



Керемет М. А.,
Галстян А. Г.

ДОСЛІДЖЕННЯ РІДИННОФАЗНОЇ РЕАКЦІЇ 4-АМІНОТОЛУЕНУ З ОЗОНОМ В ПРИСУТНОСТІ МАНГАНБРОМІДНОГО КАТАЛІЗАТОРА

Вивчено окиснення 4-амінотолуену озonom в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти і манганбромідного каталізатора. Показано, що в цих умовах після швидкого N-ацилювання оцтовим ангідридом субстрат реагує з озonom у вигляді 4-ацетиламінотолуену. Основним продуктом реакції є 4-ацетиламінобензилдендіацетат (84,5 %). Розглянуто вплив температури та концентрації каталізатора на селективність і глибину окиснення субстрату за метильною групою.

Ключові слова: окиснення, 4-ацетиламінотолуен, озон, оцтовий ангідрид, сульфатна кислота, селективність, калію бромід.

1. Вступ

Продукт неповного окиснення 4-амінотолуену — 4-амінобензальдегід є важливим продуктом органічного синтезу. Він використовується як напівпродукт в синтезі протитуберкульозних препаратів [1].

На практиці 4-амінобензальдегід синтезують із застосуванням окиснювально-відновних методів [2]. Проте, більшість з цих методів не мають майбутнього за причин забруднення довкілля, жорстких умов синтезу та низьких коефіцієнтів переробки вихідної сировини.

Цілком природно, що зазначені проблеми можуть бути вирішені лише в процесі пошуку більш досконалих перспективних методів синтезу окисненісних похідних метилбензенів. Практика наукових досліджень показує, що одним з найбільш перспективних методів їх одержання є окиснювальні процеси метилбензенів із залученням озону [3]. Проте, відомі озонолітичні методи окиснення метилбензенів у рідкій фазі, переважно, застосовуються лише для одержання бензойних кислот. Здобути за цих умов як цільові продукти ароматичні альдегіди, у тому числі і 4-амінобензальдегід, не можливо за їх високу реакційну здатність в реакціях з озonom. Відомо [4], що первинна атака амінотолуенів озonom відбувається за неподіленою парою електронів атому нітрогену NH₂-групи з подальшим утворенням смолоподібних продуктів не встановленої будови та незначних кількостей нітротолуенів та толухінонів. Окиснення метильної групи молекули субстрату при цьому не обговорюється.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Вперше наявні літературні дані про реакцію озону з ароматичними амінами систематизовано і описано в монографії Бейлі [4], де при озонуванні метиланілінів він відмітив утворення смолоподібних сполук, невеликої кількості 1,4-бензохінону і азобензену.

Далі в літературі виявлено деяке протиріччя. Деякі науковці вважають, що озон, в основному, атакує амінотолуени

по ароматичному кільцю з утворенням низькомолекулярних продуктів [5], інші відзначають переважне окиснення аміногрупи [6]. Лише в одному ці автори згодні — метильна група в молекулі амінотолуенів практично не окиснюється. Реакція передбачає швидку атаку озону по вільній парі електронів атому азоту з утворенням іон-радикальної пари, яка в залежності від структури аміну перетворюється у різноманітні продукти, більшість з яких являють собою смолоподібні полімери не встановленої будови [4]. Виключенням є роботи останніх років [7, 8], в яких показана можливість озонування амінотолуенів за метильною групою. Авторами встановлено, що попереднє ацилювання субстрату веде до того, що типова реакція озону з амінами по NH₂-групі стає другорядною, озон, переважно, реагує за подвійними зв'язками ароматичного кільця з утворенням аліфатичних продуктів пероксидного характеру (83,5–92,9 %) і, у меншому ступені, за метильною групою з утворенням ацетамідобензойних кислот (5,1–14,2 %). Використання як каталізатора кобальт(II) ацетату в умовах окиснення озонотворювальними газами в оцтовій кислоті підвищує селективність окиснення ацетамідотолуенів за метильною групою до 27–40 %. Ведення озонування в присутності кобальтбромідного каталізатора сприяє зниженню оптимальної концентрації кобальт(II) ацетату в системі на 28,5 %. Подальше збільшення селективності окиснення по метильній групі до 70–90 % досягається в умовах окиснення озонотворювальною сумішшю. Як вказують дослідники, зупинити в цих умовах реакцію на стадії утворення проміжних продуктів з метою подальшого їх виділення поки що неможливо.

