of sulfuric acid. It is shown that in the presence of catalyst oxidation develops mainly in the aromatic ring with the formation of peroxides. Introduction to the catalytic metal additives variable degree of oxidation of bromide ions and allows you to stop the process at the stage of formation of the corresponding aromatic alcohols and aldehydes as derivatives. On the basis of analysis of experimental data the mechanism of ozonation methylbenzenes in acetic anhydride.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. -Луганск: Восточноукраин. национ. ун-т им. В.Даля, 2009.
2. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
3. Galstyan S.G., Tyupalo N.F., Galstyan A.G. // Petroleum Chem. -2011. -**51**, № 3. -P. 223—226.
4. Галстян А.Г., Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф. // Нефтехимия. -1998. -**38**, № 2. -С. 147—150.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1967.
6. Переплетчиков М.Л., Тарунина В.Н., Тарунин Б.И., Александров Ю.А. // Журн. общ. химии. -1985. -**55**, № 3. -С. 487—491.
7. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
8. Бухаркина Т.В., Гавриленко Н.Д., Дигуров Н.Г., Князева Н.А. // Кинетика и катализ. -1978. -**19**, № 2. -С. 506—510.

Институт химической технологии Восточно-украинского национального университета им. В.Даля, Рубежное

Поступила 30.01.2014