

УДК 541.127: 542.943

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З 4-АМІНОТОЛУЕНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Керемет М.А., Галстян А.Г.

THE STUDY OF CATALYTIC REACTION OF OZONE WITH 4-AMINOTOLUENE IN THE LIQUID PHASE

Keremet M.A., Galstyan A.G.

Досліджено рідиннофазне окиснення 4-амінотолуену озонотолуєнною сумішшю в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти і манган(II) ацетату. Показано, що в умовах каталізу вдається підвищити селективність окиснення за відповідним спиртом до 65,5%. Розглянуто вплив температури та концентрації каталізатора на селективність і глибину окиснення 4-амінотолуену за метильною групою. Визначено оптимальні умови процесу, в яких проходить екологічно чистий синтез 4-амінобензилового спирту. Запропоновано схему окиснювально-відновного каталізу, яка пояснює отримані експериментальні дані.

Ключові слова: окиснення, озон, 4-амінотолуєн, 4-ацетиламінотолуєн, сульфатна кислота, манган(II) ацетат, 4-ацетиламінобензилацетат, каталізатор, селективність.

Постанова проблеми. Раніше [1,2] було показано, що окиснення 4-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти за рахунок попереднього N-аціювання субстрату перебігає, в основному, з утворенням продуктів деструкції ароматичного кільця – аліфатичних пероксидів. Серед продуктів окиснення за метильною групою ідентифіковано відповідні ароматичні спирт і альдегід, сумарний вихід яких не перевищує 28 %.

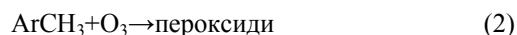
З погляду на роботи [3,4], ефективним важелем селективних озонолітичних перетворень метилбензенів є введення в систему солей перехідних металів, які швидко реагують з озоном, утворюючи активні радикали або іони, які здатні залучати субстрат до переважного окиснення метильної групи. Тому ми вважаємо, що в присутності таких каталізаторів вдається значно підвищити селективність окиснення 4-амінотолуену за метильною групою та зупинити реакцію на стадії утворення ароматичного спирту.

Мета. В даній роботі проведено дослідження каталітичної реакції окиснення 4-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді в присутності

манган(II) ацетату і сульфатної кислоти з метою одержання 4-амінобензилового спирту з максимальним виходом.

Матеріали та результати дослідження. Каталітичну реакцію озону з 4-амінотолуєном в оцтовому ангідриді досліджували за методикою, описаною у [5]. Концентрацію 4-ацетиламінотолуєну і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3м і діаметром 4мм, заповненою носієм „Інертон AW-DMCS”, обробленим 10% розчином NaOH та нанесеною нерухомою фазою “Апіезон L” у кількості 10% від маси носія за наступних умов: температура термостату за програмою – 100-240 °C за 15 хв; швидкість газу носія (азот) – 1.8; водню – 1.8; повітря – 18 л/год. Концентрацію окисненої форми мангану та продуктів пероксидного характеру визначали йодометричним методом. Ефективні константи швидкості реакції озону з Mn^{2+} і 4-ацетиламінотолуєном визначали спектрофотометричним методом за методикою, викладеною у [6], а 4-ацетиламінотолуєну з Mn^{3+} розраховували для випадку односторонніх реакцій другого порядку.

У відсутності каталізатора озон переважно реагує з 4-ацетиламінотолуєном за ароматичним кільцем (2), селективність окиснення за метильною групою (1) не перевищує 28 % :



При каталізі манган(II) ацетатом реакції окиснення 4-ацетиламінотолуєну в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти основними продуктами є відповідні ароматичний спирт і альдегід у вигляді відповідних ди- та триацетатів (рис.). Важливою особливістю каталізу у цьому випадку є створення умов, за якими

переважно утворюється ароматичний спирт (65,5%), а вміст 4-ацетиламінобензилідендіацетату в реакційній суміші не перевищує 20 % (рис.). Сумарна селективність окиснення за бічним ланцюгом складає 85,5 %. При вичерпному окисненні субстрату в розчині починає накопичуватись 4-ацетиламінобензойна кислота (рис., кр.4). Як видно з рис. продукти реакції утворюються послідовно. Спирт починає утворюватись відразу з максимальною швидкістю (крива 2), а на кривій 3 протягом 20 хв спостерігається індукційний період, і лише після встановлення певної концентрації спирту (крива 2) альдегід починає утворюватись у системі з максимальною швидкістю. Максимум його накопичення (крива 3) співпадає з початком витривання ацильованого спирту.