У зв'язку із цим, комплексне дослідження реакції озону з 4-амінотолуеном з метою накопичення даних, необхідних для встановлення основних закономірностей процесу і розробки основ технології одержання 4-амінобензальдегіду є актуальною задачею.

3. Ціль та задачі дослідження

Проведені дослідження ставили за мету вивчити кінетичні особливості каталітичної реакції озону

з 4-ацетиламінотолуеном в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти та манганбромідного каталізатора для розробки перспективного методу синтезу 4-амінобензальдегіду.

Для досягнення поставленої мети були поставлені наступні задачі:

- вивчити процес рідиннофазного каталітичного окиснення 4-амінотолуену озоном до 4-амінобензальдегіду в присутності суміші манган(II) ацетату та калій броміду;
- дослідити вплив технологічних параметрів (складу каталізатора, концентрації реагентів та температури) на швидкість, селективність, глибину окиснення і вихід цільових продуктів.

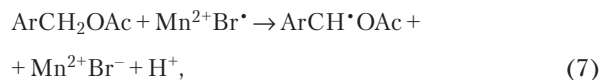
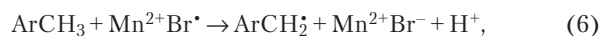
4. Методика проведення озонування 4-амінотолуену та аналізу реакційної маси

Взаємодію озону з 4-амінотолуеном в оцтовому ангідриді досліджували за методикою, яка описана у [9]. Концентрацію 4-ацетиламінотолуену і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яноіонізаційним детектором на колонці довжиною 3 м та діаметром 4 мм, 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 каталізатора та пероксидів визначали методом йодометричного титрування. Ефективні константи швидкості реакції озону з каталізатором і субстратом визначали спектрофотометричним методом за методикою викладеною у [3], а 4-ацетиламінотолуену з Mn^{3+} і $Mn^{2+}Br^-$ — розраховували для випадку односторонніх реакцій другого порядку.

5. Результати кінетичних досліджень окиснення 4-ацетиламінотолуолу озоном

Як видно з табл. 1, добавка до каталітичної системи калію броміду при температурі 30 °C практично не впливає на селективність окиснення за метильною групою, але в значній мірі сприяє збільшенню глибини окиснення з утворенням переважно 4-амінобензальдегіду, вміст якого в продуктах реакції підвищується по мірі зростання концентрації броміду калію і досягає максимального значення при $[KBr]_0 = 0,08$ моль/л. За співвідношенням $[ArCH_3] : [Mn(OAc)_2] : [KBr] = 5 : 1 : 1$ в системі при загальній селективності 94,8 % утворюється 84,5 % 4-амінобензальдегіду у вигляді 4-ацетиламінобензилідендіацетату та 10,3 % 4-ацетиламінобензилацетату.

Зростання каталітичної активності манган(II) ацетату в присутності броміду лужного металу пояснюється утворенням високоактивного манганбромідного іон-радикалу $Mn^{2+}Br^{\cdot}$ (3, 4) [10, 11], здатного залучати молекулу вуглеводню до селективного окиснення з більш високою швидкістю, ніж Mn^{3+} (5) ($K_5 = 3,5 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с; $K_6 = 9,3 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с; $t = 30$ °C).



4-Ацетиламінобензиловий спирт і 4-ацетиламінобензальдегід в момент утворення перетворюються у стійкі до дії озону відповідно ацетат і ацеталь (10, 11).

Окиснення 4-ацетиламінотолуену озоном в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти і манганбромідного каталізатора перебігає з переважним утворенням 4-ацетиламінобензилідендіацетату (табл. 1), а селективність окиснення залежить від концентрації озону в озоноповітряній суміші: зниження її від $4,0 \cdot 10^{-4}$ до $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л веде до зменшення сумарної селективності майже на 68 % (табл. 1, дослід 1–4).

