

И.И. Мосееву

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. № 000054

МАКАРОВ
Александр Павлович

УДК: 541.128:541.49:546.881:542.943.7:546.215

КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ В ГИДРОПЕРЕКИСНОМ ОКИСЛЕНИИ
2-АЛКИЛАНТРАЦЕНОВ

Специальность 02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1987

*Глубокоуважаемому
Славе Васильевичу,
учителю и наставнику,
с огромной благодарностью.
А. Макарян*

Работа выполнена в ордене Ленина институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР и в научно-исследовательском институте органических полупродуктов и красителей, НИОПИК, г. Москва.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор

И.И.Моисеев

кандидат химических наук, ст. науч. сотр.

О.А.Полотняк

Официальные оппоненты: доктор химических наук

Е.Г.Ильин

кандидат химических наук, ст. науч. сотр.

О.Л.Калия

Ведущее предприятие: Московский институт тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, г. Москва.

Защита состоится "22" окт 1987 г. в ___ часов на заседании Специализированного Совета К 002.37.02 в институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР, 117071, Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ АН СССР.

Автореферат разослан "14" снт 1987 г.

Ученый секретарь Специализированного

Совета, кандидат химических наук

Э.Г.Жуков
Э.Г.Жуков

Актуальность работы. Алкилантрахиноны используют в производстве красителей, в целлюлозно-бумажной промышленности и в ряде других отраслей народного хозяйства, 2-этилантрахинон - ключевой компонент каталитической системы в производстве пероксида водорода.

Настоящая работа проводилась в соответствии с приказом Минхимпрома № 346 от 01.06.82г. в рамках программы, направленной на создание экологически приемлемого и экономически эффективного метода получения 2-этилантрахинона, а также заданий Общесоюзной целевой комплексной программы О.Ц. 014 (задания 07.01.Н5, 07.02.Н1в) и дополнения к приказу-постановлению Минхимпрома и АН СССР от 13.08.81 № 470/101 (задание 1.07.20.04), и тематическими планами МНПО "НИОПИК" (заказ-наряд С-04839000519) и ИОНХ АН СССР.

В качестве объекта исследования было выбрано осуществленное впервые в настоящей работе окисление 2-этилантрацена гидропероксидами в среде уксусной кислоты, содержащей соединения ванадия. В отличие от подробно исследованного механизма действия соединений молибдена и вольфрама каталитические свойства комплексов ванадия в гидроперекисном окислении были мало изучены.

Цель работы заключалась в разработке метода окисления 2-этилантрацена в 2-этилантрахинон. Для достижения этой цели была поставлена задача изучить превращения 2-этилантрацена, пероксида водорода и пероксиуксусной кислоты в среде уксусной кислоты, содержащей соединения ванадия, исследовать состояние соединений ванадия в этих растворах, выяснить роль различных пероксокомплексов ванадия в этом процессе; для получения более полной информации об активации гидропероксидов комплексами ванадия (+5) исследовать кинетику разложения H_2O_2 , $AsOON$ и их смесей в среде $AsOH$, содержащих соединения ванадия.

Научная новизна. Впервые обнаружена способность комплексов ванадия катализировать окисления 2-алкилантраценов гидропероксидами и осу-

1
цествлять разложение гидропероксидов по молекулярному пути. Впервые установлено, что H_2O_2 и AsOOH взаимно (синергически) ускоряют разложение друг друга в уксуснокислых растворах соединений ванадия. Впервые обнаружено образование комплекса ванадия (+5) с анион-радикалом $\text{O}_2^{\cdot -}$ в реакциях $\text{V} (+5)$ с H_2O_2 в среде AsOH . Исследованы кинетика и механизм окисления 2-этилантрацена в 2-этилантрахинон, а также разложение H_2O_2 и AsOOH , обнаружено промежуточное образование 9,10-дигидро-9,10-эпидиоксиантрацена, указывающее на перенос синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) от комплекса $\text{V} (+5)$ к субстрату, и на основании полученных данных предложена схема процесса.

Практическая значимость. Разработан метод гидроперекисного окисления 2-этилантрацена в 2-этилантрахинон в растворах уксусной кислоты, содержащих соединения ванадия. Метод характеризуется приемлемым для практики выходом целевого продукта и практическим отсутствием трудноуничтожаемых отходов и промышленных стоков. Полученные данные по механизму активации гидропероксидов комплексами ванадия, не имеющие аналогов в литературе, могут быть использованы в качестве теоретической основы при осуществлении в присутствии той же каталитической системы окисления других конденсированных ароматических углеводородов с целью получения кинонов и других ценных продуктов. Результаты данной работы существенны также в связи с развитием химии ванадия, его пероксокомплексов.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на У Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1983 г., на конференции ИОНХ АН СССР, 1984 г. (вторая премия), на УІ Всесоюзной конференции по окислению органических веществ, Львов, 1986 г., на У Международном симпозиуме по гомогенному катализу, Кубе (Япония). По материалам диссертации опубликовано 11 работ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения,

пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 76 рисунков и 8 таблиц, библиография содержит 139 наименований.

На защиту выносятся: кинетические закономерности разложения H_2O_2 и $AsOOH$ и окисления 2-этилантрацена этими гидропероксидами (как индивидуальными, так и их смесями), катализируемых комплексами ванадия в среде $AsOH$; основные черты механизма активации гидропероксидов, включающего перенос кислорода в синглетном состоянии от комплекса ванадия (+5) к субстрату.

В I главе рассмотрены данные по методам получения, свойствам и структуре пероксокомплексов ванадия, их роли в каталитическом окислении ряда органических веществ гидропероксидами, а также данные по кинетике этих реакций. Во 2 главе описаны методы получения исходных веществ, проведения экспериментов и анализа продуктов реакции. В главе 3 рассмотрены данные по методам синтеза 2-этилантрахинона. Результаты исследования кинетики и механизма катализируемого комплексами ванадия разложения H_2O_2 и $AsOOH$ в среде $AsOH$ приведены в главе 4. Пятая глава посвящена изучению кинетики и механизма окисления 2-этилантрацена. В этой же главе с учетом результатов исследования разложения гидропероксидов представлена общая схема процесса.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Вещества, использованные в работе, за исключением V_2O_5 и NH_4VO_3 , дополнительно очищали перегонкой или перекристаллизацией. Безводную пероксиуксусную кислоту получали из концентрированного H_2O_2 и боруксусного ангидрида, 2-этилантрацен получали восстановлением технического 2-этилантрахинона с последующей перекристаллизацией полученного продукта.

