

М. Ф. Тюпало, В. В. Бондар, І. М. Шаповалова

Дослідження механізму каталітичного окиснення метиларенів озоном ізотопним методом

(Представлено академіком НАН України А. Ф. Поповим)

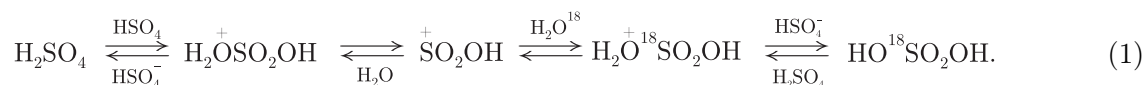
Досліджено механізм каталітичного окиснення 4-метилпіридину озоном у сульфатній кислоті (11,3 моль/л) з використанням H_2O^{18} . Масометричним аналізом встановлено, що в ізонікотинову кислоту (як основний продукт окиснення) атоми оксигена входять виключно з розчинника.

Введення солей металів змінної валентності при озонуванні алкілароматичних сполук є ефективним методом керування перебігом реакцій, що дозволяє залежно від природи металу здійснювати селективні синтези окси-, оксопохідних і карбонових кислот без озонолітичного руйнування ароматичного ядра [1]. Механізм каталізу не з'ясовано, але вважається, що каталітичний цикл здійснюється за рахунок швидких окисно-відновних реакцій між озоном, металами з різним ступенем окиснення та субстратом [1–3].

Універсальною каталітичною системою при окисненні алкіларенів озоном у сульфатнокислому розчині до відповідних ароматичних кислот, зокрема азол-, азин-, антрахінонкарбонових, є суміш солей мангану й хрому [1, 3, 4]. Оскільки в процесі озонування одночасно присутні різні окисники (кисень, озон, сполуки $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ й Cr^{VI}), визначення шляхів входження атомів оксигена в карбонові кислоти є принциповим у розумінні механізму каталізу. З'ясування цих шляхів ми проводили на прикладі окиснення 4-метилпіридину до ізонікотинової кислоти (ІНК) у сульфатній кислоті (11,3 моль/л).

Раніше було показано [5], що за нормальних умов у сульфатнокислому розчині каталітичне окиснення 4-метилпіридину киснем не відбувається. Хід реакцій окиснення озоном та іонами $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ [1, 3, 5] у два рази повільніший, ніж озоном в присутності манганохромового каталізатора. Отже, ці реакції не мають помітного внеску в утворення ІНК при каталітичному окисненні 4-метилпіридину озоном.

Окиснення проводили в ізотопно-міченій сульфатній кислоті (11,3 моль/л), отриманій розчиненням 100%-ї кислоти у воді, що містила 55,6% H_2O^{18} . Відповідно до механізмів, описаних у статтях [6, 7], у цьому розчині проходять такі кислотно-основні рівноважні реакції:



Отриманий розчин містить близько 23% грам-атомів оксигена O^{18} , розподіленого між водою і сульфатною кислотою.

У скляну колонку з пористою пластинкою завантажували кислоту (10 мл), термостатували при 80 °С, додавали ретельно висушені сульфат мангану (0,1 г) й хлорид хрому (0,2 г), барботували осушеним киснем до розчинення солей і звільнення маси від хлорогідрогена (за аргентометричним аналізом); розчин охолоджували, вливали 1 мл 4-метилпіридину та при

20–25 °С подавали киснево-озонову суміш, яка містила до 4% озону. Окиснення закінчували після поглинання стехіометричної кількості озону (за іодометричним аналізом). Виділення ІНК проводили, згідно з методикою, наведеною в [4]. Масометричний аналіз стандартної та отриманої ІНК виконували за м'яких умов (мас-спектрометр МХ-1303, енергія іонізації електронів – 70 еВ). ІНК ідентифікували за характеристичними піками, що відповідають масам вуглецевих одиниць: 78, 105, 106, 107, 108, 123 й 125. Найбільш характерними (що свідчать про наявність O¹⁸) є фрагменти з масами вуглецевих одиниць 105–108, які відповідають частинкам ізонікотиноілам (106 й 108 вуглецевих од.) та цвітеріонам (105 й 107 вуглецевих од.), а також іон-молекулярні піки ІНК 123 й 125 вуглецевих одиниць. З порівняння інтенсивності піків 123 й 125 вуглецевих одиниць визначено, що вміст O¹⁸ у зразку кислоти становить близько 25% (ат.), що в межах похибки аналізу узгоджується з його вмістом у розчині. Таким чином, при каталітичному окисненні 4-метилпіридину озоном у присутності манганохромового каталізатора атоми O¹⁸ входять в ІНК виключно з розчинника.

