

## ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛБЕНЗОЛОВ ОЗОНОМ В СРЕДЕ УКСУСНОГО АНГИДРИДА

Галстян А.Г., Седых А.А., Самойлов С.И.

*Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, Рубежанский филиал*

Изучена некаталитическая и каталитическая реакция окисления метилбензолов озоном 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 металлов переменной степени окисления и ионов брома позволяет остановить процесс на стадии образования соответствующих ароматических спиртов и альдегидов в виде ацетатных и ацилальных производных. На основании анализа экспериментальных данных предложен механизм озонирования метилбензолов в уксусном ангидриде.

Конечными продуктами окисления метилбензолов озоном в уксусной кислоте в присутствии ацетата кобальта или марганца являются ароматические карбоновые кислоты. Выделить в качестве целевых продуктов ароматические спирты и альдегиды не удается. В связи с этим была изучена возможность торможения окисления на стадии образования соответствующих ароматических спиртов и альдегидов. С этой целью было исследовано окисление метилбензолов в уксусном ангидриде, который, являясь в присутствии минеральной кислоты сильным ацилирующим агентом, взаимодействует со спиртами и альдегидами в момент их появления с образованием устойчивых к действию озона ацетатных и ацилальных производных.

На примере изомерных нитротолуолов показано, что при 30°C в условиях некаталитического окисления основными продуктами реакции, как и в случае окисления в уксусной кислоте, являются пероксидные 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 линейного строения. Выделенные в виде маслянистой вязкой жидкости, они хорошо растворимы в четыреххлористом углероде, устойчивы к действию озона и активно взаимодействуют с йодидом калия и гидроксидом натрия.

Таблица 1. Окисление нитротолуолов в уксусном ангидриде при 20°C.  $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $[ArCH_3]_0 = 0,31$  моль/ л;  $V_p = 0,05$  л.

Соединения	$[H_2SO_4]_0$ , моль/ л	Степень конверсии, %	Продукты окисления метильной группы, %			Пероксиды, %
			Бензил- ацетат	Бензи- лиденди- ацетат	Бензойная кислота	
2-нитротолуол	1,27	33	7,2	3,5	—	87,5
	0	33	0,65	2,25	6,3	88,4
3-нитротолуол	1,27	29	9,3	22,82	—	65,7
	0	29	0,5	5,1	25,6	65,8
4-нитротолуол	1,27	31	9,2	23,25	—	66,5
	0	31	0,55	4,85	26,5	66,1

Состав продуктов озонирования нитротолуолов изменяется в присутствии серной кислоты: добавка кислоты практически не влияет на соотношение полученных пероксидов и продуктов ароматического характера, но позволяет перевести реакционноспособные гидроксильные и карбонильные группы в более стойкие к действию озона ацетатные и ацилальные формы (табл. 1 и 2). В качестве основных продуктов окисления по метильной группе в этих условиях (стоп-реагент, кислотный катализатор) являются спирты и альдегиды в виде соответствующих нитробензилацетатов и нитробензилидендиацетатов (табл. 1).

Таблица 2. Константы скорости реакции озона с 3-нитротолуолом и продуктами его окисления при температуре 20°C.

Соединения	$[ArCH_3]_0 \cdot 10^2$ , моль/ л	$[O_3]_0 \cdot 10^4$ , моль/ л	$k_{эф} \cdot 10^2$ , л/ моль·с
3-нитротолуол	5,3 ÷ 27,1	0,23 ÷ 0,46	7,35 ± 0,15
3-нитробензиловый спирт	2,6 ÷ 14,2	1,9 ÷ 4,0	320 ± 8
3-нитробензальдегид	3,8 ÷ 21,9	2,1 ÷ 4,8	37,5 ± 0,5
3-нитробензилацетат	2,6 ÷ 12,5	2,3 ÷ 4,6	3,6 ± 0,1
3-нитробензилидендиацетат	5,3 ÷ 27,8	2,1 ÷ 4,8	1,2 ± 0,1

Селективное окисление аренов без разрушения ароматического кольца возможно в присутствии добавок, способных во время озонирования служить донорами электронов [1]. В качестве таких добавок были использованы соли марганца и кобальта. Выбор этих металлов определялся двумя факторами: скоростью взаимодействия с озоном (табл. 3) и величиной окислительно-восстановительного потенциала пары  $M^+/M$  ( $Mn^{3+}/Mn^{2+} = 1,51$ ;  $Co^{3+}/Co^{2+} = 1,81$ ). При озонировании нитротолуолов в уксусном ангидриде в присутствии соединений  $Mn(II)$  и серной кислоты в значительной мере предотвращается процесс

озонолиза ароматического кольца, и реакция проходит в направлении окисления метильной группы с образованием соответствующих нитробензилацетатов (табл. 4).