Кинетические исследования проводили в стеклянном термостатируемом реакторе, отбирая пробы для анализа. Концентрацию гидропероксидов определяли йодометрическим или перманганатометрическим титрованием, а концентрацию 2-этилантрацена и 2-этилантрахинона — методом ГЖХ (хроматограф "Цвет - Г21", ДИП). Для определения и идентификации других продуктов в оксидате были использованы ЯМР-спектрометр "Bruker CPX - 300", масс-спектрометр "VERMAG R10-10C" и ЭПР-спектрометр "Bruker ER-200D", а также сканирующий спектрофотометр фирмы "OPTON" для количественного определения веществ на пластинах "Silufol" для ТСХ. Для изучения скорости выделения и состава реакционных газов использовали газоанализатор ВТИ - 2.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Методы синтеза 2-этилантрахинона.

В настоящее время в мировой практике 2-алкилантрахиноны получают, используя реакцию Фриделя-Крафтса. Большое количество трудноутилизуемых жидких стоков ($93 \text{ м}^3/\text{т}$) и вредных выбросов ($100 \text{ м}^3/\text{т}$ хлористого водорода), а также высокий материальный индекс ($19,3 \text{ т}/\text{т}$) в производстве 2-этилантрахинона ограничивают как масштабы промышленного использования этого метода, так и его тиражирование.

В ходе поиска приемлемых методов получения 2-этилантрахинона (ЭАХ) нами были исследованы следующие пути:

1. Алкилирование антрахинона этанолом, этиленом, хлорэтилом в жидкой и газовой фазах в присутствии кислот Льюиса и на кислотных катализаторах соответственно.
2. Конденсация фталевого ангидрида с этилбензолом в газовой фазе на кислотных катализаторах.
3. Алкилирование или ацетилирование антрацена в жидкой фазе в при-

существовании кислот Льюиса с последующим превращением 2-этил(ацетил)-антрацена в ЭАХ.

Опыты показали, что ни один из этих методов не может быть положен в основу промышленного получения ЭАХ из-за низкой селективности. Наиболее приемлемым представлялось окисление 2-этилантрацена (ЭА), получаемого при дегидроциклизации 2-бензил-4-этилтолуола, метод синтеза которого был разработан во ВНИИНефтехиме Леннефтехимпрома СССР.

При выборе метода окисления ЭА в ЭАХ мы остановились на каталитическом окислении гидропероксидами, поскольку в этом методе, используя достаточно дешевый окислитель, можно добиться высоко-селективного использования субстрата. Изучение наиболее распространенных катализаторов гидроперекисного окисления (соединения Mo, V, W), различных гидропероксидов (H_2O_2 , AsO_3H , гидропероксидтрет.-бутила) и растворителей ($AsOH$, этанол, толуол) показало, что по скорости реакции среди исследованных систем резко выделяется катализируемое соединениями ванадия окисление ЭА пероксидом водорода и пероксиуксусной кислотой в среде $AsOH$. Поэтому дальнейшие исследования были сосредоточены на изучении именно этой системы.

Опыты показали, что в интервале концентраций ЭА 0,005-0,1 М, H_2O_2 0,1-1,0 М, NH_4VO_3 10^{-5} - 10^{-3} М и температуре 30-80°C, а также при добавлении в реакционный раствор до 0,1 М $HClO_4$ выход ЭАХ может достигать 85% при производительности до 100 г/л·час что удовлетворяет требованиям практики.

Главным превращением гидропероксидов, конкурирующим с их целевым использованием, является разложение с образованием O_2 . С целью выявления оптимальных условий осуществления процесса окисления ЭА, а также углубленного изучения механизма взаимодейст-

вия гидропероксидов с соединениями ванадия мы предприняли исследование кинетики и механизма как окисления 2-этилантацена, так и разложения гидропероксидов.

2. Разложение гидропероксидов в среде уксусной кислоты.

Известно, что превращения H_2O_2 в отсутствие соединений переходных металлов включают в себя обратимое образование из H_2O_2 и $AcOH$ пероксиуксусной кислоты, которая затем разлагается с образованием в основном O_2 и $AcOH$, а также CO_2 и ряда других продуктов. Сопоставление скоростей термического (табл. I) и катализируемого комплексами ванадия (см. ниже) разложения гидропероксидов в среде $AcOH$ показало, что при одной и той же температуре скорость термического распада по крайней мере на два порядка ниже минимальной скорости катализируемого во всем изученном интервале концентраций катализатора.

Таблица I.

Константы скорости и энергии активации реакций
в системе $H_2O_2 - AcOH$

Реакция *	$k_{эфф}$			$E_{акт}$ ккал/моль
	65°	75°	85°	
$H_2O_2 + AcOH =$				
$AcOOH + H_2O (M^{-1}c^{-1})$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	12,2
Разложение $AcOOH (c^{-1})$	$15,3 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	14,0

* В скобках указана размерность $k_{эфф}$.

В связи с этим более подробно термический распад гидропероксидов не изучали и его вкладом в скорость реакции при изучении каталитического разложения пренебрегали.

При концентрации гидропероксидов $10^{-3} - 1,0$ M и NH_4VO_3 10^{-6}

10^{-3} М при $20-50^{\circ}\text{C}$ скорость разложения H_2O_2 и AsOON в уксуснокислых растворах при их совместном присутствии много больше скорости распада индивидуальных гидропероксидов при той же температуре и концентрации катализатора. При постоянной сумме начальных концентраций H_2O_2 и AsOON скорость реакции зависит от их начального соотношения (рис. I) и растет с увеличением доли AsOON вплоть до соотношения 10:1 между ними. До тех пор, пока в реакционном растворе присутствуют оба гидропероксида, они расходуются с одинаковой скоростью, что не противоречит механизму, согласно которому продукты реакции появляются в стадии, в которой принимают участие как катализатор, так и оба реагента. Для дальнейшего изучения этой реакции исследовали кинетику разложения как индивидуальных гидропероксидов, так и их смесей.

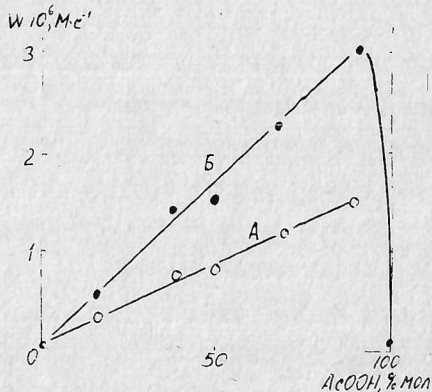
Пероксид водорода в растворе AsOH ниже 50°C и при 10^{-4} М разлагается главным образом на кислород и воду



выход CO_2 не превышает 1-4%. Скорость реакции (1) подчиняется кинетическому уравнению

$$W_1 = k_1 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][V(+5)]_x}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2),$$

Рис. I. Зависимость начальных скоростей разложения гидропероксидов от соотношения $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ и $[\text{AsOON}]_0$ при их постоянной (10^{-2} М) сумме, 20°C , $[\text{NH}_4\text{VO}_3] = 2 \cdot 10^{-6}$ М. А - скорость расходования H_2O_2 ; Б - суммарная скорость расходования H_2O_2 и AsOON .



