

ОКИСЛЕНИЕ N-МЕТИЛСТИРОЛА (N-ВИНИЛТОЛУОЛА) ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТА.*Мусаева Э.С.**Институт Нефтехимических Процессов имени Ю.Г.Мамедалиева
НАН Азербайджана, Аз.1025, Баку, пр.Ходжалы, 30.*

Аннотация. Исследовано жидкофазное каталитическое окисление *n*-метилстирола пероксидом водорода в присутствии псевдогомогенной каталитической системы $\text{CePO}_4 \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{МУМ}$, приготовленной на основе аммоний-додекавольфрамата, нитрата церия (III), H_3PO_4 и мезопористого углеродного материала. Рассмотрено, влияние различных факторов - температуры, продолжительности, мольного соотношения реагентов и количества катализатора на процесс окисления 4-винилтолуола. При мольном соотношении 4-ВТ: $\text{H}_2\text{O}_2=1:1-2$ окисление субстрата протекает, преимущественно с накоплением толилоксирана и *n*-толуилового альдегида, а при мольном соотношении 4-ВТ: $\text{H}_2\text{O}_2=1:4-6$ в оксидате превалирует толуиловая кислота. Превращение *n*-метилстирола протекает в двух направлениях - эпоксилирование по кратной связи без изменения структуры исходного субстрата и изомеризация или окисление оксирана с образованием соответствующих альдегидов.

Ключевые слова: *n*-метилстирол, альдегид, эпоксид, диол, *n*-толилоксиран, *n*-толуиловый альдегид, *n*-толилацетальдегид, *n*-толилэтандиол

Введение

Метилпроизводные стирола в частности, *n*-метилстирол имеет широкий спектр применения в промышленности в роли разбавителей для эпоксидных смол, пластификаторов, в лакокрасочной промышленности, в качестве модификатора для сухих масел и модифицированных алкидных смол. Он также используется в качестве замены стирола в ненасыщенных полиэфирных смолах, где требуются высокотемпературное отверждение и небольшая усадка. В данном случае винилтолуол обеспечивает более низкое давление пара и более высокую температуру вспышки [1-4]. При окислении с участием H_2O_2 легко подвергается полимеризации с образованием продуктов окислительной олигомеризации [5].

В литературе приведены работы по жидкофазному окислению стирола и его метилпроизводных для функционализации (в частности кислородной) вышеперечисленных продуктов с целью получения оксидов, спиртов, кетонов, альдегидов и кислот, являющимися ценными полупродуктами в фармацевтической, парфюмерной, косметической, полимерной и др. отраслях производства [6-10].

Целью настоящей статьи является проведение реакции жидкофазного окисления *n*-метилстирола пероксидом водорода (или гидропирита) в присутствии каталитической системы

$\text{CePO}_4 \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{МУМ}$ для получения кислородсодержащих соединений. Результаты проведенных исследований представлены ниже.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов.

Эксперименты проводились в двух вариантах: с 35%-ным водным раствором H_2O_2 и гидропиритом (аддуктом H_2O_2 с карбамидом), взятых в качестве окислителей (рис.1 и 2). С целью повышения селективности по продуктам окисления, в опытах использовали *n*-бутанольный раствор борной кислоты (3.0 мас% H_3BO_3 в бутан-1-оле) и ингибитор полимеризации α -нафтол. Для сравнения полученных результатов все исследования с *n*-метилстиролом (4-винилтолуол) проводили с участием выбранного каталитического комплекса-церийполиоксофосфорновольфрамата нанесенного на мезопористый углеродный материал. Как видно из данных рис. 1 и 2 конверсия *n*-винилтолуола при аналогичных условиях существенно не отличается от незамещенного. Основными продуктами реакции являются 4-метилфенилоксиран, *n*-метилбензальдегид (*n*-толуиловый альдегид), 4-метилфенилэтанон (*n*-толилэтанон), 4-метилфенилацетальдегид (*n*-толилацетальдегид), а также 4-метилбензойная кислота (*n*-толуиловая кислота). Образование продукта олигомеризации винилтолуола происходит при более жестких условиях ($t=80-90^\circ\text{C}$) и не превышает 8.0-11.0%.

