

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛБЕНЗОЛОВ В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Галстян А.Г., Андреев П.Ю., Лысак В.В.

*Рубежанский филиал Восточнoукраинского национального университета*

*им. Владимира Даля, г. Рубежное*

Изучена кинетика каталитического окисления метилбензолов озоном, рассмотрены основные стадии каталитического цикла. Показано, что введение в систему катализаторов, солей металлов переменной степени окисления, позволяет практически полностью предотвратить озонолиз ароматического кольца и направить процесс в сторону окисления по метильной группе с образованием соответствующих ароматических карбоновых кислот. Предложен механизм катализа, объясняющий полученные экспериментальные факты.

При озонировании толуола в уксусной кислоте преобладает озонолиз ароматического кольца [1,2], выход ароматических продуктов окисления – 16 %. Введение в молекулу толуола электроноакцепторной нитрогруппы повышает устойчивость ароматического кольца к электрофильной атаке озоном, однако, по-прежнему основным направлением процесса остается реакция деструктивного окисления, выход ароматических продуктов не превышает 24% [2]. Селективное окисление метилбензолов озоном без разрушения ароматического кольца возможно в присутствии катализаторов, солей металлов переменной степени окисления [3]. В данной работе проведено исследование кинетики и механизма реакции окисления изомерных нитротолуолов озоном в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии катализаторов.

Из таблицы 1 видно, что в условиях каталитического окисления в значительной степени предотвращается озонолиз ароматического кольца нитротолуолов, основным направлением становится селективное окисление по метильной группе. Селективность окисления в первом приближении зависит от величины окислительно-восстановительного потенциала пары  $M^{n+1}/M^{n+}$  и является максимальной в условиях катализа ацетатом кобальта. Независимо от природы металла основными продуктами окисления по метильной группе являются соответствующие нитробензойные кислоты. Например, при окислении 4-нитротолуола выход 4-нитробензойной кислоты достигает в присутствии  $Co(OAc)_2$  – 95,6%;  $Mn(OAc)_2$  – 36,4%;  $Pd(OAc)_2$  – 31,2%;  $Cr(OAc)_3$  – 27,9%.

Таблица 1. Окисление нитротолуолов озоном в присутствии ацетата кобальта.

$T=100^{\circ}\text{C}$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,5$ ;  $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0,15$  моль/л;

| Соединение    | Выход продуктов окисления, % |                        |
|---------------|------------------------------|------------------------|
|               | озониды                      | нитробензойные кислоты |
| 2-нитротолуол | 20,1                         | 75,2                   |
| 3-нитротолуол | 3,2                          | 94,3                   |
| 4-нитротолуол | 1,2                          | 95,6                   |

На рисунке 1 представлены кинетические данные, полученные при окислении 3-нитротолуола в присутствии диацетата кобальта при  $100^{\circ}\text{C}$ , основным продуктом реакции является 3-нитробензойная кислота (2), в качестве промежуточных продуктов обнаружены 3-нитробензиловый спирт (4) и 3-нитробензальдегид (3). Аналогичные данные получены при окислении 4-нитротолуола. В случае 2-нитротолуола отмечена низкая селективность окисления по метильной группе (табл. 1), что, по-видимому, объясняется стерическим эффектом заместителя.

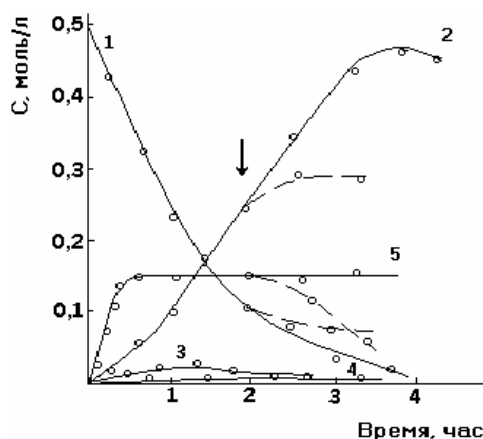


Рис.1 Кинетика окисления 3-нитротолуола озоном в уксусной кислоте в присутствии ацетата кобальта при  $100^{\circ}\text{C}$ .

