

УДК 542.943:541.124-145.15:547.536.214

*Е.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, І.П. Ісаєнко***КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ 4-НІТРОТОЛУЕНУ ОЗОНОМ В СИСТЕМІ  
«ОЦТОВИЙ АНГІДРИД–ТРИХЛОРОЦТОВА КИСЛОТА»****Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля Інститут хімічних технологій, м. Рубіжне**

Вивчено процес каталітичного окиснення 4-нітротолуену озonom в системі « $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ » в присутності ацетату  $\text{Co}(\text{II})$ . Показано, що при  $20^\circ\text{C}$  з виходом до 78% можна одержати 4-нітробензальдегід у вигляді ацилалю. Встановлено кінетичні параметри основних стадій каталітичного циклу та запропоновано механізм реакції у відповідності до якого озон в першу чергу реагує з ацетатом  $\text{Co}(\text{II})$ , а безпосереднє окиснення метильної групи субстрату здійснюється за реакцією з окисованою формою металу. Оптимальне експериментально знайдене співвідношення  $[\text{ArCH}_3]/[\text{Co}(\text{II})]=2$ . Подальше збільшення концентрації каталізатора не впливає ні на швидкість окиснення, ні на селективність реакції. Роль трихлороцтової кислоти не обмежується лише каталізом реакції ацилування спиртів та альдегідів, які утворюються в процесі окиснення, але суттєво впливає на реакційну здатність  $\text{Co}(\text{III})$ . Підвищення температури сприяє реальному зростанню селективності окиснення. Однак, в цих умовах має місце збільшення глибини окиснення і основним продуктом реакції стає 4-нітробензойна кислота.

**Ключові слова:** 4-нітротолуен, каталітичне окиснення,  $\text{Co}(\text{II})$  ацетат, 4-нітробензальдегід, оцтовий ангідрид, трихлороцтова кислота, система.

**Вступ**

В низці робіт [1,2] показано, що ароматичні спирти можна одержати окисненням відповідних метилбензенів озonom в системі « $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ » за присутності каталізатора – солей  $\text{Mn}(\text{II})$ . В цих умовах оцтовий ангідрид виконує роль стоп-реагенту і дозволяє зупинити реакцію на стадії утворення спиртів за рахунок переходу оксиметильної групи в більш стійку до окиснення ацетатну форму.

З іншого боку відомо, що в розчинах оцтової кислоти [3] і, особливо, у системі « $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ » [4,5] високу каталітичну активність проявляють солі  $\text{Co}(\text{II})$ . Однак, результати досліджень окиснення метилбензенів озonom в оцтовому ангідриді при каталізі іонами  $\text{Co}^{2+}$  в літературі не обговорювалися.

Тому, становить інтерес вивчити продукти реакції та кінетичні закономірності окиснення метилбензенів озonom у системі « $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{Co}(\text{II})$ », на прикладі 4-нітротолуену.

**Експериментальна частина**

Окиснення 4-нітротолуену здійснювали в скляному герметичному термостатованому реакторі, забезпеченому швидкохідною турбінною

мішалкою і барботером діаметром 3 мм. При працюючій мішалці в реактор завантажували 0,05 л оцтового ангідриду, необхідну кількість 4-нітротолуену, каталізатора, трихлороцтової кислоти і подавали озonoповітряну суміш. При швидкості обертання мішалки  $29,2 \text{ c}^{-1}$  і швидкості подачі озonoповітряної суміші  $6,0 \times 10^{-3} \text{ л/с}$  окиснення протікало в кінетичній області.

Концентрацію озону на виході з реактора у газовій фазі, визначали спектрофотометрично за поглинанням в інтервалі 254–259 нм, концентрацію  $\text{Co}(\text{III})$  в реакційній суміші визначали фотометричним методом [4].

4-нітротолуен і продукти його окиснення (окрім 4-нітробензойної кислоти) аналізували методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 2 м, заповненій носієм – хроматон N-AW, з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 в кількості 5% від маси носія при наступних умовах: температура випарника  $250^\circ\text{C}$ , температура термостату  $200^\circ\text{C}$ , швидкість газу носія (азот) 1,8 л/год, швидкість водню 18 л/год, швидкість кисню 18 л/год. Вміст 4-нітробензойної кислоти в реакційній суміші аналізували

методом потенціометричного титрування.