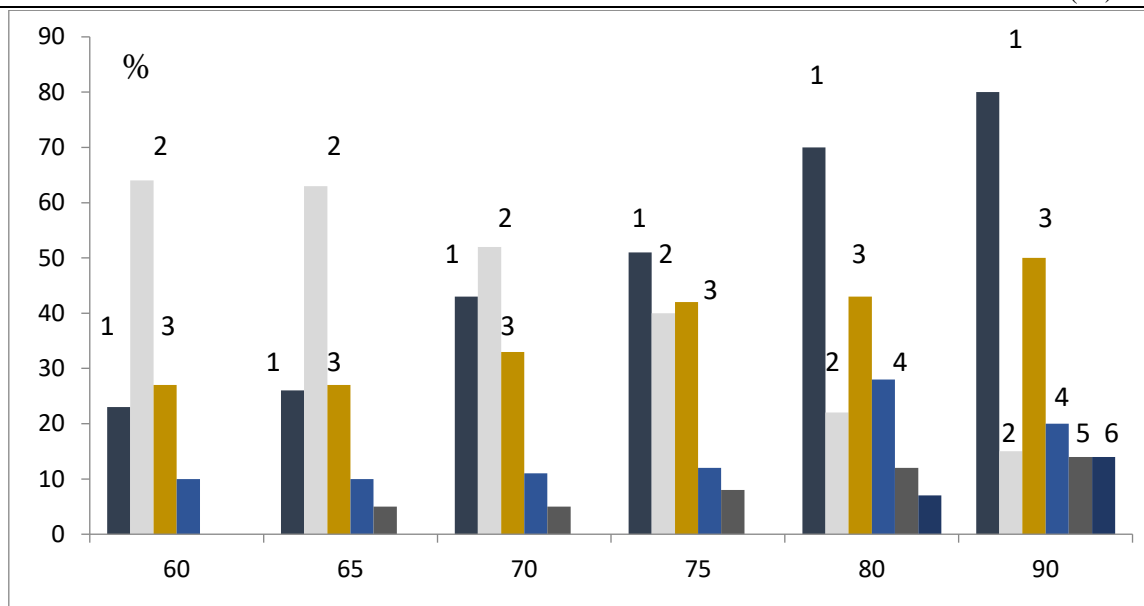


Рис.1. Влияние температуры на окисление *p*-винилтолуола 35%-ным раствором H_2O_2 и состав полученного оксидата (молярн. соотно 4-Вт: H_2O_2 1:2, $\tau=7$ часов)

1. конверсия 4-винилтолуола 2. *p*-толилоксиран 3. *p*-толуиловый альдегид 4. *p*-толилацетальдегид 5. *p*-толилэтандиол 6. *p*-толуиловая кислота (4-метилбензойная кислота).

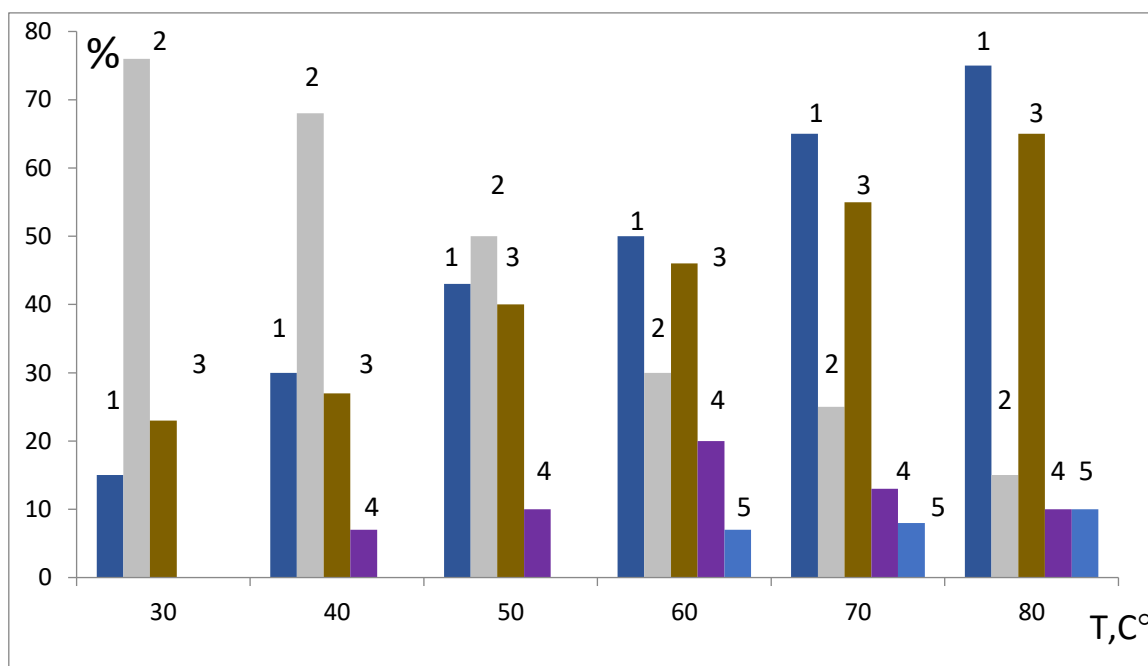


Рис.2. Влияние температуры на окисление *p*-винилтолуола гидроперитом (аддуктом H_2O_2 и $CO(NH_2)_2$) и на состав полученного оксидата ($\tau=7$ ч, молярн. соотно 4-Вт: $C_6N_2O_3=1:2$)

