

УДК 547.58:541.127:542.943

ХИМИЯ

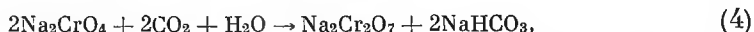
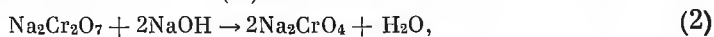
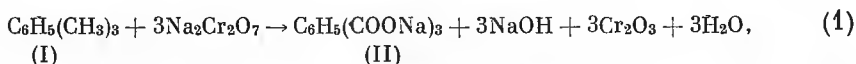
М. И. ФАРБЕРОВ, В. А. ЛЫСАНОВ, А. В. БОНДАРЕНКО,
Ю. А. МОСКВИЧЕВ, Б. Н. БЫЧКОВ, Г. С. МИРОНОВ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИ-, ОКСИ- И АМИНОКАРБОНОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

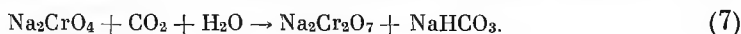
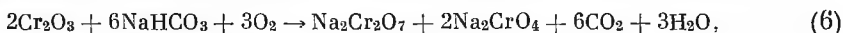
(Представлено академиком М. И. Кабачником 8 I 1976)

Ароматические поли-, окси- и аминоткарбонные кислоты — важные продукты для синтеза термостойких пластических масс. Одним из новых эффективных методов синтеза этих соединений является окисление метилзамещенных ароматических углеводородов водным раствором бихромата натрия в присутствии углекислого газа под давлением (1). В отличие от классического метода окисления хроматами и бихроматами щелочных металлов в растворах сильных кислот, этот метод позволяет осуществить процесс в практически нейтральной среде и, что самое важное, полностью регенерировать окислитель (бихромат никеля) простым и экономическим способом.

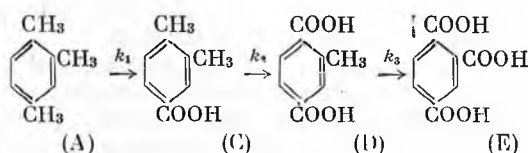
Основные закономерности реакции были исследованы нами на примере окисления псевдокумола (I) до натриевой соли тримеллитовой кислоты (II). Химизм процесса может быть представлен следующим образом:



Образующаяся по реакции (1) щелочь может взаимодействовать с исходным бихроматом натрия, превращая его в хромат, обладающий значительно более слабыми окислительными свойствами (реакция (2)). Роль углекислого газа заключается, с одной стороны, в нейтрализации выделяющейся щелочи (реакция (3)), а с другой — в превращении хромата натрия в бихромат (реакция (4)). В общем виде процесс может быть представлен уравнением (5). Окись хрома, образующаяся при окислении, легко выделяется и практически количественно превращается в бихромат натрия (реакции (6), (7)), который снова используется в процессе.



Изучение кинетики и механизма реакции окисления ПДК бихроматом натрия (БХН) показало, что реакция протекает через ряд четко выраженных стадий:



Распределение продуктов в ходе процесса (рис. 1) характерно для последовательно-параллельных реакций и описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$d[A]/dt = -k_1[A][B]; \quad (8)$$

$$d[B]/dt = -k_1[A][B] - k_2[C][B] - k_3[D][B]; \quad (9)$$

$$d[C]/dt = k_1[A][B] - k_2[C][B]; \quad (10)$$

$$d[D]/dt = k_2[C][B] - k_3[D][B]; \quad (11)$$

$$d[E]/dt = k_3[D][B], \quad (12)$$

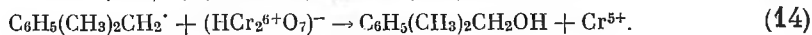
где $[B]$ — концентрация БХН, $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$, $[E]$ — концентрации компонентов в момент времени t , мол/л; k_1 , k_2 , k_3 — константы скорости реакции. Решение системы уравнений на ЭЦВМ позволило определить константы скорости и энергию активации всех стадий процесса (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Константы скорости и энергия активации окисления псевдокумола бихроматом натрия. Начальная концентрация псевдокумола 0,2 мол/л; бихромата натрия 0,6 мол/л. Давление CO_2 60 атм

Константа скорости, л/моль·час	200°	210°	220°	230°	E , ккал/мол
k_1	10,0	22,0	39,0	67,0	25,3
k_2	1,65	3,40	6,40	11,30	26,1
k_3	1,05	2,05	4,20	8,20	26,8

В соответствии с проведенными исследованиями и литературными данными ⁽²⁾ наиболее вероятным, по нашему мнению, для данной реакции является свободнорадикальный механизм:



(III)

Аналогично происходит дальнейшее превращение (III) спирта через стадию образования альдегида в кислоту.

Исходя из принципа стационарности и после ряда преобразований ⁽³⁾ уравнение математической модели процесса приобретает следующий вид:

$$k = \frac{X}{tC_0^{1/2}(n-3X)^{1/2}(1-X)[\text{H}_2\text{O}]^{1/2}},$$

где k — кажущаяся константа скорости реакции; t — продолжительность процесса; n — соотношение БХН:ПДК; X — выход ТМК в молях на 1 моль псевдокумола; C_0 — начальная концентрация псевдокумола, мол/л.

Сравнение экспериментальных данных и результатов решения уравнения показало хорошее соответствие математической модели и, следовательно, принятого механизма реакции реальному процессу в исследованных условиях.

Изучение основных закономерностей процесса окисления алкилароматических углеводородов бихроматом натрия в присутствии углекислого газа позволило синтезировать целый ряд других продуктов, получение которых другими методами весьма затруднительно.