Константу швидкості взаємодії озону з 4-нітротолуеном та ацетатом кобальту (II) визначали за методикою, яка описана в роботі [6]. Кінетику окиснення 4-нітротолуену ацетатом Co(III) вивчали за зменшенням концентрації Co(III). Значення констант швидкостей розраховували виходячи з рівняння:

$$-\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt} = k_0[\text{Co}^{3+}] + k[\text{Co}^{3+}][\text{ArCH}_3],$$

де  $k_0[\text{Co}^{3+}]$  – доданок, який враховує відновлення Co(III) в реакції з розчинником.

#### Результати та їх обговорення

Використання системи « $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{Co(II)}$ » дозволяє провести озонування 4-нітротолуену з селективністю з метильної групи близько 78% (рис. 1). Процес характеризується швидким накопиченням в системі Co(III) (рис. 1, крива 4). Припинення подачі озону призводить до зупинки витрачання метилбензену і переходу Co(III) в Co(II). Основним продуктом реакції є 4-нітробензилідендіацетат (табл. 1), паралельно діацетату, але в значно меншій кількості утворюються 4-нітробезилацетат, 4-нітробензойна кислота з'являється у системі на більш глибоких стадіях окиснення (рис. 1, крива 3).

$[\text{ArCH}_3]=0,3$  моль/л,  $[\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}]=2,0$  моль/л,  $[\text{O}_3]=4 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{Co(II)}]=0,16$  моль/л. 1 – 4-нітротолуол; 2 – 4-нітробензилідендіацетат; 3 – 4-нітробезилацетат; 4 – 4-нітробензойна кислота; 5 – Co(III)

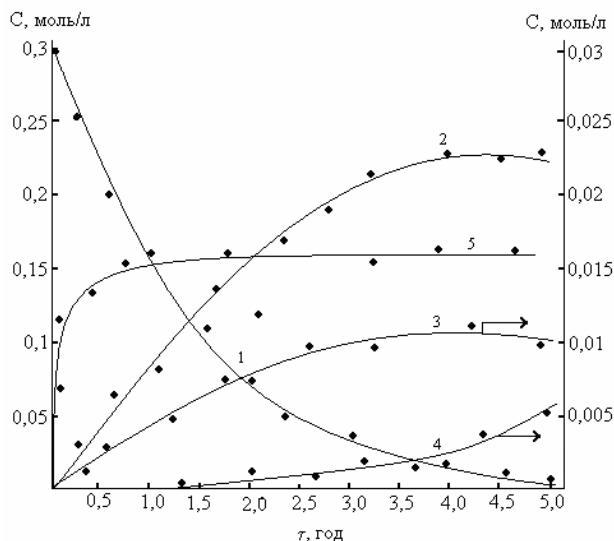
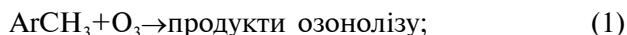


Рис. 1. Окиснення 4-нітротолуолу озonom у системі « $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ » в присутності ацетату Co(II) при 20°C

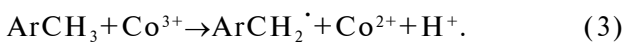
На підставі отриманих результатів та досліджень кінетики основних стадій каталітичного циклу (табл. 2) можна зазначити, що ініціювання окиснення за метильною групою відбувається в рамках механізму, відповідно до якого озон в першу чергу реагує з ацетатом Co(II) (реакція (2)) (при 20°C  $W_2/W_1=5,8 \times 10^2$ ), а безпосереднє окиснення субстрату здійснюється за реакцією з окисованою формою металу (реакція (3)).



Таблиця 1

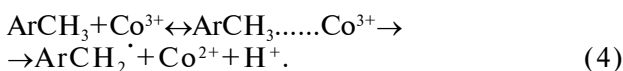
Вихід продуктів реакції окиснення 4-нітротолуену озonom в оцтовому ангідриді в присутності  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$  (НА).  $[\text{ArCH}_3]=0,3$  моль/л,  $[\text{O}_3]=4 \times 10^{-4}$  моль/л. Час окиснення 5 год