1. конверсия 4-винилтолуола 2. *p*-толилоксиран 3. *p*-толуиловый альдегид 4. *p*-толилацетальдегид 5. *p*-толилэтандиол

В случае окисления *p*-винилтолуола при низких температурах (40-50°C) основными продуктами реакции являются соответствующий эпексид и толуиловый альдегид. Таким образом, с уверенностью можно сказать, что во всех случаях эпексид является первичным продуктом реакции. С повышением температуры количество эпексида уменьшается, а толуилового альдегида увеличивается. Максимальный выход альдегида достигается при 70-80°C, независимо от природы используемого окислителя (29.2-49.0%).

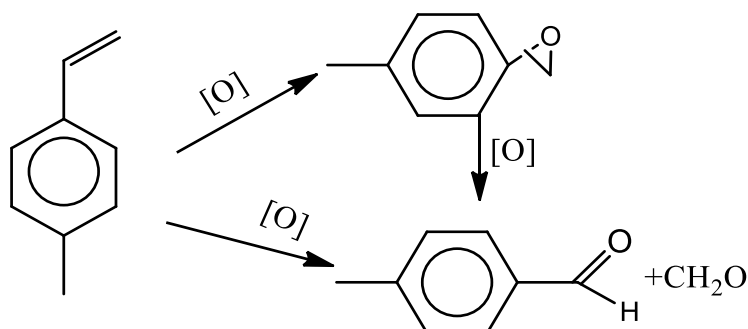
Наличие в оксидате *p*-толилэтандиола, метилацетофенона и 4-метилфенилацетальдегида показывает, что окисление *p*-винилтолуола, стирола и α -метилстирола протекает по единой схеме, через стадии образования оксирана, его гидролиза и изомеризации.

Исследование динамики окисления *p*-винилтолуола при выбранной температуре (80 °C) как в присутствии водного раствора H_2O_2 , так и гидроперита в растворе уксусной кислоты (рис.3.)

в начальной стадии (2-3ч) эпоксид является основным продуктом реакции.

Однако учитывая, что в катализате содержится значительное количество толуилового альдегида,

вероятно, реакция окисления протекает по параллельно-последовательной схеме, присоединением активного кислорода к двойной связи и окислительным разложением последнего:



Мольное соотношение субстрат : окислитель существенно влияет на состав продуктов окисления. Если при мольном соотношении 4-ВТ: $H_2O_2=1:1-2$ основными продуктами реакции являются толилоксиран и п - толуиловый альдегид, то при мольном соотношении 4-ВТ: $H_2O_2=1:4-6$ в оксидате превагирует толуиловая кислота (табл. 1).

При окислении п-винилтолуола уксуснокислым раствором гидропирита концентрация используемой кислоты существенно влияет на состав оксидата. С уменьшением концентрации кислоты количество эпоксида уменьшается, а альдегидов и гликоля увеличивается (табл.2).

Как видно из данных табл.2. с уменьшением концентрации кислоты наблюдается симбатное снижение конверсии исходного углеводорода. Так, по мере уменьшения концентрации CH_3COOH , конверсия п-винилтолуола при температуре 80 °С и продолжительности 7 часов снижается от 75,0 до 51,8%. При этом если в оксидате содержание толилоксирана и толуилового альдегида значительно уменьшается, то количество толилукусного альдегида увеличивается от 21,3 до 35,2% т.е в присутствии разбавленной уксусной кислоты эпоксирирование субстрата сопровождается гидролизом оксирана, дегидратацией диола и изомеризацией непредельного спирта.

Таблица 1.