где: $k_I = 0,76 \pm 0,1 \text{ с}^{-1}$ при 30°C и $5,2 \pm 0,18 \text{ с}^{-1}$ при 50°C .

Ингибиторы радикальных реакций (п-нитрозодиметиланилин (НДМА) три (трет.-бутил) фенол (ТТБФ), 2-этилантахинон) в концентрации 10^{-3} M не блокируют разложение H_2O_2 , а лишь несколько замедляют его. Эти факты ставят под сомнение цепной механизм реакции, т.к. могут быть с ним согласованы лишь при необычно большой скорости иницирования цепи.

Для определения состояния катализатора исследовали спектры ЯМР ^{51}V (рис.2) и ЭПР (рис.3) реакционных растворов. В отсутствие H_2O_2 (рис.2.а) в спектре ЯМР ^{51}V наблюдается сигнал при -542 м.д. отвечающий сольватированному катиону VO_2^+ . В области $-520 - -580 \text{ м.д.}$, характерной для моно- и биядерных оксокомплексов $\text{V}(+5)$ в воде, также имеются сигналы с хим. сдвигом -555 и -577 м.д. , указывающая на образование аналогичных соединений $\text{V}(+5)$ в среде AsOH .

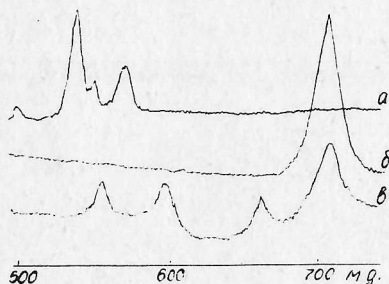


Рис.2. Спектры ЯМР ^{51}V растворов NH_4VO_3 в AsOH , 20°C .

а - $[\text{NH}_4\text{VO}_3] = 10^{-2} \text{ M}$;

б - то же + $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,5 \text{ M}$, 5-15

Мин. после начала реакции;

в - то же, 75 мин,

($[\text{H}_2\text{O}_2] < 0,01 \text{ M}$)

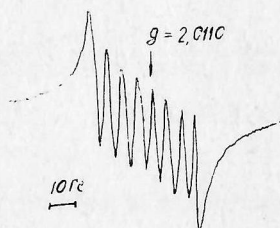
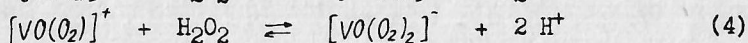
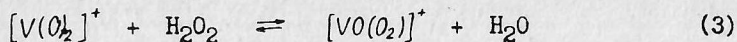


Рис.3. Спектр ЭПР раствора H_2O_2 и NH_4VO_3 в AsOH , 20°C .

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ M}$, $[\text{NH}_4\text{VO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$.

Известно, что сигналы полиядерных оксокомплексов $V(+5)$ смещены в слабое поле, поэтому сигнал с хим. сдвигом -503 м.д., по-видимому, следует отнести к полиядерному оксокомплексу $V(+5)$.

В нейтральных и кислых средах $V(+5)$ образует с H_2O_2 моно- и дипероксокомплексы типа* $[VO(O_2)]^+$ и $[VO(O_2)_2]^-$. Основываясь на известных спектрах для моно- и дипероксокомплексов $V(+5)$ в H_2O , уширенный синглет при -710 м.д., появляющийся при введении H_2O_2 в уксуснокислый раствор при низких концентрациях NH_4VO_3 (рис.2.б), можно отнести, по-видимому, к мономерному дипероксокомплексу ванадия $(+5)$. Таким образом, как показывает рис.2.б, взаимодействие H_2O_2 с комплексами $V(+5)$, независимо от природы комплексов V в исходном растворе, приводит, вероятнее всего, к одному и тому же дипероксокомплексу $VO(O_2)_2$, концентрация которого намного превышает концентрацию других соединений ванадия в реакционном растворе.



По мере уменьшения $[H_2O_2]$ в ходе реакции относительная интенсивность синглета при -710 м.д. падает и появляются сигналы (рис. 2.в), отвечающие, вероятно, оксо- и монопероксокомплексам $V(+5)$.

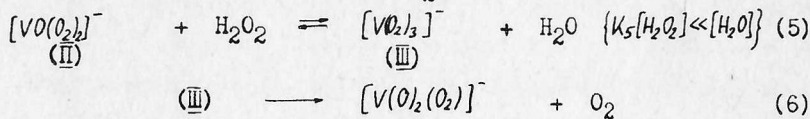
Скорость разложения гидропероксидов не зависит от того, какое из соединений ванадия (NH_4VO_3 , V_2O_5 , $VO(acac)_2$) первоначально присутствовало в растворе. По-видимому, в начальный момент происходит быстрое окисление $V(+4)$ (в случае использования $VO(acac)_2$) гидропероксидом до $V(+5)$ и во всех случаях в результате быстрого обмена лигандами образуется один и тот же набор комплексов ванадия. Исходя из этого в большинстве опытов использовали NH_4VO_3 .

*— Здесь и далее в формулах комплексов ванадия показаны только оксо- и пероксолиганды.

В опытах по катализируемому разложению H_2O_2 вплоть до конверсии 90% в спектрах ЭПР наблюдается октет со следующими характеристиками: $g = 2,0110$, $A = 4,9$ Гс (см. рис.3), который отвечает комплексу $V(+5)O_2^-$ (\bar{I}).

С целью выяснения возможной роли радикально-цепных превращений в распаде H_2O_2 с участием (\bar{I}) мы сопоставили кинетические данные по изменению концентрации (\bar{I}) и разложения H_2O_2 . В отсутствии ингибиторов радикальных реакций в кварцевых ампулах максимальная концентрация (\bar{I}) достигается в течение первых же секунд после смешения реагентов и спустя 30-40 сек., когда возможны первые измерения, фиксируется лишь монотонное уменьшение $[(\bar{I})]$, скорость которого пропорциональна $[NH_4VO_3]$ и $[(I)]$. Ингибиторы (ЭА, ДМА, ТТБФ) уменьшают максимум концентрации (\bar{I}) и сдвигают его по времени от начала реакции. Замена материала реактора (кварц на пирекс) приводит к резкому ускорению расщедования (\bar{I}). Сравнение влияния этих и других факторов на расщедование (\bar{I}) и H_2O_2 (табл.2) указывает, что (\bar{I}), очевидно, не может быть промежуточным продуктом разложения H_2O_2 по основному маршруту. Таким образом, разложение H_2O_2 протекает без участия радикала (\bar{I}) и, по-видимому, других свободных радикалов.