[Co(II)], моль/л	[НА], моль/л	t, °C	Ступінь, перетворення субстрату, %	Вихід продуктів реакції в розрахунку на кількість субстрату, що прореагував, %		
				4-НБДА	4-НБА	4-НБК
0,16	2,0	20	95,3	78,6	3,5	2,1
0,12	2,0	20	88,7	71,3	2,3	1,6
0,08	2,0	20	84,5	57,8	1,8	0,8
0,04	2,0	20	83,2	44,6	0,6	0,5
–	2,0	20	80,8	26,4	–	0,1
0,2	2,0	20	91,3	79,2	2,9	2,3
0,16	1,5	20	90,4	71,6	2,8	3,2
0,16	1,0	20	87,6	49,5	1,2	6,9
0,16	0,5	20	82,3	23,6	0,6	12,1
0,16	–	20	79,4	–	0,1	17,4
0,16	2,5	20	85,6	84,2	3,2	2,4
0,16	2,0	40	99,4	72,3	2,6	15,2
0,16	2,0	60	100	65,8	1,5	26,7

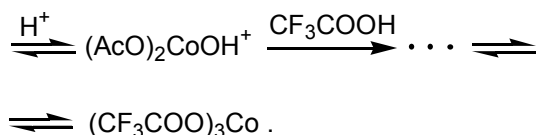
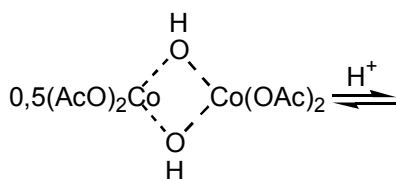


Отже, кількісний вихід продуктів окиснення без руйнування ароматичної системи залежить від співвідношення швидкостей конкуруючих реакцій 4-нітротолуену з окисованою формою кобальту (реакція (3)) та озоном (реакція (1)). Тому важливо з'ясувати основні фактори, які впливають на конкурентоспроможність окисованої форми кобальту.

Порівняння кінетичних параметрів зазначених вище реакцій (при  $[\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}] = 2,0$  моль/л,  $k_3/k_1 = 10^{-2}$ ) свідчить, що селективне окиснення може бути реалізовано лише при близьких концентраціях метилбензену і каталізатору, тобто в умовах, коли  $W_1 < W_3$ . Оптимальним, експериментально знайденим, є співвідношення  $[\text{ArCH}_3]/[\text{Co(II)}] = 2$ . Подальше збільшення концентрації каталізатора не впливає ні на швидкість окиснення, ні на селективність реакції, що може бути кінетичним підтвердженням утворення вільних радикалів при взаємодії метилбензену з  $\text{Co(III)}$  через проміжний координаційний комплекс [7], в якому каталізатор містить субстрат як ліганд:



Наведені в табл. 1 результати вказують, що роль трихлороцтової кислоти не обмежується лише каталізом реакції ацилування спиртів та альдегідів, які утворюються в процесі окиснення [8], її концентрація практично не позначається на кінетичних характеристиках реакцій (1) та (2), але суттєво впливає на реакційну здатність  $\text{Co(III)}$  (табл. 2). Висока активність окисованої форми кобальту в присутності  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$  може бути пов'язана з руйнуванням димерних комплексів та утворенням мономерних часток, що мають підвищену електрофільність атома металу [9]:



У той же час, ефективність трихлороцтової кислоти проявляється лише у вузькому інтервалі концентрацій, який становить 1,5–2,0 моль/л. При більш високому вмісті сильної кислоти конкуренцію реакції (3) починає складати взаємодія  $\text{Co}^{3+}$  з розчинником (рис. 2), що призводить до гальмування процесу окиснення (табл. 1).

Підвищення температури сприяє реальному зростанню селективності окиснення, що є слідством більш швидкого зростання константи швидкості реакції (3) порівняно з константою взаємодії озону з метилбенzenом (табл. 2). Однак, в цих умовах має місце збільшення глибини окиснення і основним продуктом реакції стає 4-нітробензойна кислота (табл. 1).

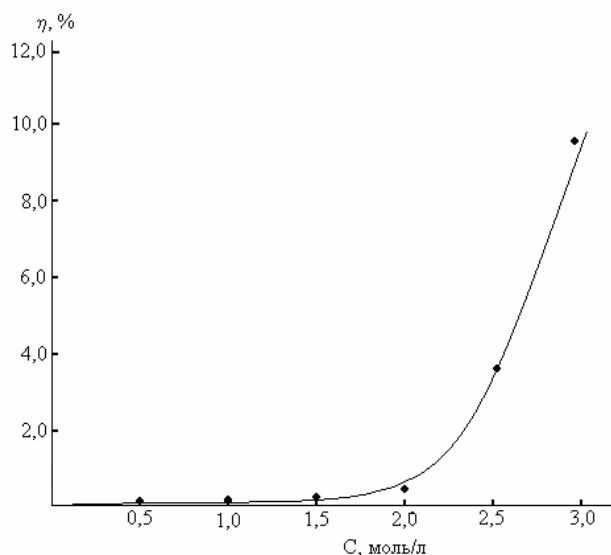


Рис. 2. Залежність кількості  $\text{Co(III)}$  ( $\eta$ ), що відновлюється за реакцією з оцтовим ангідридом, від концентрації  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Час окиснення 60 хв.  $V_p = 20$  мл;  $[\text{Co(III)}] = 0,1$  моль/л