Влияние мольного соотношения субстрата: H_2O_2 на состав оксидата п-винилтолуола при использовании 35%-ного водного раствора H_2O_2 и гидро-пирита в уксусном растворе ($T=80^\circ C$, кат-р $CePO_4 \cdot PW_{12}O_{41} \cdot n H_2O/MUM$, $\tau=7ч$)

Мольн. соотн. п-ВТ: H_2O_2	Конверсия Вт, %	Состав оксидата, мол%				
		эпоксид	толуиловый альд.	толил ацетальд*	диола	толуиловая к-та
1:0.5	37.4/41.6	48.5/60.6	36.3/25.3	12.4/11.4	2.8/2.7	-/-
1:1	62.3/64.0	34.7/44.7	39.3/26.7	17.6/18.2	6.9/10.4	1.5/-
1:1.5	65.4/68.0	25.2/40.3	41.7/33.1	24.2/21.0	5.9/5.0	3.0/0.6
1:2	70.2/74.8	20.0/14.7	42.4/50.4	25.3/21.3	8.3/8.4	4.0/5.2
1:3	78.4/79.0	14.2/18.0	41.0/46.0	25.1/20.5	11.9/11.8	8.6/3.7
1:4	90.3/91.6	11.7/15.4	35.6/42.3	19.7/16.5	15.6/13.8	17.4/12.0
1:5	94.5/96.0	8.3/12.0	31.4/40.2	18.6/15.0	6.4/16.1	35.3/16.7

примечание: вместе с толилэтаном.

числитель - данные с участием H_2O_2 (35%-ный водный раствор)

знаменатель - данные с участием гидропирита

Такая последовательность подтверждается, тем что наряду с толилукусным альдегидом в оксидате накапливается также значительное количество п-метилацетофенона.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить область максимальной конверсии стирола и его метилпроизводных в

условиях селективного образования продуктов окисления: оксиранов и альдегидов, соответствующей структуры. Селективность образования этих соединений наряду с различными факторами зависит также от положения метильной группы в исходном углеводороде и меняется в следующей последовательности:

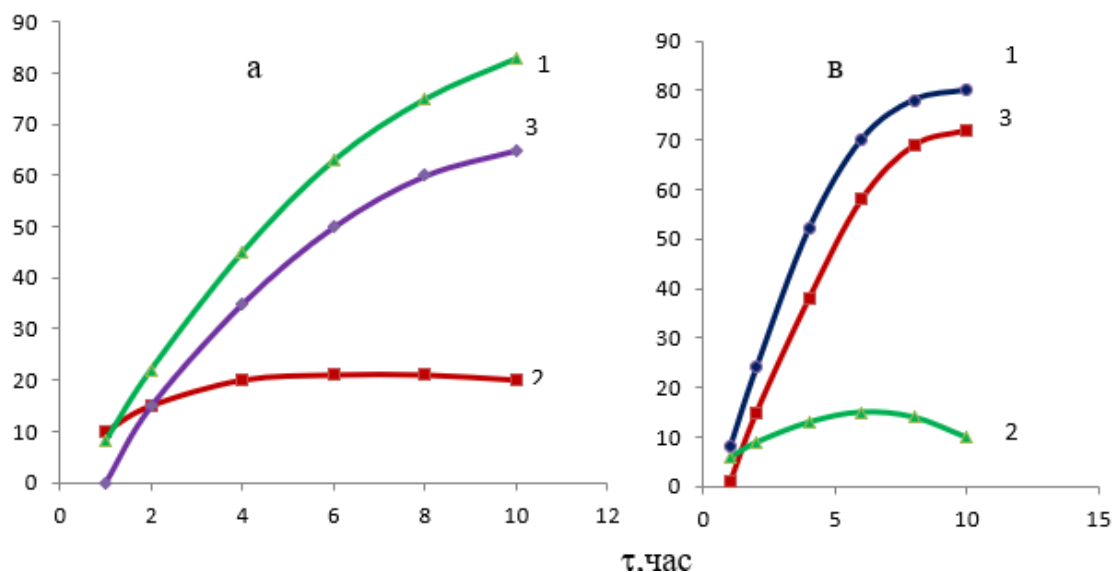
стирол~*n*-метилстирол> α -метилстирол.

Рис. 3. Динамика окисления *n*-винилтолуола 35%-ным водным раствором H₂O₂ (а) и гидроперитом (в) в присутствии CH₃COOH. При температуре 80 °С, кат-р: CePO₄ ·PW₁₂O₄₁-n H₂O, мольн. соотн. Вт: H₂O₂=1:2
 1. конверсия винилтолуола .2-*n*-толилоксиран, 3. альдегиды+кетонь.

Таблица 2.