Таблица 3. Константы скорости взаимодействия озона с нитротолуолами, Mn(II), Co(II), и окисленной формы марганца с нитротолуолами в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты;  $[H_2SO_4]_0 = 1,27$  моль/л

Реакция	k, л/моль·с		A, л/моль·с	E, кДж/моль
	293К	338К		
$O_3 + Mn(II)$	15,2	—	—	—
$O_3 + Co(II)$	3,6	—	—	—
$O_3 + 3\text{-нитротолуол}$	$7,35 \cdot 10^{-2}$	$18 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^2$	19,75
$O_3 + 2\text{- нитротолуол}$	$5,16 \cdot 10^{-2}$	$12,8 \cdot 10^{-2}$	35,4	15,87
$Mn(III) + 3\text{- нитротолуол}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$36,3 \cdot 10^{-4}$	28,2	25,1
$Mn(III) + 2\text{- нитротолуол}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$16,3 \cdot 10^{-4}$	9,5	24,5

Нитробензилидендиацетаты появляются в системе после накопления в ней значительного количества ацетата спирта, что указывает на последовательный характер образования нитробензилацетата и нитробензилидендиацетата (рис. 1). Нитробензойные кислоты в продуктах реакции не обнаружены.

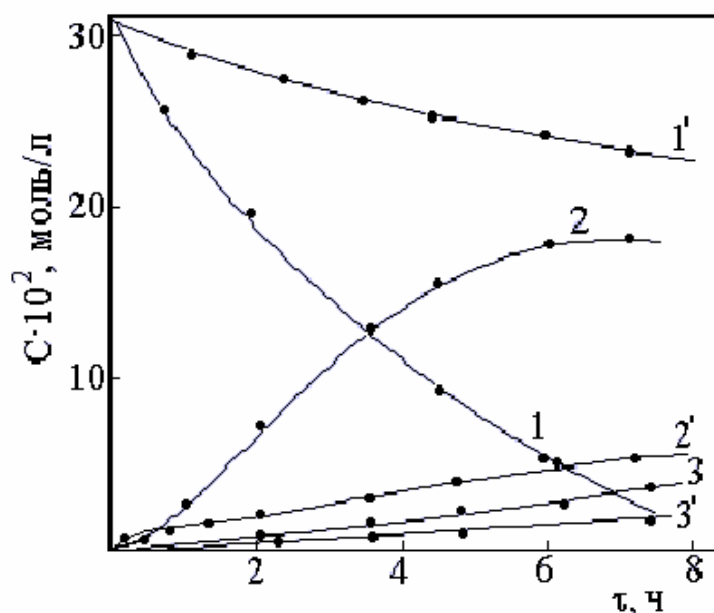


Рис. 1. Кинетические кривые расходования 3-нитротолуола (1, 1') и накопления 3-нитробензилацетата (2, 2') и 3-нитробензилидендиацетата (3,3') при 20°C в присутствии: 1,2,3 —  $[MnSO_4]_0 = 0,14$ ; 1',2',3' —  $[Co(Ac)_2]_0 = 0,14$ ;  $[ArCH_3]_0 = 0,31$ ;  $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $[H_2SO_4]_0 = 1,27$  моль/л.

Таблица 4. Каталитическое окисление нитротолуолов озоном в уксусном ангидриде в присутствии  $MnSO_4$  (условия см. рис. 1).

Соединения	Т, К	Степень конверсии, %	Продукты реакции, моль /л	
			Бензилацетат	Бензилидендиацетат
2-нитротолуол	333	93,9	0,123	0,052
3-нитротолуол	293	91,9	0,175	0,043
4-нитротолуол	293	92,6	0,179	0,042

Несмотря на более высокий окислительно-восстановительный потенциал  $Co^{3+}/Co^{2+}$ , окисление в присутствии  $Co(II)$  сопровождается весьма низкой скоростью расходования нитротолуола (рис. 1). Это связано с тем, что в присутствии серной кислоты  $Co(III)$ , который образуется в ходе окисления, 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 проводились в присутствии соединений марганца.

Изучение реакции взаимодействия  $Mn(II)$  с озоном показало, что она протекает в рамках двухэлектронного механизма:



где  $(MO)$  - интермедиат двухэлектронного окисления.

$Mn^{3+}$ , который образуется в ходе озонирования, активно взаимодействует с ароматическим соединением (табл. 3), инициируя селективное окисление нитротолуола:



Учитывая, что 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).

Таблица 5. Влияние концентрации Mn(II) на процесс озонирования нитротолуолов (условия см. рис. 1).