Условия получения наиболее важных из синтезированных соединений приведены в следующей последовательности: исходные соединения; продукт реакции; температура реакции (°C); продолжительность (час); молярное соотношение углеводород: бихромат натрия; выход %.

Псевдокумол; тримеллитовая кислота; 270°; 4,0; 1 : 3,1; 94,0%.

Ди-*о*-ксилилэтан; 3,4,3',4'-бензофенонтетракарбоновая кислота; 270°; 2,0; 1 : 6; 92,6%.

2,3,6,7-Тетраметилантрахион; 2,3,6,7-антрахионтетракарбоновая кислота; 240°; 2,0; 1 : 4,5; 89,1%.

2-Метил-5-этилпиридин; пиридин-2,5-дикарбоновая кислота; 230°; 2,0; 1 : 3; 86,7%.

3,4,3',4'-Тетраметилдифенилсульфон, 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилсульфон, 270°; 3,0; 1 : 4,5; 95,8%.

Давление углекислого газа во всех опытах около 70–75 атм.

Новой областью применения реакции окисления бихроматами щелочных металлов является предложенный нами одностадийный метод синтеза

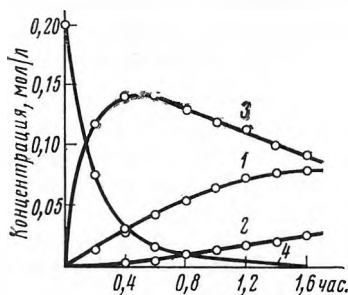


Рис. 1

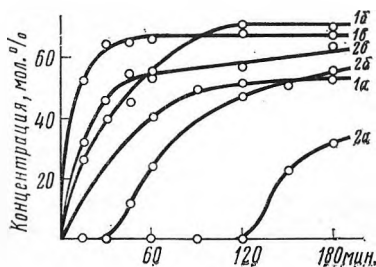


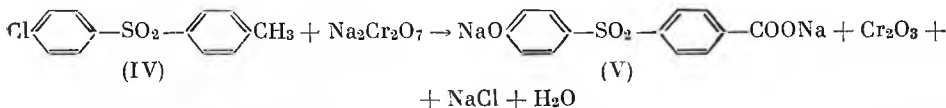
Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления метилфталевых (1), тримеллитовой (2) и диметилбензойных кислот (3), расходования псевдокумола (4). Температура 200° С. Начальные концентрации: псевдокумола 0,2; бихромата натрия 0,6 мол/л. Давление CO_2 — 60 атм. Точки соответствуют экспериментальным, а кривые — расчетным значениям концентрации

Рис. 2. Кинетические кривые накопления карбоксильных (1) и гидроксильных (2) групп в продуктах совместного окисления и гидролиза 4-метил-4'-хлордифенилсульфона. Начальная концентрация ДФС 0,2 мол/л; Молярное соотношение ДФС : БХН = 1 : 1. Температура: а — 230°, б — 250°, в — 270° С

окси- и аминокарбоновых кислот окислением соответствующих метилхлорзамещенных ароматических соединений. Реакция в этом случае осуществляется без углекислого газа, а выделяющееся при окислении метильных групп основание (реакция (1)) расходуется на нуклеофильное замещение атома галогена. Наиболее легко реакция протекает с соединениями, в которых атом галогена активирован электроноакцепторными группами, например, в ряду дифенилсульфона (ДФС).

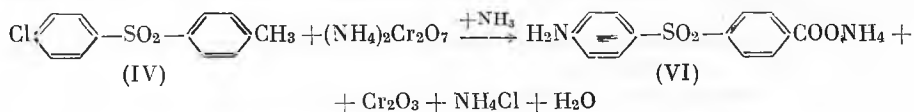
Основные закономерности процесса нами были изучены на примере реакции совместного окисления и гидролиза 4-метил-4'-хлордифенилсульфона (IV) до 4-окси-4'-карбоксидифенилсульфона в виде его натриевой соли (V):



Исследование реакции показало, что сначала происходит окисление метильной группы, а затем гидролиз атома хлора промежуточно образующегося 4-хлор-4'-карбоксидифенилсульфона, о чем свидетельствует характерное распределение продуктов в ходе реакции (рис. 2). В найденных оптимальных условиях (температура 270° С; продолжительность 2 часа; молярное соотношение ДФС : БХН 1 : 1,5) выход целевого продукта составляет около 90%.

Использование в качестве окислителя бихромата аммония позволяет получить с высокими выходами, в одну стадию, соответствующие амина-

карбоновые кислоты ряда дифенилсульфона, например 4-амино-4'-карбоксидифенилсульфон в виде аммонийной соли (VI):



В найденных условиях (температура 270° С; продолжительность 3 часа; мольное соотношение ДФС: бихромат аммония 1 : 3 и при введении дополнительного количества аммиака 10–20 молей на моль углеводорода) выход целевого продукта составил 85 %.

Результаты, полученные при исследовании предложенного нами одностадийного метода синтеза окси- и аминокарбоновых кислот ряда дифенилсульфона, позволяют предположить возможность использования этой реакции для получения целого ряда других кислот со смешанными функциями.

Ярославский политехнический институт

Поступило
24 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ D. Drayer, Hydrocarbon Processing, в. 50, 146 (1971). ² K. B. Wiberg, R. J. Evans, Tetrahedron, № 8, 343 (1960). ³ В. А. Лысанов, Б. Н. Бычков и др., Кинетика и катализ, т. 16, в. 5, 1328 (1975).