Влияние концентрации уксусной кислоты на состав продукта окисления *n*-винилтолуола в присутствии гидроперита [H₂O₂ + CO(NH₂)₂], кат-р: CePO₄ ·PW₁₂O₄₁-n H₂O/МУМ, мольн. соотн.п- Вт: CH₃COOH :H₂O₂=1:0,2;2,2, T=80 °С, τ=7ч)

Концентрация CH ₃ COOH, %	Конверсия п- Вт, %	Состав оксидата, мол%				
		толил-оксиран	толуиловый альдегид.	толил-уксусн. альдегид.	толил этандиол	толуиловая К-та
95	74.8	14.7	50.4	21.3	8.4	5.2
80	74.6	14.0	48.3	22.3	6.0	4.7
65	68.5	12.3	48.4	27.8	8.7	2.8
50	59.4	12.0	46.4	30.7	10.9	-
40	51.8	11.5	42.3	35.2	11.8	-

Выводы.

Разработан метод жидкофазного окисления *n*-метилстирола в соответствующие альдегиды и эпоксиды в присутствии псевдогомогенной каталитической системы CePO₄·PW₁₂O₄₁·nH₂O/МУМ, приготовленной на основе аммоний-додекавольфрамата, нитрата церия (III), H₃PO₄ и мезопористого углеродного материала. Установлено, что превращение *n*-метилстирола протекает в двух направлениях.

- эпоксидирование по кратной связи без изменения структуры исходного субстрата.
- изомеризация оксиранового цикла с образованием соответствующих альдегидов.

При мольном соотношении 4-ВТ: H₂O₂=1:1-2 основными продуктами реакции являются толилоксиран и *n*-толуиловый альдегид, а при мольном соотношении 4-ВТ: H₂O₂=1:4-6 в оксидате превалирует толуиловая кислота. С уменьшением

концентрации CH₃COOH кислоты наблюдается симбатное снижение конверсии исходного углеводорода. При температуре 80 °С и продолжительности 7 часов, а также при понижении концентрации кислоты конверсия *n*-винилтолуола снижается от 75,0 до 51,8%.

В присутствии разбавленной уксусной кислоты эпоксидирование субстрата сопровождается гидролизом оксирана, дегидратацией диола и изомеризацией непредельного спирта. Содержание толилоксирана и толуилового альдегида в оксидате существенно уменьшается, а количество толилуксусного альдегида увеличивается от 21,3 до 35,2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tiago A. G. Duarte, Ana C. Estrada, Mário M. Q. Simões, Homogeneous catalytic oxidation of styrene and styrene derivatives with hydrogen peroxide in the

- presence of transition metal substituted polyoxotungstates. (2015). *Catal. Sci. Technol.*, Amsterdam ; Boston : Elsevier, 2008, №5, pp.351-363
2. S Ted Oyama, *Modern Oxidation Methods*, ed. J.E. Bäckvall, Wiley-VCH, Weinheim, 2004
 3. Ye Liu, Hong-Jiao Zhang, Yong Lu. Mild oxidation of styrene and its derivatives catalyzed by ionic manganese porphyrin embedded in a similar structured ionic liquid *Green Chem.*, 2007, №9, pp. 1114-1119
 4. Zhang Zhang. Selective Oxidation of Styrene in Ionic Liquid and its Reaction Kinetics./ Zhang Zhang, Li Hui, Liu Yürong ,Ye Yühua . // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry.*- 2009,-v. 39, pp.144-148 , № 3 ,2008.
 5. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978.431 с
 6. Haber J. Co-oxidation of styrene and isobutyraldehyde in the presence of polyaniline-supported metalloporphyrins./ J. Haber, M.Kłosowski, J.Połtowicz // Original research article *Journal of molecular catalysis A:Chemical*, -2003, -v. 201,- №1–2,- pp. 167-178
 7. Huan Liu. An effective approach to preparing MgO–Ag NPs–CNFs and Al₂O₃–Ag NPs–CNFs for styrene epoxidation./ Huan Liu, Jie Bai, Chunping Li, Wei Xu, Weiyan Sun, Tong Xu, Yarong Huang, Hongqiang Li. // *RSC Advances.*, -2014,-v. 4,- p.3195 /2013.
 8. Hulea, V. Styrene oxidation with H₂O₂ over Ti-containing molecular sieves with MFI, BEA and MCM-41 topologies / V. Hulea, E.Dumitriu// *Applied Catalysis A*, -2004,- v. 277, -№. 1–2, -p. 99.
 9. I-Ching Chiu, Continuously variable transmission fluid and method of making same // (US) Patent № 20040242441 US Houston, TX Б-2004.
 10. Ishii Y. Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride: epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1,2-diols and olefins/ Y.Ishii, K.Yamawaki, T Ura. et al // *The Journal of Organic Chemistry*, -1988. -v. 53,- № 15.- pp. 3587-3593.