Соединения	Т, К	[Mn(II)], моль/л	Продукты реакции, моль/л		Селективность окисления, %
			Бензил- ацетат	Бензилиден- диацетат	
3-нитротолуол	293	0,14	0,175	0,043	76,5
		0,095	0,142	0,031	66,1
		0,071	0,122	0,023	61,6
2-нитротолуол	333	0,14	0,123	0,052	60,1
		0,095	0,087	0,032	47,1
		0,071	0,076	0,028	43,8

Селективность процесса также зависит от температуры (табл. 6). Практическое увеличение селективности с ростом температуры в изученных пределах объясняется тем, что с повышением температуры скорость реакции (3) возрастает быстрее чем скорость реакции озона с нитротолуолами (табл. 3). Однако, при этом становится заметной тенденция к окислению нитробензилацетата, в результате чего в реакционной смеси увеличивается содержание нитробензилидендиацетата.

Таблица 6. Влияние температуры на процесс озонирования нитротолуолов (условия см. рис. 1).

Соединения	Т, К	Степень конверсии, %	Продукты реакции, моль/л		Селектив- ность окисления, %
			Бензил- ацетат	Бензилиден- диацетат	
3- Нитротолуол	273	77,4	0,095	0,0083	43,1
	293	91,9	0,175	0,043	76,5
	313	96,1	0,158	0,105	88,3
2- Нитротолуол	293	74,2	0,083	0,0091	40,0
	313	87,7	0,102	0,035	50,4
	333	93,9	0,123	0,052	60,1

Активность катализатора повышается в присутствии добавок бромидов щелочных металлов. Предварительные исследования показали, что нитротолуолы в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора и серной кислоты при 60°C 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. Параллельно в растворе в незначительном количестве обнаружены нитробензилбромиды и нитробензилацетаты (табл. 7). Нитробензойные кислоты в продуктах реакции не найдены.

Таблица 7. Окисление нитротолуолов озонем в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора (условия. см. рис. 2).

Соединения	Т, К	Состав реакционной смеси после окисления, моль/л			
		Нитротолуол	Бензилацетат	Бензилбромид	Бензилидендиацетат
2-нитротолуол	333	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,19
3-нитротолуол	293	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	0,24
4-нитротолуол	293	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	0,27

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

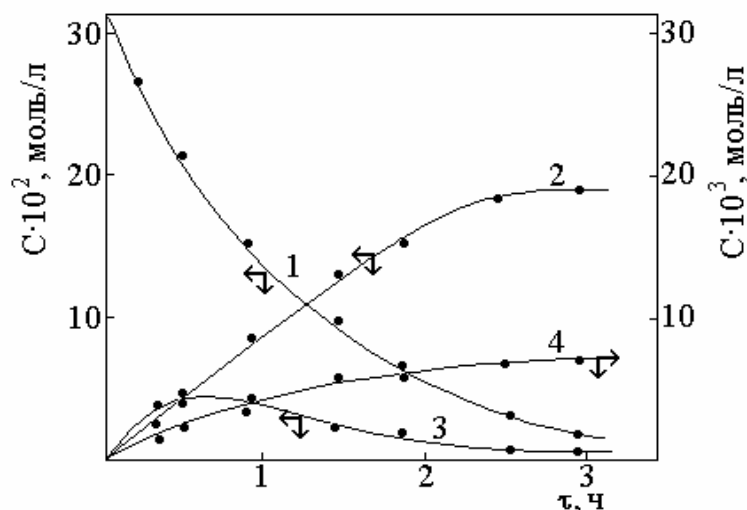
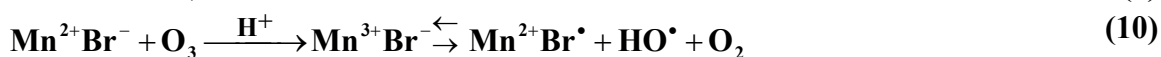
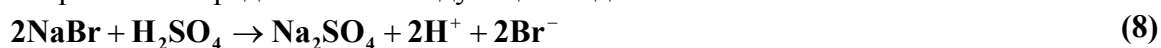


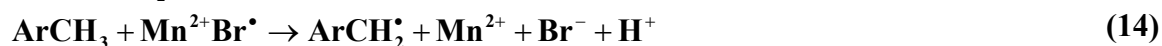
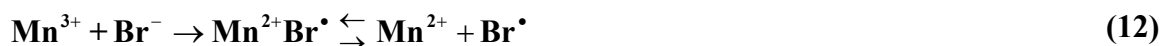
Рис. 2. Кинетические кривые расходование 2-нитротолуола (1) и накопление 2-нитробензилидендиацетата (2), 2-нитробензилацетата (3) и 2-нитробензилбромида (4) при 333K;  $[ArCH_3]_0=0,31$ ;  $[O_3]_0=4 \cdot 10^{-4}$ ;  $[MnSO_4]_0 = 0,1$ ;  $[NaBr]_0=0,11$ ;  $[H_2SO_4]_0 = 1,2$  моль/л.