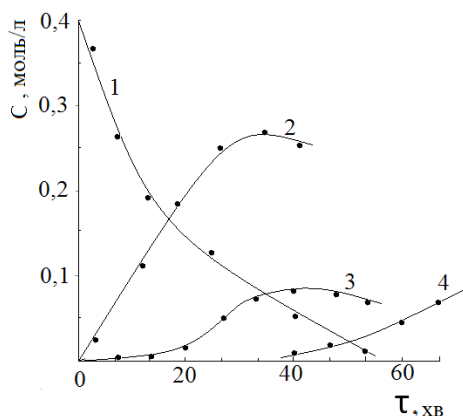
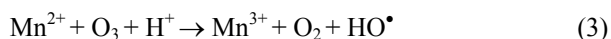


Рис. Кінетика окиснення 4-ацетиламінотолуєну в оцтовому ангідриді при 20 °С в присутності сульфатної кислоти та манган(II) ацетату: 1 – 4-ацетиламінотолуєн; 2 – 4-ацетиламінобензилацетат; 3 – 4-ацетиламінобензилідендіацетат; 4 – 4-ацетиламінобензойна кислота; [ArCH₃]₀ = 0,4; [Mn(OAc)₂]₀ = 0,08; [H₂SO₄]₀ = 1,0; [O₃]₀ = 4,0·10⁻⁴ моль·л⁻¹; V_p = 0,01 л

Селективне окиснення субстрату озonom в умовах каталізу стає можливим за рахунок перебігу швидкої реакції (3) (табл. 1):



Таблиця 1

Константи швидкостей реакцій каталітичного циклу окиснення 4-амінотолуєну озonom в присутності сульфатної кислоти і манган(II) ацетату

[ArCH₃]₀ = 0,4; [O₃]₀ = 4,0·10⁻⁴; [Mn(OAc)₂]₀ = 0,08; [H₂SO₄]₀ = 1,0 моль·л⁻¹; T = 20 °C; ω = 0,18 с⁻¹

Реакція	k _{эф.} , л·(моль·с) ⁻¹	r·10 ⁻⁴ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	E, кДж·моль ⁻¹
O ₃ + ArCH ₃ →	0,85	1,4	16,9±2,0
O ₃ + ArCH ₂ OAc →	0,48	1,2	18,7±2,0
O ₃ + ArCH(OAc) ₂ →	0,36	0,9	20,9±2,0
Mn(II) + O ₃ →	38,22	12,2	24,1±2,4
Mn(III) + ArCH ₃ →	0,048	15,4	22,1±2,2
Mn(III) + ArCH ₂ OAc →	0,031	9,9	31,6±3,1
Mn(III) + ArCH(OAc) ₂ →	0,014	4,5	33,5±3,5

Селективність окиснення за метильною групою залежить від співвідношення швидкостей реакцій (2) та (3). Як видно з табл. 1, константа швидкості реакції озonoлізу на порядок вища, ніж константа швидкості окиснення субстрату Mn³⁺. Тому селективне окиснення за метильною групою можливе лише за підвищених концентрацій Mn³⁺, що і спостерігається на практиці (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив концентрації манган(II) ацетату на селективність окиснення 4-ААТ за метильною групою
[ArCH₃]₀ = 0,4; [O₃]₀ = 4,0·10⁻⁴; [H₂SO₄]₀ = 1,0 моль·л⁻¹;
T = 20 °C; V_p = 8,3·10⁻³ л·с⁻¹

[Mn(OAc) ₂] моль·л ⁻¹	Вихід продуктів реакції, %		Селективність окиснення за метильною групою, %
	спирт	альдегід	
0,02	44,5	7,9	52,4
0,04	52,8	12,2	65,0
0,06	57,0	16,9	76,9
0,08	65,5	20,0	85,5
0,12	64,7	20,5	85,2

Результати кінетичних досліджень (табл. 1) пояснюють причини зупинки окиснення 4-ацетиламінотолуєну на стадії утворення відповідного бензилацетату або бензилідендіацетату, оскільки швидкість окиснення субстратів окисненою формою металу і озonom сповільнюється в ряду: субстрат > спирт > альдегід.