Таблиця 1

Вплив концентрації реагентів на склад продуктів окиснення 4-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді при 30 °C:
 $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[H_2SO_4]_0 = 1,0$ моль/л

Концентрація реагентів, моль/л			Концентрація продуктів реакції, моль/л; (%)		Сумарна селективність, %
$[Mn(OAc)_2]_0$	$[KBr]_0$	$[O_3]_0 \cdot 10^{-4}$	4-ацетиламінобензилацетат	4-ацетиламінобензилідендіацетат	
0,080	0,08	0,50	сліди	0,106(27,0)	27,0
0,080	0,08	1,00	0,020(5,5)	0,216(54,0)	59,5
0,080	0,08	2,00	0,025(6,4)	0,292(73,5)	79,9
0,080	0,08	4,00	0,040(10,3)	0,338(84,5)	94,8
0,040	0,08	4,00	0,024(6,1)	0,305(76,5)	82,6
0,020	0,08	4,00	0,024(6,1)	0,239(59,0)	65,1
0,005	0,08	4,00	0,017(4,5)	0,179(44,3)	48,8
0,080	0,10	4,00	0,039(10,0)	0,338(84,5)	94,5
0,080	0,04	4,00	0,073(18,2)	0,280(70,0)	88,2
0,080	0,01	4,00	0,106(26,1)	0,203(52,5)	78,6

Аналіз отриманих даних показав, що знайдена залежність спостерігається лише в присутності сульфатної кислоти, і виникає вона в наслідок зміни співвідношення $r_2:r_4:r_6$. Якщо озонування ведеться без сульфатної кислоти зміна концентрації озону у дослідженому інтервалі практично не впливає на селективність окиснення, оскільки r_4 завжди значно вища за r_6 ($r_4:r_6 = 21:65$) і манган(II) ацетат у розчині знаходиться переважно в окисненій формі, що сприяє озонуванню 4-ацетиламінотолуену за метильною групою (при $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$; $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,08$; $[KBr]_0 = 0,08$ моль/л; $K_4 = 2,0 \cdot 10^3$; $K_6 = 9,3 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с; $r_4 = 4,8 \cdot 10^{-2}$, а $r_6 = 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с, тобто $r_4:r_6 = 23$. При $[O_3]_0 = 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л $r_4:r_6 = 7$).

В присутності сульфатної кислоти K_4 зменшується до 40,3 л/моль·с ($t = 30^\circ\text{C}$), що в значній мірі сповільнює реакцію (4). В цих умовах $r_4:r_6 = 0,46$, тобто швидкість відновлення мангану за реакцією (6) значно перевищує швидкість його окиснення за реакцією (4). Відомо, що у системі, де одночасно знаходяться окиснена і відновлена форми мангану, утворюються біядерні комплекси з сильно заниженим окиснювально-відновлювальним потенціалом і з більш низькою каталітичною активністю, ніж у Mn^{3+} [12]. Таким чином, по мірі зниження концентрації озону в озонповітряній суміші сповільнюється реакція (6) і зростає співвідношення $r_2:r_6$ (при наявності сульфатної кислоти K_2 практично не змінюється і дорівнює 2,68 л/моль·с), що і веде до зниження селективності окиснення за метильною групою.

Швидкість і селективність окиснення субстрату в умовах дослідів залежать від температури реакції. Оптимальною температурою для одержання 4-ацетиламінобензилідендіацетату з максимальним виходом є 30°C (табл. 2). При більш низьких температурах сумарна селективність окиснення за метильною групою субстрату практично не змінюється, але зростає доля 4-ацетиламінобензилацетату. Підвищення температури веде до зростання швидкості і глибини окиснення: 4-ацетиламіно-бензилідендіацетат стає проміжним продуктом з перетворенням у відповідну бензойну кислоту (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив температури на склад продуктів окиснення 4-ацетиламінотолуену озonom в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти та манганбромідного каталізатора: $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,08$; $[\text{KBr}]_0 = 0,08$; $[\text{O}_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,0$ моль/л.
Час окиснення — 15 хв

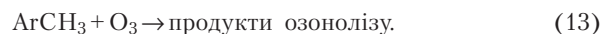
T, °C	Склад продуктів реакції, %		
	4-ацетиламінобензилацетат	4-ацетиламінобензилідендіацетат	4-ацетиламінобензойна кислота
10	29,7	65,1	—
20	18,5	76,3	—
30	10,3	84,5	—
40	8,5	82,2	4,1
50	5,5	79,2	6,0
60	4,5	75,2	11,0
70	3,4	70,0	17,3

Слід відзначити, що одержанні продукти реакції — ацильовані спирт та альдегід при необхідності можуть бути легко гідролізовані до відповідних 4-амінобензилового спирту та 4-амінобензальдегіду практично з кількісним виходом.