$[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ .  $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,5$ ;  $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0,15$  моль/л;  $\omega = 0,37\text{c}^{-1}$ .

1 - 3-нитротолуол; 2 – 3-нитробензойная кислота; 3 – 3-нитробензальдегид; 4 – 3-нитробензиловый спирт; 5 – триацетат кобальта

В присутствии озона в системе в первые 30-40 минут устанавливается равновесие, в соответствии с которым кобальт на всем протяжении реакции находится преимущественно в окисленной форме (рис. 1). Достижение максимальной скорости образования нитробензойной кислоты по времени совпадает с достижением равновесия в системе. Если же нитротолуол вводится в систему, предварительно проозонированную до полного превращения кобальта в трехвалентное состояние, образование нитробензойной

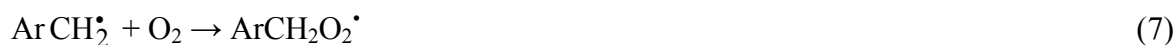
кислоты начинается сразу с максимальной скоростью. Характерным для каталитической реакции окисления является и тот факт, что реакция быстро останавливается при прекращении подачи озона в зону окисления, при этом окраска раствора переходит из зеленой в розовую, что свидетельствует о быстром восстановлении Co(III) в Co(II) (рис. 1). На получение 1 моль нитробензойной кислоты расходуется озона 87% ÷ 130% от теоретически необходимого количества окислителя (табл. 2). В случае окисления толуола расход озона не превышает 33% [4]. Это дает основание полагать, что при озонировании метилбензолов, имеющих в кольце электроноакцепторные заместители, окисление осуществляется преимущественно молекулой озона, в то время как при озонировании толуола – молекулярным кислородом, а озон, в основном, участвует в инициировании процесса окисления [4].

Таблица 2. Расход озона при окислении нитротолуолов озоновоздушной смесью (условия см. табл.2).

| Соединение    | Количество поглощенного озона на моль нитротолуола |                     |
|---------------|--|---------------------|
|               | моль·10 <sup>2</sup>                               | % от теоретического |
| 2-нитротолуол | 4,88   | 130,2               |
| 3-нитротолуол | 3,33   | 89,3                |
| 4-нитротолуол | 3,27   | 87,1                |

Для изученных реакций начальная скорость окисления нитротолуолов зависит в первой степени от концентрации субстрата, диацетата кобальта, озона и практически не зависит от концентрации молекулярного кислорода (рис.2).

Исходя из полученных экспериментальных данных и имеющихся в литературе сведений о катализе реакции окисления алкилароматических соединений [5-7], рассмотрена следующая схема окисления нитротолуолов:



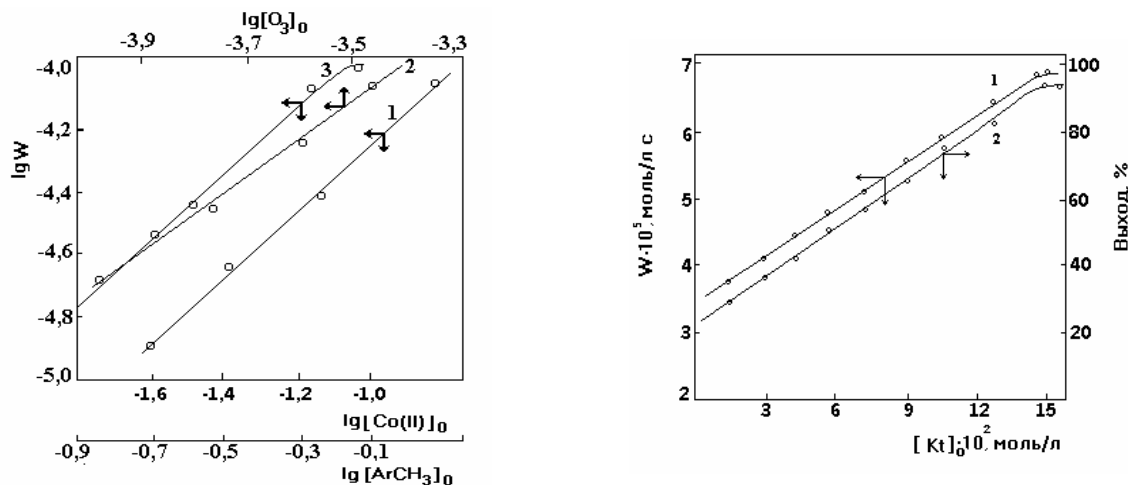
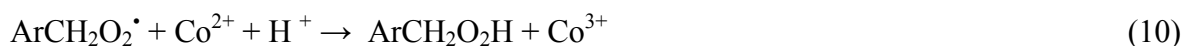
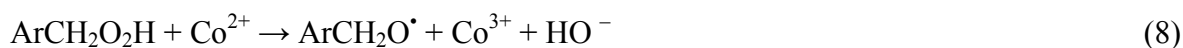