Кинетическому уравнению (2) в принципе удовлетворяет простейшая схема, согласно которой доминирующий в растворе дипероксокомплекс превращается в комплекс с тремя пероксогруппами, который затем медленно разлагается, выделяя O_2 :



Разложение $AsOON$, катализируемое комплексами $V(+5)$, в среде $AsOH$ при 30-50°C протекает в основном по реакции:

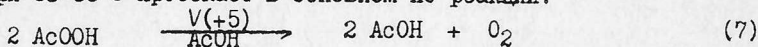


Таблица 2.

Влияние различных факторов на расходование (I) и H_2O_2

Фактор	$d[(I)]/d\tau$	$d[H_2O_2]/d\tau$
Материал реактора	зависит	не зависит
Отношение поверхность : объем	зависит	не зависит
H_2O	не зависит	зависит
Антрацен	зависит	не зависит

Во всех кинетических опытах концентрация H_2O_2 , который мог бы образоваться при гидролизе $AsOON$, не достигала подлежащей определению перманганатометрическим методом величины (10^{-4} М).

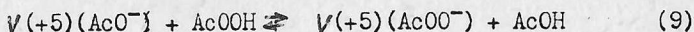
На кинетических кривых расходования $AsOON$ нет индукционного периода, ингибиторы радикальных реакций (ТТВС и тетранитрометан, взятые в концентрациях 10^{-3} М) не влияют на W_f , свидетельствуя об отсутствии или пренебрежимо малом вкладе в реакцию инициированного свободно-радикального разложения $AsOON$. Подтверждением этого служит также отсутствие в спектрах ЭПР при 77 и 293 К сигналов от парамагнитных частиц ($V(+4)$, $AsO\cdot$, $HO_2\cdot$ и др.).

Сильные протонодонорные кислоты (H_2SO_4 , $HClO_4$) в концентрации 10^{-2} М не влияют на W_f . Кинетический изотопный эффект реакции (7) при замене $AsOH$ и $AsOON$ на $AsOD$ и $AsOOD$ при $30^\circ C$ близок к единице. Эти данные позволяют исключить в лимитирующей стадии каталитического цикла протонирование молекулы $AsOON$ или комплекса $AsOON$ с атомом ванадия, а также любые другие стадии, включающие перемещение H-атома.

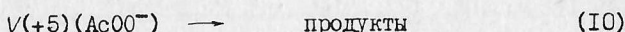
Начальная скорость реакции (7) пропорциональна концентрации катализатора, а величина $I/W_{f(0)}$ линейно зависит от $I/[AsOON]_0$, в соответствии с кинетическим уравнением:

$$W_{7(a)} = \frac{\alpha [AcOOH]_0 [V(+5)]_z}{1 + \beta [AcOOH]_0} \quad (8)$$

с простейшей схемой реакций, где в первой стадии происходит быстрое замещение какого-либо ацидолиганда, например AcO^- , на $AcOO^-$:



а комплекс, ответственный за появление наблюдаемых продуктов, возникает в результате медленного и лимитирующего всю реакцию превращения комплекса с пероксиацетатным лигандом:



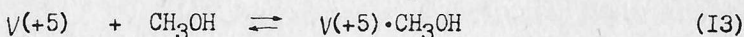
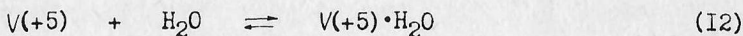
В уравнении (9) $\alpha = k_{10}k_9$ и $\beta = k_9$. При $30^\circ C$ $k_{10} = 6,0 \text{ с}^{-1}$ и $k_9 = 18,7 \text{ M}^{-1}$.

Лимитирующая стадия (10) может, в частности, представлять собой перегруппировку:



в ходе которой один из атомов O координированного перацетатного лиганда и атом O соседней ванадильной группы превращаются в пероксолиганд. Примеры внутрисферных превращений, в которых ванадильная группа переходит в пероксолиганд, известны. Как будет показано ниже, комплекс (V) способен быстро реагировать с $AcOOH$ с выделением O_2 и регенерацией исходной формы катализатора.

Реакцию (7), как и реакцию (1), тормозит H_2O и метанол, являющийся побочным продуктом реакции (?). По-видимому, молекулы H_2O и CH_3OH могут конкурировать с $AcOOH$ за место в координационной сфере ванадия (реакции (12) и (13)), понижая равновесную концентрацию комплекса (IV), ответственного за наблюдаемую реакцию.

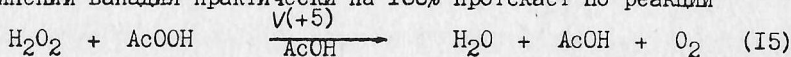


С учетом этих реакций уравнение (8) примет вид:

$$W_{2(0)} = \frac{k_{10}K_9[A_2O_2][V(+5)]_z}{1 + \sum K_x[X] + K_9[A_2O_2]} \quad (14)$$

где $K_x = K_{I2}$ и K_{I3} , а $X = H_2O$ и CH_3OH . Справедливость уравнения (14) подтверждается линейной зависимостью обратных величин $W_{2(0)}$ от концентраций воды и метанола. Найденные значения K_{I2} и K_{I3} составляют соответственно 11 M^{-1} и 900 M^{-1} при 30°C .

Совместное разложение H_2O_2 и AsO_3H в уксуснокислых растворах соединений ванадия практически на 100% протекает по реакции



В интервале концентраций NH_4VO_3 , $(0,5-5,0) \cdot 10^{-6} \text{ M}$, H_2O_2 $10^{-3}-10^{-1} \text{ M}$ и AsO_3H $10^{-2}-10^{-1} \text{ M}$ скорость реакции (15) подчиняется кинетическому уравнению

$$W_{15} = k_{15}[AsO_3H][V(+5)]_z \quad (16),$$

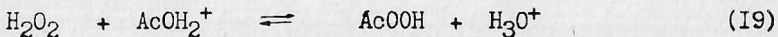
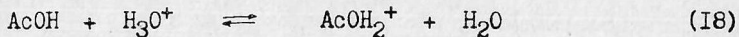
где $k_{15} = 200 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ при 20°C .

Ингибиторы свободнорадикальных реакций, а также увеличение $[H_2O]$ до 5 M не влияют на W_{15} . По-видимому, в этой реакции моноили дипероксокомплексы $V(+5)$ реагирует с AsO_3H с образованием наблюдаемых продуктов. При этом, вероятно, происходит перенос 2^{-x} электронов от пероксогруппы к молекуле AsO_3H , выполняющей функцию окислителя по отношению к пероксогруппе.