6. Обговорення результатів дослідження каталітичного окиснення 4-амінотолуену озonom в оцтовому ангідриді

Дана робота є продовженням досліджень процесів окиснення метиламінів озonom у рідкій фазі. Було показано, що у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти 4-амінотолуен реагує з озonom у вигляді 4-ацетиламінотолуену. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання оцтовим ангідридом, яке в умовах дослідів завершується в процесі розчинення субстрату. При температурі 30°C озон переважно реагує

за ароматичним кільцем (13), селективність окиснення за метильною групою (12) не перевищує 26 %:



Селективність окиснення за метильною групою підвищується до 84,5 % у присутності манган(II) ацетат. Основними продуктами реакції є 4-ацетиламінобензилацетат (65,0 %) і 4-ацетиламінобензилідендіацетат (19,5 %). Провести окиснення 4-амінотолуену з утворенням переважно 4-амінобензальдегіду (в ацильованій формі) в цих умовах не можливо. Тому потрібні додаткові дослідження, спрямовані на пошук відповідних каталітичних систем і умов їх використання.

В представлений роботі встановлено, що введення в каталітичну систему $\text{ArCH}_3\text{-Mn(II)-H}_2\text{SO}_4\text{-Ac}_2\text{O}$ калій броміду суттєво підвищує глибину, швидкість і селективність окиснення метилбензену, основними продуктами реакції є 4-ацетиламінобензилідендіацетат (84,5 %). Вихід 4-ацетиламінобензилацетату складає 10,3 %.

Активною частинкою, яка відповідає за включення субстрату до окиснення за метильною групою в присутності манган(II) ацетату і калій броміду, є манганбромідний радикал, Mn(II)Br^* , який за активністю і окиснювальним потенціалом перевищує Mn(III) і тому спрямовує окиснення за метильною групою.

Запропонована схема реакцій (1–11), за якою окиснення 4-амінотолуену і проходить за іон-радикальним ланцюговим механізмом, коли манганбромідний радикал утворюється в основному в реакції з озonom і в реакції продовження ланцюга. Основні закономірності процесу окиснення субстрату в присутності манганбромідного каталізатора майже не відрізняються від тих, які знайдені при каталізі манган(II) ацетатом:

- оптимальне співвідношення складників каталізатора $[\text{Mn(II)}] : [\text{KBr}] = 1 : 1$;
- оптимальне співвідношення $[\text{ArCH}_3] : [\text{Mn(II)OAc}] : [\text{KBr}] : [\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 : 0,15 : 0,15 : 2$;
- озон витрачається майже кількісно;
- сульфатна кислота впливає на основні стадії каталітичного циклу: знижує швидкість утворення манганбромідного комплексу в реакції з озonom, суттєво підвищує швидкість окиснення 4-ацетиламінотолуену за метильною групою і каталізує реакцію ацилювання.

Отримані дані є основою для створення теорії керування селективністю і глибиною окиснення метилбензенів озonom та розробки препаративних і промислових методів одержання бензальдегіду та його замічених в ароматичному кільці.

7. Висновки

В результаті проведених досліджень:

1. Вивчено процес рідиннофазного каталітичного окиснення 4-амінотолуену озonom в оцтовому ангідриді. Показано, що в присутності манганбромідного каталізатора окиснення вдається зупинити на стадії утворення відповідного бензальдегіду в ацильованій формі.

Розроблено нову каталітичну систему $\text{Mn(II)-KBr-H}_2\text{SO}_4\text{-Ac}_2\text{O}$ для одержання 4-амінобензальдегіду озонуванням 4-амінотолуену. Присутність калій броміду суттєво підвищує глибину, швидкість і селективність

окиснення субстрату, основним продуктом реакції є 4-амінобензальдегід в ацильованому стані з виходом 84,5 %.

Активною частинкою, яка відповідає за включення субстрату до окиснення за метильною групою в присутності манган(II) ацетату і калій броміду є манганбромідний іон-радикал ($Mn(II)Br^*$), який є більш активним ніж $Mn(III)$ і тому з більш високою швидкістю ініціює окиснення за метильною групою.

Запропоновано механізм процесу, за яким окиснення 4-амінотолуену здійснюється за іон-радикальним неланцюговим механізмом, в якому манганбромідний радикал генерується переважно в реакції з озоном.

2. Досліджено вплив складу каталізатора, концентрації реагентів та температури на швидкість, селективність, глибину окиснення і вихід цільових продуктів. Оптимальним співвідношенням реагентів є $[AgCH_3] : [Mn(II)OAc] : [KBr] : [H_2SO_4] = 1:0,15:0,15:2$, оптимальна температура процесу — 30 °C.