Рис. 2. Зависимость скорости окисления 2-нитротолуола от концентрации ацетата кобальта (1), озона (2), 2-нитротолуола (3) при 100°C.

$$[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0,15; [\text{ArCH}_3]_0 = 0,5; [\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Рис. 3 Зависимость скорости окисления 4-нитротолуола и выхода 4-нитробензойной кислоты от концентрации ацетата кобальта (1) и ацетата марганца (2) при 100°C.

$$[\text{ArCH}_3]_0 = 0,5; [\text{Me}(\text{OAc})_2]_0 = 0,15; [\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \omega = 0,37\text{с}^{-1}$$

В условиях некаталитического окисления нитротолуолы, в основном, расходятся по реакциям (1 ÷ 3, 7, 11). В присутствии ацетата кобальта определяющую роль начинает играть двухстадийное окисление озоном, согласно которому озон преимущественно реагирует с восстановленной формой металла (р.4), а окисленная форма металла восстанавливается в реакции с субстратом (р.6). Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что селективное окисление нитротолуолов по метильной группе зависит от соотношения скоростей реакций (3), (4) и (6). Данные таблицы 3 показывают, что константа скорости окисления нитротолуолов (р.3) во много раз превышает константу скорости их окисления  $\text{Co}(\text{III})$  (р.6). Отсюда следует, что в присутствии диацетата кобальта, который в реакции с озоном быстро переходит в окисленную форму (табл.3, р.4), окисление изомерных нитротолуолов без разрушения ароматической системы возможно лишь при соизмеримых концентрациях соли металла и субстрата, что и наблюдается на практике (рис.3).

При окислении озоновоздушной смесью концентрация молекулярного кислорода в газовой смеси на порядок выше концентрации озона, поэтому образующийся в системе

бензильный радикал реагирует преимущественно с молекулой кислорода (р.7). Для нитротолуолов, содержащих в ароматическом кольце электроноакцепторный заместитель, понижающий реакционную способность метилбензола в двадцать раз [2], вклад реакции (9) пренебрежительно мал (для толуола  $W_9 \approx 5 \cdot 10^{-9}$ ;  $W_{10} \approx 4 \cdot 10^{-6}$ ;  $W_{11} \approx 10^{-4}$  моль/л·с [10]) и, поэтому, пероксидные радикалы, образующиеся в системе, рекомбинируют по реакции (11).

Таблица 3. Кинетические параметры реакций каталитического цикла при окислении нитротолуолов озоном при 100°C.  $[Co(OAc)_3]_0 = 0,15$ ;  $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $[ArCH_3]_0 = 0,5$  моль/л.

| Номер реакции | Реакция                          | $k_{эф}$ , л/моль·с | Скорость реакции, моль/л·с |
|---------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------|
| 3             | $O_3 + 2\text{-нитротолуол}$     | 0,38                | $0,7 \cdot 10^{-4}$        |
|               | + 3-нитротолуол                  | 0,45                | $0,9 \cdot 10^{-4}$        |
|               | + 4-нитротолуол                  | 0,46                | $0,9 \cdot 10^{-4}$        |
| 4             | $Co^{2+} + O_3$                  | $9,3 \cdot 10^2$    | $5,8 \cdot 10^{-2}$        |
| 6             | $Co^{3+} + 2\text{-нитротолуол}$ | 0,0041              | $3,0 \cdot 10^{-4}$        |
|               | + 3-нитротолуол                  | 0,0108              | $7,9 \cdot 10^{-4}$        |
|               | + 4-нитротолуол                  | 0,0130              | $9,5 \cdot 10^{-4}$        |