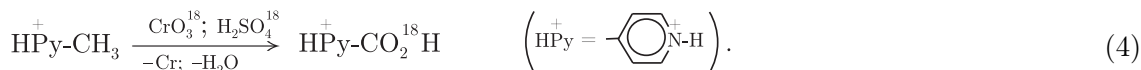
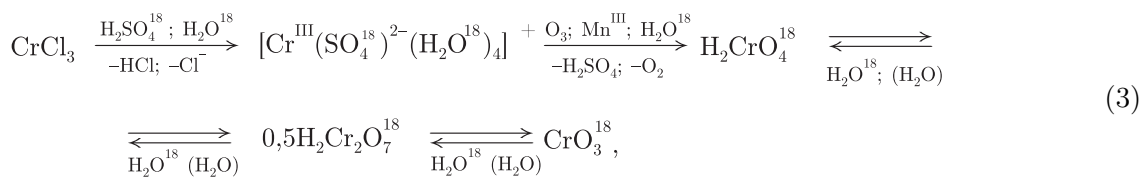
У зв'язку з тим, що в процесі окиснення утворюються сполуки шестивалентного хрому [1], нами проведено зустрічний синтез ІНК окисненням 4-метилпіридину хромовим ангідридом, який отримували озонуванням хлориду хрому (2 г) у присутності сульфату мангану (0,1 г) у 10 мл ізотопно-міченої сульфатної кислоти (11,3 моль/л). Для виділення хромового ангідриду після озонування реакційну масу охолоджували до 5 °С, осад ангідриду фільтрували. “Зволожений” сульфатною кислотою хромовий ангідрид, згідно з іодометричним аналізом [8], містив близько 89% основної речовини. Для отримання ІНК при 20–25 °С хромовий ангідрид повільно завантажували у розчин 4-метилпіридину в сульфатній кислоті (11,3 моль/л), яка не містила O¹⁸. ІНК виділяли, згідно зі статтею [4]. Синтезована відповідно масометричному аналізу кислота містила близько 20% O¹⁸, що практично відповідає очікуваному вмісту за умов його залучення з розчинника в процесі синтезу хромового ангідриду.

Входження O¹⁸ в ІНК може здійснюватися також із розчинника за рівноважною реакцією ізотопного обміну між ІНК та ізотопно-міченою сульфатною кислотою, тобто:



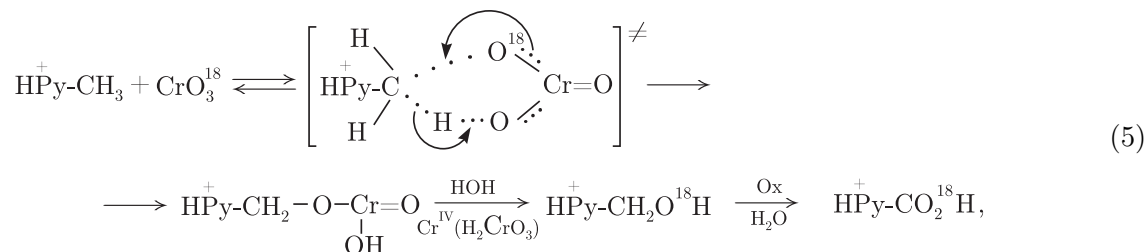
Для перевірки можливості перебігу реакції (2) ми розчиняли ізотопно-мічену ІНК у звичайній сульфатній кислоті (11,3 моль/л), а через 20 год її знов виділяли та аналізували. Виявлені масометрично зміни вмісту ізотопно-міченої ІНК становили не більш 2% (у межах похибки аналізу). Отже, при 20–25 °С ізотопний обмін за реакцією (2) практично не відбувається.

Отримані дані з каталітичного окиснення 4-метилпіридину озоном дозволяють з урахуванням реакції (1) кислотнo-основних перетворень представити таку схему перебігу реакцій, в яких може здійснюватися перенесення O¹⁸ з розчинника в ІНК:



В цьому повідомленні нами не наведено структуру аквасульфатних комплексів Cr^{III} ; це можуть бути, наприклад, комплекси $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{SO}_4)^{2-}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ або $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{HSO}_4)^-(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ тощо. Крім того, як показано в статті [9], в зазначеній системі можуть утворюватися також змішані комплекси з сульфатним містковим лігандом, наприклад $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OSO}_2\text{O}-\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5]$.