Таблица 8. Активационные параметры и константы скорости реакций нитротолуолов с  $Mn(III)$  в присутствии  $NaBr$  при 20°C.

Соединения	$k \cdot 10^3, л^2/моль^2 \cdot с$	$A, л^2/моль^2 \cdot с$	$E, кДж/моль$
3-нитротолуол	11,5	$4,1 \cdot 10^3$	31,2
2-нитротолуол	1,2	$1,6 \cdot 10^3$	34,3

Схему инициирования окисления нитротолуолов в присутствии марганецбромидного катализатора можно представить в следующем виде:





Увеличение глубины окисления в присутствии марганецбромидного катализатора объясняется высокой скоростью взаимодействия органического субстрата с марганецбромидным радикалом  $\text{Mn}^{2+}\text{Br}^\bullet$ . Максимальный выход бензилидендиацетата достигается при соотношении  $[\text{Br}^-]/[\text{Mn}^{2+}]=1,1$  и оптимальных температурах: 20°C — для 3-и 4- нитротолуола и 60°C К — для 2-нитротолуола.

В отличие от нитротолуолов, при озонировании изомерных крезолов аналогичные результаты могут быть получены при предварительном ацилировании гидроксильной группы в молекуле крезолов. Тем не менее, в отсутствие катализатора окисление ацетоксикрезолов протекает исключительно с образованием продуктов разрушения ароматического кольца – пероксидов мономерной структуры. И лишь в условиях катализа ацетатом марганца при температуре 0-5°C ацетоксикрезолы окисляется до ацетоксибензиловых спиртов в виде соответствующих ацетоксибензилацетатов с выходом от 48 до 59% в зависимости от строения крезола. В реакционной массе также идентифицированы следы ацетоксибензилидендиацетата; ароматическая кислота в оксидате не обнаружена (рис.3). Среди продуктов неароматического характера идентифицированы 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 реакции не обнаружена. Выход ацетоксибензилидендиацетата в этих условиях колеблется от 61 до 67% (табл. 9).

Таблица 9. Окисление крезолов озоном в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора (условия. см. рис. 3).

Соединения	Состав реакционной смеси после окисления, моль/л			
	Пероксид	Бензилацетат	Бензилбромид	Бензилидендиацетат
2-крезилацетат	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,28
3-крезилацетат	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	0,32
4-крезилацетат	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	0,33

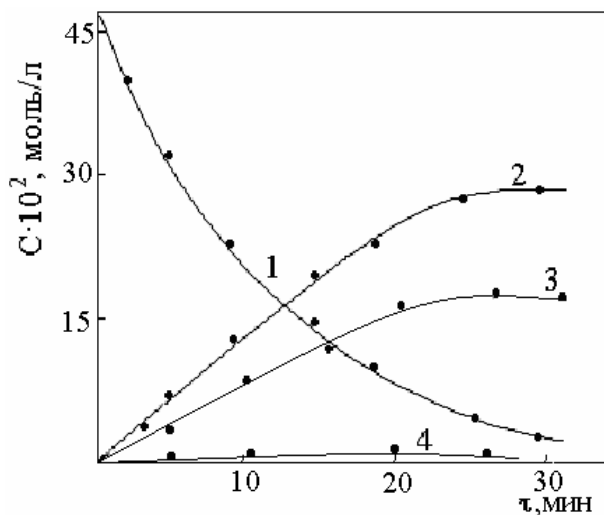


Рис. 3. Кинетические кривые расходование 4-крезилацетата (1) и накопление 4-ацетоксибензилацетата (2), пероксидов (3) 4-ацетоксибензилидендиацетата (4) при 5°C;  $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,46$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{MnSO}_4]_0 = 0,1$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,2$  моль/л.

Таким образом, показана возможность торможения процесса озонирования метилбензолов на стадии образования промежуточных продуктов окисления – соответствующих ароматических спиртов и альдегидов. Предложены новые представления относительно жидкофазной реакции метилбензолов, имеющих в ароматическом кольце, как электроноацепторные, так и электронодонорные заместители, с озоном в присутствии стоп-реагента. На их основе сформулированы принципы регулирования селективностью и глубиной окисления методом целенаправленного подбора условий реакции, катализаторов и других функциональных добавок.

### Литература

1. Галстян Г.А., Галстян Т.М., Микуленко Л.И. // Кинетика и катализ, 1994, т.35, №2, с. 255-260.