Введение в каталитический раствор $0,001-0,1 \text{ M}$ сильных кислот (H_2SO_4 , $HClO_4$) по-разному влияет на разложение гидропероксидов. В то время, как скорость разложения AsO_3H не меняется, а совместное разложение H_2O_2 и AsO_3H лишь слабо ускоряется, скорость разложения H_2O_2 сильно возрастает. Однако, $HClO_4$ непосредственно на катализируемый комплексами $V(+5)$ распад H_2O_2 не влияет. Опыты показали, что действие $HClO_4$ обязано ускорению реакции



поставляющей AsOON , которая далее быстро расходуется совместно с H_2O_2 по синергической реакции (15). Скорость реакции (17) пропорциональна концентрациям H_2O_2 и HClO_4 . В AsOH , содержащей 1–5% об. H_2O , хлорная кислота ($C < 0,1 \text{ M}$) практически полностью диссоциирована, а реакция (17) складывается из стадий:



Поскольку $W_{19} \gg W_{-19}$, особенно в начальный период, величиной W_{-19} можно пренебречь, при этом условии реакциям (18), (19) соответствует кинетическое уравнение

$$W_{17} = \frac{k_{19}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HClO}_4][\text{AsOH}]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{18}[\text{AsOH}]} \quad (20)$$

С уравнением (20) согласуется линеаризация экспериментальных значений W_{17} , найденных при постоянной концентрации H_2O_2 , в координатах $[\text{HClO}_4]/W_{17} - [\text{H}_2\text{O}]$. Значения констант K_{18} и k_{19} равны соответственно $(9,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$ и $0,10 \pm 0,01 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ при 30°C .

Таким образом, добавление HClO_4 в AsOH , содержащую комплексы $V(+5)$ и H_2O_2 , приводит к образованию AsOON по реакции (17) и ее расходованию по реакции (15), при этом скорость расходования H_2O_2 равна сумме $W_I + 2 W_{17}$ (коэффициент 2 учитывает, что моль образующейся AsOON при расходовании окисляет моль H_2O_2).

Хлорная кислота ($0,01 - 0,1 \text{ M}$) непосредственно не влияет и на скорость совместного разложения гидропероксидов, скорость которого (см. уравнение (16)) пропорциональна $[\text{AsOON}]$ и не зависит от $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Образование AsOON по реакции (17) должно приводить к ускорению разложения гидропероксидов, однако $k_{15} \gg k_{19}$ и величина такого ускорения мала.

При разложении AsOON в присутствии $V(+5)$ добавление HClO_4 практически не сказывается на скорости реакции,

поскольку скорость образования H_2O_2 , в присутст-

ви которого протекала бы быстрая реакция (15), мала.

3. Кинетика и механизм окисления 2-этилантацена гидропероксидами в уксусной кислоте.

Скорость некатализируемого окисления ЭА пероксиуксусной кислотой в интервалах концентраций ЭА 0–0,04 М и АсООН 0,02–0,2 М при 30–50°C подчиняется уравнению

$$W_H = k_H [AcOOH][ЭА] \quad (21)$$

где $k_H = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 30°C и $11,7 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 50°C.

Окисление ЭА пероксиуксусной кислотой в уксуснокислых растворах комплексов ванадия протекает значительно быстрее некатализируемого даже при малых концентрациях катализатора. Скорости окисления ЭА и расходования АсООН при небольших (до 0,1 М) концентрациях последней пропорциональны концентрациям АсООН и NH_4VO_3 . Зависимость этих же скоростей от [ЭА] передается прямыми, которые пересекают ось ординат выше нулевой точки, указывая на окисление ЭА по различным маршрутам, как зависимым, так и не зависимым от его концентрации. Добавление до 0,02 М $HClO_4$ в реакционный раствор не сказывается на скорости реакции.

Поскольку в изученных нами интервалах концентраций реагентов выход ЭАХ не превышал 40%, более подробно окисление ЭА пероксиуксусной кислотой не изучали.

Некаталитическое окисление ЭА пероксидом водорода протекает с заметной скоростью лишь выше 70°C. Добавление в реакционный раствор соединений ванадия резко повышает скорость процесса. Незначительная S-образность кривой накопления ЭАХ (рис. 4) при отсутствии точек перегиба на кривой расходования ЭА свидетельствует о том, что количества промежуточных веществ, накапливающихся в процессе окисления невелики. В присутствии ЭА блокируется выделение O_2 (см. рис. 4), который начинает выделяться из реакционного раствора (при избытке H_2O_2)

лишь после почти полного расходования ЭА. Скорости расходования H_2O_2 и ЭА пропорциональны концентрациям $\text{Mn}(\text{V})\text{O}_3$ и H_2O_2 , обратно пропорциональны $[\text{H}_2\text{O}]$ и слабо зависят от $[\text{ЭА}]$ (рис.5.а). Тот факт, что увеличение $[\text{ЭА}]$ практически не влияет на скорость расходования H_2O_2 , а также блокирование выделения O_2 в присутствии ЭА, свидетельствует о том, что окислению предшествует медленное образование промежуточного соединения, общего, по-видимому, как для разложения H_2O_2 , так и для окисления ЭА:

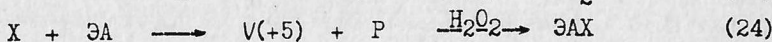
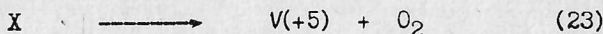
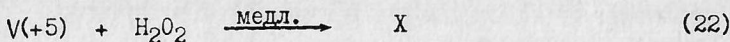


Схема (22)-(24) предполагает, что промежуточный агент X, образующийся в лимитирующей стадии, расходуется по 2-м параллельным маршрутам: разлагается с образованием O_2 и окисляет ЭА. В соответствии со схемой скорость окисления ЭА описывается уравнением:

$$W_{25} \approx \frac{k_{24} k_{25} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{ЭА}] [\text{V(+5)}]_z}{k_{23} + k_{24} [\text{ЭА}]} \quad (25)$$

Отрезок, отсекаемый прямой в координатах $[\text{H}_2\text{O}_2][\text{V(+5)}] / W_{25} - 1/[\text{ЭА}]$ на оси ординат (рис.5.б) численно равен $1/k_{25}$, а тангенс угла ее наклона равен отношению $k_{23}/k_{25}k_{24}$. При обработке экспериментальных данных получили $k_{25} = 0,9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ и $k_{23}/k_{24} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Легко видеть, что со схемой реакции (22)-(24) согласуется схема (3)-(6), предложенная для разложения H_2O_2 . С учетом влияния H_2O и ЭА на скорость реакции логично предположить, что расходование H_2O_2 включает в себя в качестве лимитирующей стадии внутрисферное превращение трипероксованадата $[(\text{III}) \longrightarrow (\text{III})^*]$, реакция (26), где $(\text{III})^*$ идентичен X в схеме (22-24). Тогда $k_{25} = k_{26}K_5 / [\text{H}_2\text{O}]$ при $K_5 [\text{H}_2\text{O}_2] \ll [\text{H}_2\text{O}]$.