Швидкість і селективність окиснення 4-ацетиламінотолуєну озonom в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти і манган(II) ацетату залежить від температури. З її зростом сумарна швидкість окиснення збільшується, а селективність окиснення за цільовими продуктами знижується (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив температури на швидкість і селективність окиснення 4-ацетиламінотолуєну за метильною групою

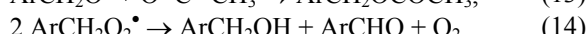
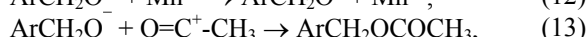
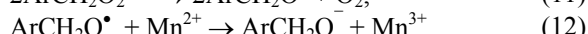
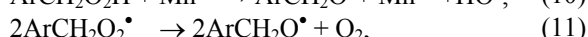
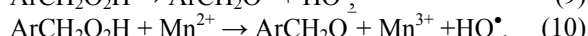
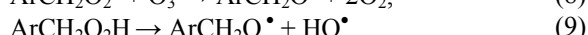
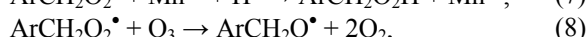
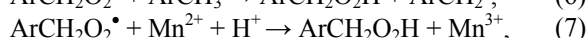
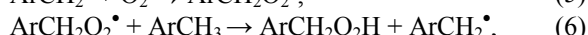
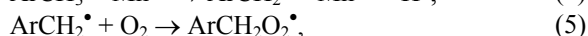
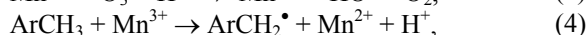
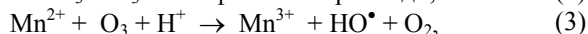
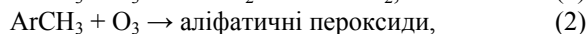
[ArCH₃]₀ = 0,4; [O₃]₀ = 4,0·10⁻⁴; [Mn(OAc)₂]₀ = 0,08; [H₂SO₄]₀ = 1,0 моль·л⁻¹; ω = 0,18 с⁻¹

T, °C	Відповідні продукти реакції, %			Селективність окиснення за метильною групою, %
	спирт	альдегід	кислота	
10	65,0	18,8	-	83,8
20	65,5	20,0	-	85,5
30	57,5	17,5	12,0	87,0
40	52,4	12,6	26,8	91,8

На перший погляд, знайдена залежність суперечить експериментальним даним, відповідно до яких при загальній тенденції до зростання швидкості селективного окиснення субстрату (3) зростає швидше, ніж швидкість озonoлізу (2) (E₃=22,1; E₂=16,9 кДж·моль⁻¹, табл. 1). Проте, дослідження реакції озону з продуктами реакції показали, що отримані закономірності дійсно мають

місце, оскільки швидкості реакцій озону з проміжними продуктами з підвищенням температури зростає швидше, ніж швидкість реакції (3) (табл. 3). Зниження селективності за спиртом та альдегідом супроводжується появою 4-ацетиламінобензойної кислоти (табл. 3).

На основі проведених досліджень та існуючих літературних даних [5-8] запропоновано наступну схему каталізу:



При температурі 20 °С в умовах некаталітичного озонування 4-ацетиламінотолуену основним напрямом реакції є озоноліз ароматичного кільця (2) і лише 28% субстрату окиснюється за метильною групою. В цьому випадку механізм процесу, очевидно, спрощується до відомої схеми неланцюгового окиснення (1–2–5–14), тому що в умовах, коли $k_1 = 0,85 \cdot 0,28 = 0,238$; $k_6 = 0,25$ [9]; $k_{14} = 10^7$ л / (моль·с) [9] при 20 °С $r_1 = 0,238 \cdot 0,4 \cdot 10^{-4} = 3,8 \cdot 10^{-5}$; $r_6 = 0,25 \cdot 2 \cdot 10^{-6} \cdot 0,4 = 2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), довжина ланцюгу $v = r_6 : r_1 = 3,8 \cdot 10^{-5} : 2,0 \cdot 10^{-6} = 0,19$ ($[\text{ArCH}_2\text{O}_2\cdot]$ знаходили за умов стаціонарності концентрацій методом Боденштейна-Семенова, $[\text{ArCH}_2\text{O}_2\cdot] = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л), а роль озону обмежується його участю в реакціях (1) та (2)).