Возможность осуществления селективного окисления при соизмеримых концентрациях катализатора и субстрата, соотношение скоростей  $W_9:W_{10}:W_{11}=10^{-5}:10^{-2}:1$ , первый порядок по реагентам, а также определяющая роль озона в реакции свидетельствуют о протекании процесса по ионно-радикальному нецепному механизму, в соответствии с которым пероксидный радикал рекомбинирует с образованием продуктов окисления с сохраненной ароматической структурой (р.11).

Высказанное нами предположение о регенерации  $Co^{3+}$ , в основном, по реакции  $Co^{2+}$  с озоном (р. 4) вполне согласуется с кинетическими расчетными данными. В условиях опытов при  $k_4 \approx 9,3 \cdot 10^2$  л/моль·с;  $[Co(OAc)_2]_0=0,15$  и  $[O_3]_0=4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $W_4 \approx 5,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л·с, а  $W_{10} \approx 3 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с ( $[ArCH_2O_2] \approx 10^{-6}$  моль/л;  $k_{10} = 20$  л/моль·с; [8]). Логично, что при таком соотношении величин  $W_4 / W_{10} \approx 10^4$ , прекращение подачи озона в систему вызывает остановку процесса.

Все это дает основание полагать, что в присутствии диацетата кобальта реакция озона с нитротолуолами протекает по схеме: (4)-(6)-(7)-(11).

Необходимо отметить, что ацетат марганца, имея при 30°C такую же каталитическую активность, как и ацетат кобальта, с повышением температуры постепенно ее утрачивает:

при температуре 100°C выход 4-нитробензойной кислоты снижается до 36% (рис.4), что почти в три раза ниже, чем в условиях катализа ацетатом кобальта и всего на 12% больше, чем в случае некаталитического окисления.

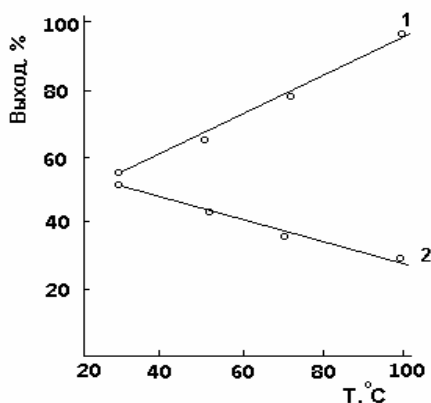


Рис. 4. Зависимость выхода 4-нитробензойной кислоты от температуры в присутствии ацетата Co (1) и Mn (2).  $[ArCH_3]_0 = 0,5$ ;  $[Me(OAc)_2]_0 = 0,15$ ;  $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Для объяснения этих особенностей реакции была изучена кинетика окисления 3,4-динитротолуола в присутствии  $Mn(OAc)_2$  при различных температурах. Из рисунка 5 видно, что начальные скорости расходования 3,4-динитротолуола и накопления 3,4-динитробензойной кислоты с повышением температуры увеличиваются, а затем после 1 – 3 часов окисления (в зависимости от температуры) наблюдается тенденция к их снижению.

Эти особенности характерны и для равновесной концентрации  $Mn^{4+}$  в жидкой фазе (рис. 6). При 30 °C  $Mn^{2+}$  в течение 10 минут переходит в  $Mn^{4+}$ , равновесная концентрация которого поддерживается постоянной на протяжении всего опыта на уровне 0,13 моль·л<sup>-1</sup>. С повышением температуры скорость окисления  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{4+}$  увеличивается, но достигнутая при этом равновесная концентрация  $Mn^{4+}$ , в отличие от предыдущего опыта, по мере окисления 3,4-динитротолуола снижается. Чем выше температура, тем выше скорость снижения равновесной концентрации  $Mn^{4+}$ .