В ЭПР спектрах оксидата отсутствуют сигналы радикала или кати-

Рис. 4. Кинетические кривые окисления ЭА, $[NH_4VO_3] = 10^{-4}$ М, $[H_2O]_c = 1$ М, $50^\circ C$.
 1 - H_2O_2 , 2 - ЭА, 3 - ЭАХ, 4 - объем выделившегося газа.

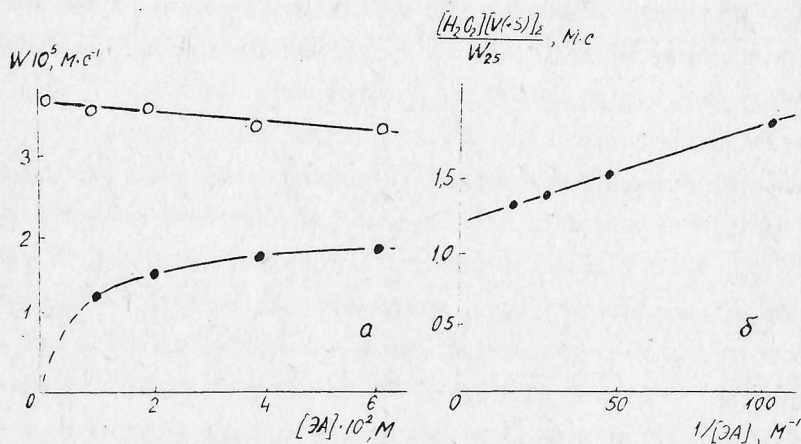
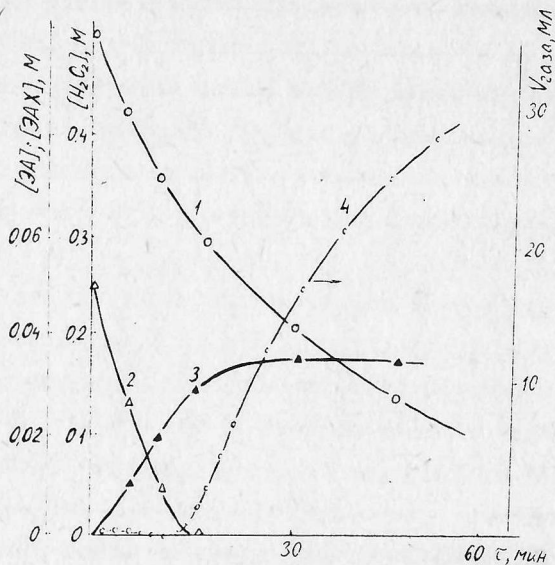


Рис. 5. Зависимость скорости расходования H_2O_2 (—○—) и ЭА (—●—) от концентрации ЭА, $[NH_4VO_3] = 10^{-4}$ М, $[H_2O_2] = 0,2$ М, $[H_2O] = 2,5$ М, $50^\circ C$.

он-радикала антрацена. При введении ингибиторов свободнорадикальных реакций в каталитический раствор ЭПР спектры также не обнаруживают появления парамагнитных частиц, также, как при окислении ЭА или антрацена смесью H_2O_2 и AsO_3H . Эти данные, в согласии с отсутствием индукционных периодов на кривых расходования гидропероксидов, делают маловероятным участие свободных радикалов в исследованных реакциях.

При анализе проб оксидата методом хроматомасс-спектрометрии кроме целевого продукта - 2-этил-9,10-антрахинона были идентифицированы его предшественники 2-этил-9,10-дигидроксиантрацен или таутомерный ему 2-этил-^{9-гидро}-9-гидрокси-10-оксоантрацен, 2-этил-9-гидро-9-ацетокси-10-оксоантрацен и 2-этил-9-гидрокси-10-ацетоксиантрацен, а также побочно образующийся 2-ацетил-9,10-антрахинон.

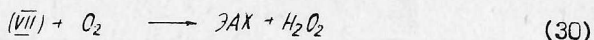
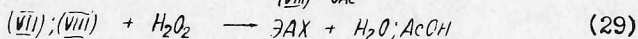
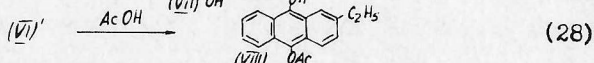
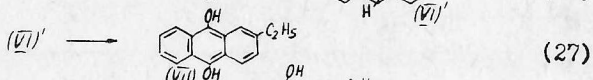
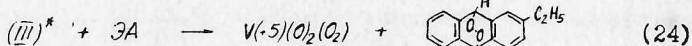
Поскольку 2-этильная группа не влияет на окисление ароматической системы, с целью упрощения изучения строения промежуточных продуктов окисления исследовали ПМР спектры оксидата, полученного при окислении антрацена в CD_3COOD . В полученных спектрах присутствуют сигналы: синглет при 6,02 м.д., 2 мультиплета при 7,26 и 7,43 м.д. с соотношением интенсивностей 1:2:2, совпадающие с сигналами 9,10-дигидро-9,10-эпидиоксиантрацена (VI). Кроме того, в этих же спектрах обнаружены сигналы с хим. сдвигом 6,11 (синглет) и мультиплеты при 7,58, 7,71, 7,88 (перекрывается с мультиплетом от антрахинона и 8,26 м.д., соответствующие, по-видимому, 9,10-дигидро-9-гидрокси(или ацетокси)-10-гидроксиантрацену - продукту гидролиза или ацидолиза (VI). Согласно спектрам ПМР в оксидате содержится значительное (до 15% от начальной концентрации антрацена) количество эндопероксида (VI). Отсутствие в оксидате антрацена, несмотря на малую скорость его окисления, а также то, что согласно балансу при любой конверсии расходуется не менее 2^{-x} молей H_2O_2 на моль антра-

18

цена, косвенно подтверждает образование (Vl) по основному маршруту реакции.