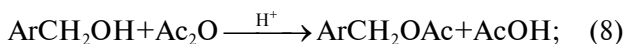
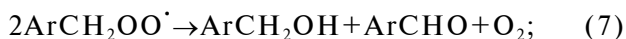
Порівняння складу продуктів реакції, зазначених в табл. 1, з результатами окиснення 4-нітротолуену в системі « $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Mn(II)}$ », які наведено в роботі [1], де вихід 4-нітробензилацетату складає 63,2%, свідчить про різний механізм утворення продуктів в залежності від природи каталізатора. Так, в умовах каталізу ацетатом  $\text{Co(II)}$  можна запропонувати наступну схему трансформації бензильного радикала:



Таблиця 2

## Кінетичні параметри взаємодії основних стадій каталітичного циклу при 20°C

[НА], моль/л	k <sub>1</sub> , л/(моль·с)	E <sub>1</sub> , кДж/моль	k <sub>2</sub> , л/(моль·с)	E <sub>2</sub> , кДж/моль	k <sub>3</sub> , л/(моль·с)	E <sub>3</sub> , кДж/моль
1,0	0,05	43,5	54,6	24,3	1,3×10 <sup>-4</sup>	62,4
1,5					4,2×10 <sup>-4</sup>	65,2
2,0					6,4×10 <sup>-4</sup>	68,6
2,5					9,2×10 <sup>-4</sup>	71,3



Реакція (6) відіграє ключову роль в утворенні бензилідендіацетату в якості основного продукту з перших хвилин окиснення, на можливість реалізації якої зверталась увага в роботі [10].

**Висновки**

Таким чином, показана можливість синтезу 4-нітробензальдегіду каталітичним окисненням 4-нітротолуену озonom в системі «(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O–CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H–Co(II)» при 20°C. Запропоновано механізм каталізу, згідно з яким озон відіграє роль генератора окисованої форми кобальту, а безпосереднє окиснення мильної групи відбувається за реакцією з Co(III). Встановлено, що тригалогеноцтова кислота суттєво впливає на реакційну здатність Co(III), оптимальне співвідношення селективності окиснення та швидкості реакції досягається при [CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H]=2,0 моль/л.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Окисление 4-нитротолуола озonom в уксусном ангидриде в присутствии сульфата марганца / Потапенко Э.В., Галстян Г.А., Галстян А.Г., Кудюков Ю.П. // Кинетика и катализ. – 2001. – Т.42. – № 6. – С.872-875.

2. Галстян А.Г., Лысак В.В., Галстян Г.А. Кинетика и механизм жидкофазной реакции 2,4-динитротолуола с озном в присутствии ацетата марганца (II) // Кинетика и катализ. – 2013. – Т.54. – № 6. – С.726-730.

3. Андреев П.Ю., Галстян Г.А., Галстян А.Г. Окисление 2,4-динитротолуола озном в уксусной кислоте в присутствии солей переходных металлов // Нефтехимия. – 2005. – Т.45. – № 5. – С.347-351.

4. Потапенко Э.В. Каталитическое озонирование алкилнафталинов в уксусной кислоте // Кинетика и катализ. – 2012. – Т.53. – № 1. – С.38-43.

5. Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П. Каталитическое озонирование толуола в уксусной кислоте в присутствии сильных кислот // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 4. – С.31-34.

6. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2004. – 272 с.

7. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озном. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.

8. Лукьянов С.М., Коблик А.В. Кислотнокатализируемое ацилирование карбонильных соединений // Успехи химии – 1996. – Т.65. – № 3. – С.3-28.

9. Tang R., Kochi J.K. Cobalt (III) trifluoroacetate: an electron transfer oxidant // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1973. – Vol.35. – No 11. – P.3845-3856.

10. Kamiya Y, Kashima M. The autoxidation of aromatic hydrocarbons catalyzed with cobaltic acetate in acetic acid solution. I. The oxidation of toluene // J. Catal. – 1972. – Vol.25. – № 3. – P.326-333.