По мере снижения равновесной концентрации  $Mn^{4+}$  в системе появляется осадок. Выделенный осадок представляет собой порошок темно-коричневого цвета, нерастворимый в воде, ледяной уксусной кислоте, ацетоне, плохо растворимый в серной и хорошо в соляной кислоте. Спектр поглощения раствора осадка, полученного при озонировании 3,4-динитротолуола отвечает  $Mn^{4+}$  в виде  $MnO_2$

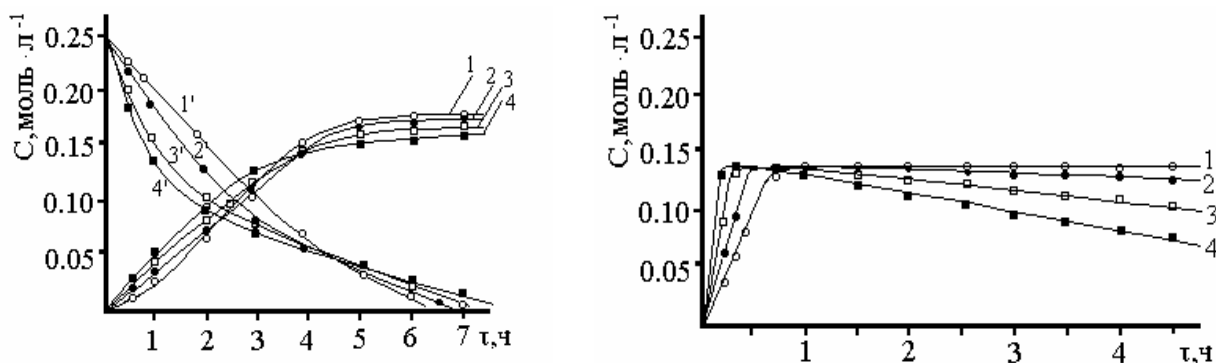


Рис. 5 Окисление 3,4-динитротолуола при 303 К (1,1'); 323 К (2,2'); 343 К (3,3'); 373 К (4,4').  $W_{O_2} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $[\text{ArH}]_0 = 0,250$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 6,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,140 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

1, 2, 3, 4 – накопление 3,4-динитробензойной кислоты;

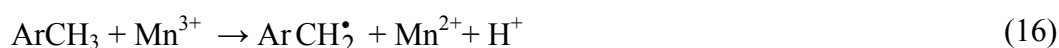
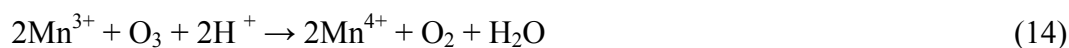
1', 2', 3', 4' – расходование 3,4-динитротолуола;

Рис. 6 Влияние температуры на содержание ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в растворе при окислении 3,4-динитротолуола озоном.  $T = 303$  (1); 323 (2); 343 (3); 373 К (4).

$W_{O_2} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $[\text{ArH}]_0 = 0,250$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 6,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,140 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Таким образом, рассмотренные факты свидетельствуют о том, что снижение селективности окисления динитротолуолов с повышением температуры в присутствии ацетата марганца (II), объясняется понижением равновесной концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в растворе в результате образования нерастворимой в условиях опытов двуокиси марганца.

В соответствии с полученными экспериментальным и литературным [11,12,13] данным, можно предположить, что в условиях катализа реакции озона с нитротолуолами в присутствии ацетата марганца (II) образование  $\text{MnO}_2$  протекает по схеме



Отсутствие осадка  $MnO_2$  в растворе при низких температурах, по-видимому, связано с невысокой скоростью реакций (15) и (16), а в начальный момент реакции – малым содержанием воды в системе, которая затем накапливается по реакциям (12) и (14).