Література

1. Дайсон, Г. Химия синтетических лекарственных веществ [Текст] / Г. Дайсон, П. Мей. — М.: Мир, 1964. — С. 128–140.
2. Синтез органических препаратов [Текст]. — М.: Иностранная литература, 1953. — Т. 4. — С. 30.
3. Разумовский, С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями [Текст] / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. — М.: Наука, 1974. — 322 с.
4. Bailey, P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds [Text] / P. S. Bailey. — New York: Academic Press, 1982. — V. 2. — 497 p.
5. Hon, Y.-S. Synthetic applications of the amine-base treatment in the ozonolysis of substituted-allyl silyl ethers or -allyl esters via a novel ene-diol type rearrangement [Text] / Y.-S. Hon, Y.-C. Wong // Tetrahedron Letters. — 2005. — Vol. 46, № 8. — P. 1365–1368. doi:10.1016/j.tetlet.2004.12.135
6. Hon, Y.-S. Polymer-supported tertiary amine in organic synthesis: a useful reagent in the conversion of alkenes to carbonyl compounds via the corresponding ozonides [Text] / Y.-S. Hon, K.-C. Wu // Tetrahedron. — 2003. — Vol. 59, № 4. — P. 493–498. doi:10.1016/s0040-4020(02)01558-2
7. Галстян, А. Г. Кінетика окиснення 4-амінотолуола озоном у рідкій фазі [Текст] / А. Г. Галстян, А. С. Бушуев, Р. М. Соломяний, Г. А. Галстян // Український хімічний журнал. — 2008. — Т. 74, № 7. — С. 57–61.
8. Галстян, А. Г. Окисление 4-амінотолуола озоном в растворе уксусной кислоты [Текст] / А. Г. Галстян, А. С. Бушуев, Р. Н. Соломяний // Журнал прикладной химии. — 2008. — Т. 81, Вып. 7. — С. 1120–1123.
9. Галстян, Г. А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном [Текст] / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, А. Г. Галстян. — Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. — 415 с.
10. Захаров, И. В. Механизм и параметры окисления алкилароматических углеводородов в присутствии ионов кобальта и брома [Текст] / И. В. Захаров, Ю. В. Галегий // Нефтехимия. — 1978. — Т. 18, № 4. — С. 615–621.
11. Бухаркина, Т. В. Кинетика окисления толуола в уксусной кислоте солями $Co(III)$ и $Mn(III)$ в присутствии бромид-калия [Текст] / Т. В. Бухаркина, Н. Д. Гавриленко, Н. Г. Дигуров, Н. А. Князева // Кинетика и катализ. — 1978. — Т. 19, № 2. — С. 506–510.
12. Heiba, E. A. I. Oxidation by metal salts. V. Cobaltic acetate oxidation of alkylbenzenes [Text] / E. A. I. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Koehl // Journal of the American Chemical Society. — 1969. — Vol. 91, № 24. — P. 6830–6837. doi:10.1021/ja01052a049

ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ 4-АМИНОТОЛУОЛА С ОЗОНОМ В ПРИСУТСТВИИ МАРГАНЕЦБРОМИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Изучено окисление 4-амінотолуола озоном в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты и марганецбромидного каталізатора. Показано, что в этих условиях после быстрого *N*-ацилирования уксусным ангидридом субстрат реагирует с озоном в виде 4-ацетиламинотолуола. Основным продуктом реакции является 4-ацетиламинобензили-дендиацетат (84,5 %). Рассмотрено влияние температуры и концентрации каталізатора на селективность и глубину окисления субстрата по метильной группе.

Ключевые слова: окисление, 4-ацетиламинотолуол, озон, уксусный ангидрид, серная кислота, селективность, бромид калия.

Керемет Михайло Анатолійович, аспірант, кафедра технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне, Україна.

Галстян Андрій Генрійович, доктор хімічних наук, професор, кафедра технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне, Україна, e-mail: gaalst@mail.ru.

Керемет Михаил Анатольевич, аспирант, кафедра технологий органических веществ, Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, Рубежное, Украина.

Галстян Андрей Генриевич, доктор химических наук, профессор, кафедра технологии органических веществ, Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, Рубежное, Украина.

Keremet Michel, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Rubezhnoe, Ukraine.

Galstyan Andrey, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Rubezhnoe, Ukraine, e-mail: gaalst@mail.ru