Образование (Vl) при окислении антрацена указывает на участие в реакции диклорода в синглетном состоянии (1O_2). При $[ЭА] = 0,05 \text{ M}$ выделение газообразного O_2 полностью блокируется, хотя при той же концентрации ЭА скорость его взаимодействия с 1O_2 более, чем на порядок меньше скорости тушения 1O_2 в $AcOH$. Этот факт исключает участие свободного 1O_2 в окислении ЭА и свидетельствует о том, что перенос 1O_2 к ЭА происходит при взаимодействии этого субстрата с (III)^{*}.

Таким образом, окисление ЭА пероксидом водорода в среде $AcOH$, катализируемое комплексами ванадия, можно представить схемой, включающей реакции 3,4,5,24 и



На протекание реакции (30) указывает то, что в начальный период не только полностью блокируется выделение O_2 , но и наблюдается его поглощение из газовой фазы. Дополнительные опыты показали, что при пропускании O_2 через реакционный раствор при интенсивном перемешивании наблюдается замедление расходования H_2O_2 на 3-10% без уменьшения скорости и селективности окисления ЭА.

Сведения о природе реакции (26), к сожалению, отсутствуют. Можно полагать, однако, что в этой стадии, завершающейся, очевидно,

образованием комплекса $V(+5)$ с 1O_2 , происходит перенос 2-х электронов от одной O_2^{-2} группы к другой в одном или двух быстро следующих один за другим актах. При этом одна группа O_2^{-2} выполняет роль окислителя и превращается в результате разрыва связи O-O в 2 оксованадильные группы, а другая образует координированный 1O_2 . Атом $V(+5)$ выполняет в этой реакции роль посредника, обеспечивающего за счет вакантных d -орбиталей перенос электронов в этом внутрисферном окислительно-восстановительном процессе.

Приведенной схеме реакций соответствуют кинетические уравнения для расходования H_2O_2 и ЭА:

$$W_{H_2O_2} = \frac{2k_{26}K_5[H_2O_2][V(+5)]_z}{[H_2O] + K_5[H_2O_2]} \approx \frac{k_1[H_2O_2][V(+5)]_z}{[H_2O]}$$

$$W_{ЭА} \approx \frac{k_{24}k_{26}K_5[H_2O_2][ЭА][V(+5)]_z}{[H_2O]\{k_6 + k_{24}[ЭА]\}}$$

удовлетворительно описывающие процесс окисления ЭА ($k_{26} \cdot K_5 = 2,27 \pm 0,17 \text{ с}^{-1}$, $k_{24}/k_{25} = (7,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$).

Окисление ЭА смесью H_2O_2 и AsO_3H протекает во много раз быстрее окисления ЭА индивидуальными гидропероксидами при прочих равных условиях. Характер кинетических закономерностей при этом близок к тем, которые наблюдаются при окислении пероксидом водорода, однако полного блокирования выделения O_2 не происходит, селективность реакции по окислителю не превышает 75%. Скорость расходования гидропероксидов в этих опытах идентична скорости их расходования в отсутствии ЭА и подчиняется кинетическому уравнению (16).

В продуктах реакции так же как при окислении пероксидом водорода отсутствует 2-этилантрон, присутствие $0,01-0,04 \text{ М}$ ЭА практически не влияет на скорость расходования гидропероксидов, свидетельствуя об окислении ЭА веществом, образующимся за стадией, лимитирующей расходование гидропероксидов. Не исключено, что в отличие от

окисления ЭА пероксидом водорода в данном случае ЭА окисляется комплексом ванадия, содержащим координированную молекулу AsOON помимо двух пероксогрупп.

Хлорная кислота, сильно ускоряющая разложение H_2O_2 , ускоряет и окисление ЭА, что так же, как при каталитическом разложении H_2O_2 обязательно ускорению образования AsOON из H_2O_2 и AsOH , а за окисление ЭА становится ответственна смесь гидропероксидов (см. стр. 20). Таким образом, введение в реакционный раствор HClO_4 приводит к возникновению нового маршрута, где реализуется последовательный катализ: HClO_4 катализирует образование AsOON , а $\text{V}(\text{+5})$ — реакцию H_2O_2 с AsOON .

Полученные в этой работе данные позволили выбрать оптимальные условия окисления ЭА в ЭАХ. В качестве окислителя выбран H_2O_2 в комбинации с небольшими количествами минеральной кислоты (HClO_4), обеспечивающей превращение части H_2O_2 в AsOON . При 30–50°C и начальных концентрациях H_2O_2 0,5 М, NH_4VO_3 — 10^{-4} М, ЭА — 0,1 М и HClO_4 — 10^{-2} М за 5–20 мин. достигается конверсия ЭА более 95% при выходе ЭАХ 80–85%. Целесообразно также для снижения расхода H_2O_2 барботировать O_2 через реакционный раствор.

Образцы 2-этилантрахинона, наработанные на укрупненной лабораторной установке по данному методу, переданы в ГНИИХТЭС, где были испытаны в процессе получения пероксида водорода антрахиноновым способом с положительным результатом.

ВЫВОДЫ

I. Исследовано взаимодействие H_2O_2 и AsOON с комплексами ванадия (+5), изучены кинетика и механизм катализируемого ванадием (+5) разложения этих гидропероксидов и окисления ими 2-алкилантраценов в среде AsOH . Выявлены пути активации гидропероксидов в этой сис-

теме и предложен метод получения 2-этилантрахинона (ключевой компонент каталитической системы синтеза пероксида водорода из H_2 и O_2), характеризующийся приемлемыми для практики селективностью и производительностью.

2. При исследовании катализируемого комплексами ванадия совместного разложения H_2O_2 и $AsOON$ в среде $AsOH$ впервые обнаружен синергический эффект в распаде гидропероксидов, проявляющийся в том, что скорость распада их смесей на несколько порядков выше скорости разложения индивидуальных гидропероксидов при одной и той же концентрации катализатора.

3. Методом ЯМР ^{51}V и ЭПР исследовано состояние ванадия (+5) в уксуснокислом растворе, содержащем $0,01-1,0$ М H_2O_2 и установлено, что в каталитическом растворе при концентрации соединений ванадия $5 \cdot 10^{-5}-10^{-2}$ М, доминируют комплексы ванадия (+5), содержащие кроме ацидо- и оксолигандов две пероксогруппы при центральном атоме.

4. Впервые обнаружено образование комплекса ванадия (+5) с координированным моноанион-радикалом дикислорода (O_2^-) при взаимодействии пероксида водорода с ванадием (+5) в среде $AsOH$. Максимальная интенсивность ЭПР сигнала этого комплекса увеличивается с повышением концентрации соединения ванадия и не зависит от концентрации H_2O_2 в интервале $0,1-1,0$ М при $20^\circ C$.