В умовах каталізу манган(II) ацетатом озон, в основному, витрачається за реакцією (4) з утворенням активної форми каталізатора Mn^{3+} (при $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,08$; $[\text{O}_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, $k_{1-2} = 0,85$ (табл. 1); $k_4 = 38,22$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (табл. 1); $r_4 = 1,22 \cdot 10^{-3}$; $r_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, тобто $r_4 : r_{1-2} \sim 9:1$), яка ініціює окиснення субстрату за метильною групою з утворенням бензильних радикалів за реакцією (4) ($r_{4,1} = 15,4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, табл. 1). Пероксидні радикали, які утворюються за реакцією (5), далі можуть витрачатися за реакціями продовження ланцюгу (6-8), або рекомбінувати за реакціями (11) та (14). Згідно літературних даних і оціночних розрахунків пероксидний радикал, швидше за все, буде витрачатись в реакції з озonom (8) (для циклогексана $k_8 = 4,8 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [10]) з утворенням алкоксильного радикала. Реакції (6, 7) в

умовах дослідів в значній мірі не реалізуються, при $[\text{ArCH}_2\text{O}_2\cdot] = 2 \cdot 10^{-6}$; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,08$; $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$; $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$ моль·л⁻¹; $k_6 \approx 0,2$ [9]; $k_7 \approx 11,5$ [9]; $k_{14} \approx 10^7$ [9]; $k_8 \approx 4,8 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [10] і температурі 20 °С, $r_6 \approx 1,6 \cdot 10^{-7}$; $r_7 \approx 1,9 \cdot 10^{-6}$; $r_{14} \approx 4,0 \cdot 10^{-5}$; $r_8 \approx 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹).

Оскільки алкоксильні радикали – сильні окиснювачі [11], то в об'ємі рідкої фази природно чекати, за аналогією з пероксидними радикалами, їх взаємодію з відновленою формою мангану з утворенням аніону (12), який далі реагує з ацилій-катионом (13) з утворенням 4-ацетиламінобензил-ацетату – достатньо стійкої до дії озону сполуки (табл. 1). Незначне утворення ароматичного альдегіду, ймовірно, пояснюється достатньо низькою активністю по відношенню до нього окисненої форми металу.

Висновки. Таким чином, показана можливість селективного окиснення 4-амінотолуену озonom до відповідного ароматичного спирту.

З'ясовано, що присутність в системі манган(II) ацетату в значній мірі запобігає руйнуванню ароматичного кільця, і основним напрямом стає окиснення за метильною групою.

Встановлено, що залучення до селективного окиснення субстрату відбувається переважно за його реакцією з окисненою формою мангану. Розглянуто схему каталізу манган(II) ацетатом, яка пояснює природу селективного окиснення 4-амінотолуену за метильною групою

Література

1. Галстян А. Г. Дослідження озонлізу 4-амінотолуену в оцтовому ангідриді / А. Г. Галстян, І. А. Зьома // Вісник СХУ ім. В. Даля. - 2011. - № 10, ч. 2. - С. 14 - 19.
2. Галстян А. Г. Кінетика та продукти рідкофазного окиснення 4-амінотолуену озonom у присутності стоп-реагенту / А. Г. Галстян, І. А. Зьома, А. С. Головченко // Укр. хім. журн. - 2011. - Т. 77, № 12. - С. 111 - 116.
3. Якоби В. А. Озонирование ароматических соединений / Якоби В. А. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. - 1978. - № 103. - С. 66 - 92.
4. Белецкая И. П. Окисление алкилароматических углеводородов солями переходных металлов / И. П. Белецкая, Д. И. Махоньков // Успехи химии. - 1981. - Т. 50, № 6. - С. 1007 - 1045.
5. Галстян Г. А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озonom / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, А. Г. Галстян. - Луганск : ВНУ им. В. Даля, 2009. - 415 с.
6. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями. / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. - М. : Наука, 1974. - 322 с.
7. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. - М. : Наука, 1965. - 375 с.
8. Денисов Е. Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков. - Минск : Наука и техника, 1975. - 334с.
9. Захаров И. В. Механизм и параметры окисления алкилароматических углеводородов в присутствии

ионов кобальта и брома / И. В. Захаров, Ю. В. Галетий // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 4. – С. 615 – 621.

10. Комиссаров В. Д. Механизм окисления озоном насыщенных органических соединений : авто-реферат дис. докт. хим. наук : 02.00.04 / В. Д. Комиссаров. – Уфа, 1989. – С. 14.
11. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций / Е. Т. Денисов. – М. : Наука, 1971. – 711с.