Как и в условиях катализа ацетатом кобальта, лимитирующей стадией процесса окисления динитротолуолов в присутствии ацетата марганца (II) является реакция ароматического субстрата с окисленной формой металла ( $M^+$ ) (р. 15 и 16), а селективность окисления по метильной группе может быть рассчитана по формуле:

$$S = \frac{k_3 \cdot [O_3]_0 \cdot a + k_{(15+16)} \cdot [M^+]}{k_3 \cdot [O_3]_0 + k_{(15+16)} \cdot [M^+]} \cdot 100\% \quad (19)$$

где  $a$  – селективность окисления озоном по метильной группе в отсутствие катализатора;

$k_3$  – константа скорости реакции взаимодействия озона с 3,4-динитротолуолом, протекающей нецепным путем (табл. 3);

$k_{(15+16)}$  – константа скорости реакций (15+16) (табл. 4).

При расчете селективности по формуле (19) с использованием концентраций  $[M^+]$ , без учета их снижения в ходе эксперимента, получены данные, не отвечающие экспериментальным. При подстановке в уравнение (19) значений  $[M^+]$ , отвечающих средней концентрации  $M^+$  на протяжении опыта, получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по селективности окисления (табл.5).

Таблица 4 Кинетические параметры реакции 3,4-динитротолуола с  $Mn^{4+}$

$[ArH]_0=0,250$ ;  $[Mn^{4+}]=0,130$ ;  $[O_3]_0=6,8 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $W_{O_2}=8,3 \cdot 10^{-3}$  л·с<sup>-1</sup>

| $t, ^\circ C$ | $K,$<br>л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | $E,$<br>кДж·моль <sup>-1</sup> | Скорость*,<br>моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | Выход 3,4-динитро-<br>бензойной кислоты, % |
|---------------|---|--------------------------------|---|--|
| 30            | $(8,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$                 | $53,7 \pm 6,1$                 | $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$                       | 77,2                                       |
| 50            | $(5,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$                 |                                | $(9,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$                       | 73,0                                       |
| 70            | $(8,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$                 |                                | $(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$                       | 69,4                                       |
| 100           | $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$                 |                                | $(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$                       | 63,8                                       |

\* - начальная скорость реакций (15+16)



Таблица 5 Селективность окисления 3,4-динитротолуолов в присутствии ацетата марганца (II), рассчитанная по формуле (19) и найденная опытным путем.  $[ArH]_0=0,250$ ;  $[Mn(OAc)_2]_0=0,140$ ;  $[O_3]_0=6,8 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $W_{O_2}=8,3 \cdot 10^{-3}$  л·с<sup>-1</sup>

| t, °C | Селективность окисления по метильной группе, % |                           |                   |
|-------|--|---------------------------|-------------------|
|       | Расчетная                                      |                           | Экспериментальная |
|       | Без учета снижения $[M^+]$                     | С учетом снижения $[M^+]$ |                   |
| 30    | 68,0   | 68,0                      | 77,2              |
| 100   | 75,8   | 63,6                      | 63,8              |

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галстян Г.А., Галстян Т.М., Соколова С.М. // Кинетика и катализ, 1992, Т. 33, № 4, С. 779 – 787.
2. Галстян А.Г., Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф. // Нефтехимия, 1998, Т.38, №2, С. 147–150.
3. Якоби В.А., Пономарев Б.А., Галстян Г.А. и др. // Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука, 1974, С. 303-399.
4. Плужник И. М., Галстян Г.А. // Нефтехимия, 1999, Т.39, №2, С.120 – 123.
5. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. // Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, 322 с.
6. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds // N-Y, L . Academic Press. 1982, V. 12, 497p.
7. Pryor W.A., Norio O., Church D.F. // J.Am.Chem.Soc., 1982, V.104, №21, P.5813-5814.
8. Захаров И.В., Галетий Ю.В. // Нефтехимия, 1978, Т.18, № 4, С.615 - 621
9. Переплетчиков М.Л., Тарунина В.Н., Тарунин Б.И., Александров Ю.А. // Ж. Общ. Химии, 1985, 55, №3, С. 487 – 492.
10. Гринберг А.А., Машуков Е.А., Попов Н.Н., Вяткин В.Е. // Кинетика и катализ, 1971, 12, №2, С.489 – 492.
11. Marey Johannes, Matthes Franz. // Chem. Techn., 1967, 19, №7, С. 430 – 435.