5. Установлено, что скорость окисления 2-этилантрацена пероксидом водорода при $20-50^\circ C$ пропорциональна концентрациям катализатора ($5 \cdot 10^{-5}-5 \cdot 10^{-4}$ М), H_2O_2 ($0,1-0,8$ М) и обратно пропорциональна концентрации воды ($0,8-5,0$ М). 2-Этилантрацен в интервале концентраций $0,01-0,04$ М практически не влияет на скорость окисления.

6. При окислении 2-этилантрацена смесью H_2O_2 и $AsOON$ скорость реакции пропорциональна концентрациям $AsOON$ и катализатора и не зависит от концентраций H_2O_2 и H_2O . 2-Этилантрацен при концентраци-

ях 0,01–0,04 М практически не влияет на скорость реакции.

7. Скорость разложения AsOON пропорциональна концентрации катализатора и обратно пропорциональна концентрациям воды и метанола – одного из побочных продуктов реакции. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации AsOON описывается уравнением Михаэлиса–Ментен.

8. Сведения о состоянии ванадия (+5) в растворах $\text{AsOH} - \text{H}_2\text{O}$, полученные методами ЯМР ^{51}V и ЭПР, в совокупности с кинетическими данными о разложении гидропероксидов и окисления 2-этилантацена интерпретированы в рамках механизма, согласно которому лимитирующими стадиями являются: в случае использования H_2O_2 – внутрисферное диспропорционирование обратимо образующегося комплекса ванадия (+5) с тремя O_2^- лигандами; в случае смеси H_2O_2 и AsOON – взаимодействие дипероксокомплекса ванадия (+5) с молекулой AsOON . Образующиеся в этих медленных стадиях оксигенильные комплексы ответственны как за появление O_2 , так и за окисление 2-этилантацена.

В отсутствие H_2O_2 разложение AsOON лимитируется мономолекулярным превращением комплекса ванадия (+5), содержащего координированный пероксоацетат.

9. Методом ПМР и хроматомасс-спектрометрии обнаружено, что первичным продуктом окисления антрацена пероксидом водорода является 9,10-дигидро-9,10-эпидиоксиантрацен, образование которого указывает на передачу субстрату дикислорода в синглетном состоянии от комплекса ванадия.

10. Показано, что вклад радикально-цепных процессов в окислении 2-этилантацена гидропероксидами и распад этих гидропероксидов, катализируемые комплексами ванадия, пренебрежимо мал.

11. В уксуснокислых растворах H_2O_2 , содержащих соединения ванадия

добавки HClO_4 , ускоряют как распад H_2O_2 , так и окисление 2-этил-антрацена благодаря кислотнокатализируемому образованию AsOOH из H_2O_2 и AsOH . В результате этого в дополнение к реакциям с участием H_2O_2 появляется новый маршрут быстрых реакций с одновременным участием как H_2O_2 , так и AsOOH .

12. На основе полученных данных и общей схемы реакций сформулированы рекомендации по осуществлению процесса в опытно-промышленных условиях. Образцы 2-этилантахинона, полученные разработанным методом, испытаны с положительным результатом в процессе получения H_2O_2 антрахинонным способом.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. О.Я.Полотнюк, Е.В.Артемов, А.П.Макаров, В.Н.Сапунов, И.И.Моисеев, "Способ получения хинонов конденсированных ароматических углеводородов". Авторское свидетельство 1001644.
2. О.Я.Полотнюк, И.И.Моисеев, А.П.Макаров, Б.Н.Колоколов, "Необычное восстановление антрахинона этиловым спиртом на кислотных катализаторах". Изв. АН СССР, сер. химическая, 1978, №10, с.2428.
3. А.П.Макаров, О.Я.Полотнюк, И.И.Моисеев, "Синергизм действия перекисных соединений при распаде, катализируемом комплексами ванадия". Изв. АН СССР, сер. химическая, 1982, №4, с.958.
4. А.П.Макаров, О.Я.Полотнюк, И.И.Моисеев, "Катализируемое комплексами ванадия разложение пероксида водорода в среде уксусной кислоты". Изв. АН СССР, сер. химическая, 1983, №10, с.2211-2214.
5. А.П.Макаров, О.Я.Полотнюк, И.И.Моисеев, "Роль надуксусной кислоты в разложении пероксида водорода, катализируемом комплексами ванадия в уксусной кислоте". Тезисы 5-й Всесоюзной

- конф. по катал. реакциям в жидкой фазе, (Алма-Ата, 1983г., т.2, с.44.)
6. А.П.Макаров, А.Е.Гехман, О.Я.Полотнюк, И.И.Моисеев, "Механизм сопряженного разложения пероксида водорода и пероксиуксусной кислоты, катализируемого комплексами ванадия". Изв. АН СССР, сер. химическая, 1985, №4, с.765-768.
 7. А.Е.Гехман, А.П.Макаров, В.М.Некипелов, Е.П.Талзи, О.Я.Полотнюк, К.И.Замараев, И.И.Моисеев, "Каталитическое гидроперекисное окисление антрацена с участием синглетного кислорода". Изв. АН СССР, сер. химическая, 1985, №7, с.1686-1687.
 8. А.П.Макаров, А.Е.Гехман, О.Я.Полотнюк, И.И.Моисеев, "Разложение пероксиуксусной кислоты, катализируемое комплексами ванадия". Изв. АН СССР, сер. химическая, 1985, №8, с.1899-1902.
 9. А.П.Макаров, А.Е.Гехман, В.М.Некипелов, Е.П.Талзи, О.Я.Полотнюк, К.И.Замараев, И.И.Моисеев, "Комплекс ванадия (+5) с анион-радикалом дикислорода в катализе диспропорционирования пероксида водорода". Изв. АН СССР, сер. химическая, 1985, №8, с.1914-1917.
 10. А.Е.Гехман, А.П.Макаров, О.Я.Полотнюк, И.И.Моисеев, "Роль синглетного кислорода в реакциях окисления пероксидом водорода, катализируемых комплексами ванадия". Тезисы докладов на 6-й Всесоюзной конференции по окислению органических соединений в жидкой фазе, (Львов, 1986, т.2, с.54.
 11. А.Е.Гехман, А.П.Макаров, О.Я.Полотнюк, И.И.Моисеев, "Механизм активации пероксида водорода комплексами ванадия в среде уксусной кислоты". Тезисы докладов на 6-й Всесоюзной конференции по окислению органических соединений в жидкой фазе, (Львов, 1986, т.2, с.78).

А.Е.Гехман

Заказ ДСП № 67-87,
отпечатано в ПОРМ.
на 24 листах в 10⁰ экземплярах

В печать 6.07.37 г.

Уч. изд. л. 1,27

Изд. № 49 п

Формат 60X84/16

Печ. л. 1,5

Тираж 100 экз.