Reference

1. Galstyan A. G. Doslidzhennya ozonolizu 4-aminotoluolu v otstovomu ангидриди / A. G. Galstyan, I. A. Zoma // Visnik SNU im. V. Dalya. – 2011. – # 10, ch. 2. – S. 14 - 19.
2. Galstyan A. G. Kinetika ta produkti rldkofaznogo окиснення 4-аминотолуену озonom u prisutnosti stop-reagentu / A. G. Galstyan, I. A. Zoma, A. S. Golovchenko // Ukr. him. zhurn. – 2011. – Т. 77, # 12. – S. 111 - 116.
3. Yakobi V. A. Ozonirovanie aromaticeskikh soedineniy / V. A. Yakobi // Trudy MHTI im. D.I. Mendeleeva. – 1978, #103. – S. 66 - 92.
4. Beletskaya I. P. Okislenie alkilaromaticeskikh uglevodorodov solyami perehodnykh metallov / I. P. Beletskaya, D. I. Mahonkov // Uspehi himii. – 1981. – Т. 50, #6. – S. 1007 – 1045.
5. Galstyan G. A. Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticeskikh soedineniy ozonom / G. A. Galstyan, N. F. Tyupalo, A. G. Galstyan. – Lugansk : VNU im. V. Dalya, 2009. – 415 s.
6. Razumovskiy S. D. Ozon i ego reaktsii s organicheskimi soedineniyami. / S. D. Razumovskiy, G. E. Zaikov. – М. : Nauka, 1974. – 322 s.
7. Emanuel N. M. Tsepnyie reaktsii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze / N. M. Emanuel, E. T. Denisov, Z. K. Mayzus. – М. : Nauka, 1965. – 375 s.
8. Denisov E. T. Mehanizm zhidkofaznogo okisleniya kislordsoderzhaschih soedineniy / E. T. Denisov, N. I. Mitskevich, V. E. Agabekov. – Minsk: Nauka i tehnika, 1975. – 334 s.
9. Zaharov I. V. Mehanizm i parametryi okisleniya alkilaromaticeskikh uglevodorodov v prisutstvii ionov kobalta i broma / I. V. Zaharov, Yu. V. Galetiy // Neftehimiya. – 1978. – Т. 18, #4. – S. 615 – 621.
10. Komissarov V. D. Mehanizm okisleniya ozonom nasyischennykh organicheskikh soedineniy : avtoreferat dis. dokt. him. nauk : 02.00.04 / V. D. Komissarov. – Ufa : 1989. – S. 14.
11. Denisov E. T. Konstantyi skorosti gomoliticheskikh zhidkofaznykh reaktsiy / E. T. Denisov. – М. : Nauka, 1971. – 711s.

Керемет М. А., Галстян А. Г. Исследование каталитической реакции озона с 4-аминотолуолом в жидкой фазе

Исследовано жидкофазное окисление 4-аминотолуола озоновоздушной смесью в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты и ацетата марганца (II). Показано, что в условиях катализа удается повысить селективность окисления по соответствующему спирту до 65,5%. Рассмотрено влияние температуры и концентрации катализатора на селективность и глубину окисления 4-аминотолуола по метильной группой. Определены оптимальные условия процесса, в которых проходит экологически чистый синтез 4-аминобензилового спирта. Предложена схема окислительно-восстановительного катализа, которая объясняет полученные экспериментальные данные.

Ключевые слова: окисление, озон, 4-аминотолуол, 4-ацетиламинотолуол, серная кислота, ацетат марганца (II), 4-ацетиламинобензилацетат, катализатор, селективность.

Keremet M. A., Galstyan A. G. The study of catalytic reaction of ozone with 4-aminotoluene in the liquid phase

Studied of oxidation of 4-aminotoluene ozone in acetic anhydride in the liquid phase in the presence of sulfuric acid and manganese acetate (II). It is shown that under conditions of catalysis is possible to increase the selectivity of the oxidation of the corresponding alcohol to 65.5%. The effects of temperature and concentration catalyst on the selectivity and depth oxidation of 4-aminotoluene of the methyl group. The optimal process conditions in which runs an environmentally friendly synthesis of 4-aminobenzyl alcohol. A scheme of redox catalysis, which explains the experimental data.

Keywords: oxidation, ozone, 4-aminotoluene, 4-acetylaminotoluene, sulfuric acid, manganese acetate (II), 4-acetylaminobenzilacetat, catalyst, selectivity.

Галстян Андрій Генрійович – д.х.н., доцент, професор кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, gaalst@mail.ru

Керемет Михайло Анатолійович – сполучач кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Рецензент: **Кондратов С. О.** – д.х.н., професор

Стаття подана: 11.12.2014