Надійшла до редакції 12.03.2018

**CATALYTIC OXIDATION OF 4-NITROTOLUENE WITH OZONE IN THE SYSTEM «ACETIC ANHYDRIDE–TRICHLOROACETIC ACID»***E.V. Potapenko, P.Y. Andreev, I.P. Isayenko***Volodymyr Dahl East Ukrainian National University,  
Institute of Chemical Technology, Rubizhne, Ukraine**

*A process of catalytic oxidation of 4-nitrotoluene with ozone was studied in the system  $(CH_3CO)_2O-CCl_3CO_2H$  in the presence of Co(II) acetate. It is shown that 4-nitrobenzaldehyde can be obtained in the form of acylate at 20°C with a yield of up to 78%. The kinetic parameters of the main stages of the catalytic cycle have been established and a reaction mechanism has been proposed according to which ozone initially reacts with Co(II) acetate, and the direct oxidation of the methyl group of the substrate occurs in the reaction with the oxidized form of the metal. The optimal ratio  $[ArCH_3]/[Co(II)]=2$  was determined experimentally. A further increase in the concentration of the catalyst influences neither the rate of oxidation nor the selectivity of the reaction. The role of trichloroacetic acid is not limited to the catalysis of the acylation reaction of alcohols and aldehydes that are formed during the oxidation process, but significantly affects the reactivity of Co(III). An increase in temperature promotes a real increase in the selectivity of oxidation. However, there is an increase in the depth of oxidation under these conditions and the main product of the reaction is 4-nitrobenzoic acid.*

**Keywords:** 4-nitrotoluene; catalytic oxidation; Co(II) acetate; 4-nitrobenzaldehyde; acetic anhydride-trichloroacetic acid; system.

**REFERENCES**

1. Potapenko E.V., Galstyan G.A., Galstyan A.G., Kudyukov Yu.P. Oxidation of 4-nitrotoluene by ozone in acetic anhydride in the presence of manganese sulfate. *Kinetics and Catalysis*, 2001, vol. 42, pp. 796-799.
2. Galstyan A.G., Lysak V.V., Galstyan G.A. Kinetics and mechanism of the liquid-phase reaction of 2,4-dinitrotoluene with ozone in the presence of manganese(II) acetate. *Kinetics and Catalysis*, 2013, vol. 54, pp. 686-690.
3. Andreev P.Yu., Galstyan G.A., Galstyan A.G. Oxidation of 2,4-dinitrotoluene with ozone in acetic acid in the presence of transition metal salts. *Petroleum Chemistry*, 2005, vol. 45, pp. 319-322.
4. Potapenko E.V. Catalytic ozonation of alkylnaphthalenes in acetic acid. *Kinetics and Catalysis*, 2012, vol. 53, pp. 36-41.
5. Potapenko E.V., Andreev P.Y., Pogorelova I.P. Kataliticheskoe ozonirovanie toluola v uksusnoi kislyote v prisutstvii sil'nykh kislot [Catalytic ozonation of toluene in acetic acid in the presence of strong acids]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2010, no. 4, pp. 31-34. (in Russian).
6. Galstyan G.A., Tyupalo N.F., Razumovskij S.D., *Ozon i ego reaktsii s aromaticheskimi soedineniyami v zhidkoi faze* [Ozone and its reactions with aromatic compounds in the liquid phase]. V. Dal' VNU Publishers, Lugansk, 2004. 272 p. (in Russian).
7. Galstyan G.A., Tyupalo N.F., Galstyan A.G. *Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticheskikh soedinenii ozonom* [Liquid-phase catalytic oxidation of aromatic compounds by ozone]. Dal' VNU Publishers, Lugansk, 2009. 415 p. (in Russian).
8. Luk'yanov S.M., Koblik A.V. Kislotnokataliziruemoie atsilirovaniye karbonil'nykh soedinenii [Acid-catalyzed acylation of carbonyl compounds]. *Uspekhi Khimii*, 1996, vol. 65, no. 3, pp. 3-28. (in Russian).
9. Tang R., Kochi J.K. Cobalt (III) trifluoroacetate: an electron transfer oxidant. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1973, vol. 35, pp. 3845-3856.
10. Kamiya Y, Kashima M. The autoxidation of aromatic hydrocarbons catalyzed with cobaltic acetate in acetic acid solution. I. The oxidation of toluene. *Journal of Catalysis*, 1972, vol. 25, pp. 326-333.