Механізм окиснення 4-метилпіридину хромовим ангідридом, відповідно публікації [10], можна представити схемою, що включає утворення циклічного перехідного стану з подальшим відривом гідрид-іона із двоелектронним відновленням Cr^{VI} у Cr^{IV} :



де Cr^{IV} , що утворюється в цій реакції, диспропорціонує до Cr^{V} й Cr^{III} [8], далі Cr^{V} витрачається в реакції з метилпіридином, аналогічній у схемі (5).

Ключовою реакцією, яка визначає шлях залучення O^{18} в ІНК, є реакція утворення аквасульфатних (або біядерних) комплексів Cr^{III} (див. схему (3)), в яких лігандне оточення формується з розчинника [9]. Враховуючи високу інертність комплексів Cr^{III} до аквалігандного обміну [11], можна з високою вірогідністю стверджувати, що O^{18} входить до аквасульфатних комплексів Cr^{III} ще на перших стадіях їх утворення, а далі, як це наведено в схемі (3), — у хромовий ангідрид, який потім передає O^{18} до ІНК за схемою, описаною в публікації [5].

Таким чином, нами встановлено, що при каталітичному окисненні алкілгетаренів озonom в сульфатнокислому середовищі у присутності манганохромового каталізатора в ІНК атоми оксигена входять виключно з розчинника і їх перенесення здійснюється за рахунок окисно-відновних перетворень сполук хрому.

1. Галстян Г. А., Тюпало Н. Ф., Галстян А. Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. – Луганск: Изд-во Вост.-нац. ун-та им. В. Даля, 2009. – 421 с.
2. William P. G. Ozonolysis in Coordination Chemistry and Catalysis: Recent Advances // Coord. Chem. Rev. – 2001. – No 219–221. – P. 259–281.
3. Тюпало Н. Ф. Реакции гетаренов с озоном (синтезы в ряду азинов и азолов, влияние растворителей и катализ): Дис. ... д-ра хим. наук: 05.17.05. – Москва, 1987. – 360 с.
4. Тюпало Н. Ф., Бондарь В. В., Шаповалова И. Н., Семенюк Т. Н. Изучение влияния состава катализатора на процесс окисления метилпиридинов озоном // Вестн. ВНУ им. В. Даля. – 2009. – № 12(142). – С. 6–10.
5. Галстян Г. А., Тюпало Н. Ф., Разумовский С. Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. – Луганск: Изд-во Вост.-нац. ун-та им. В. Даля, 2004. – 272 с.
6. Kort C. W., Cerfontain R. Aromatic sulfonation. Part XIX. Two mechanisms of sulfonation in aqueous sulfuric acid // Rec. trav. chim. – 1968. – 87, No 1. – P. 24–32.
7. Либрович Н. Б., Майоров В. Д. Ионно-молекулярный состав водных растворов серной кислоты при 25 °C // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1977. – № 3. – С. 684–687.
8. Тюпало Н. Ф., Якоби В. А., Бернашевский В. Н., Денищенко В. С. Определение марганца и хрома различной валентности при каталитическом окислении хрома (III) озоном // Завод. лаб. – 1977. – 43, № 4. – С. 424–426.
9. Бондар В. В., Захарова О. І., Висоцький Ю. Б., Тюпало М. Ф. Квантово-хімічне трактування можливості утворення біядерного аквакомплексу у водних розчинах сульфатної кислоти // Укр. хім. журн. – 2009. – 75, No 10. – С. 90–94.

10. *Ogata E.* Механизмы окисления хромовой кислотой и ее производными / ВЦП. – Ц-20630. – Москва: Всес. центр пер. НТ лит. – Пер. ст. из журн.: Кагаку-но реики. – 1973. – **27**, № 4. – С. 317–331.
11. *Basolo F., Pearson R.* Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution. – New York: Wiley, 1967. – 701 p.

*Технологічний інститут Східноукраїнського
національного університету ім. В. Даля,
Северодонецьк*

Надійшло до редакції 09.03.2010

M. F. Tyupalo, V. V. Bondar, I. M. Shapovalova

The isotope investigation of the mechanism of catalytic ozone oxidation of methylarenes

The mechanism of 4-methylpyridine catalytic ozone oxidation in 11.3 M sulfuric acid has been investigated with the use of H₂O¹⁸. Based on the mass-spectrometry analysis, it has been established that oxygen atoms are included into isonicotinic acid from a solvent.