

Экспериментальная часть

Температуры плавления полученных соединений определяли на нагревательном столике «Вое-тиус». Ход реакции и чистоту продуктов контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol UV-254.

1-[(1,3,5-Триметилпиразол-4-илметил)-амино]-метил}бензимидазол-2-тион (4). К раствору 0,71 г (0,005 моль) 1,3,5-триметил-4-аминометиленипиразола в 10 мл ацетона при охлаждении постепенно прибавили 0,38 г (0,005 моль) 40 %-ного раствора формалина и затем взвесы 0,77 г (0,005 моль) 2-меркаптобензимидазола в 3 мл ацетона. Сразу же происходило полное растворение исходного вещества. После испарения растворителя образовалось густое масло оранжевого цвета, которое растерли в гексане. Получено 1,26 г (91 %) белого вещества с т. пл. 155–156 °С и $R_f=0,50$.

1-[(1,3,5-Триметилпиразол-4-илметил)-амино]-метил}бензтиазол-2-тион (5) синтезирован аналогично соединению (4) из 0,84 г (0,005 моль) 2-меркаптобензтиазола, 0,5 г (0,005 моль) 40 %-ного раствора формалина и 0,70 г (0,005 моль) 1,3,5-триметил-4-аминометиленипиразола. Получено 0,95 г (59,22 %) желтого аморфного вещества с т. пл. 77–78 °С и $R_f=0,82$.

References

1. Grandberg Y.I. General organically chemistry. — Moscow: Science, 1985. — Vol. 8. — P. 429–480.
2. Smirnova N.C., Plotnikov O.P., Vinogradov N.A., Sorokin V.V., Krivenko A.P. // J. Chem. pharm. — 1995. — № 1. — P. 44.
3. Senov P.L. Course of pharmaceutical chemistry — Moscow: Medicina, 1952. — 443 p.
4. Belikov V.G. Pharmaceutical chemistry. — Moscow: Medicina, 1985. — P. 316–320.
5. The state pharmacopoeia of the USSR. — Moscow: Medicina, 1968. — 1080 p.
6. Mashkovskiy M.D. Medical products. — Moscow: Medicina, 1998. — Vol. 2 — 688p.
7. Pozharskiy A.F., Garnovskiy A.D., Simonov A.M. Successes of imidazole chemistry // Successes of chemistry. — 1966. — Iss. 35. — Vol. 2. — P. 261–302.

УДК 542.943–547.21

Влияние различных катализаторов на выход и качество карбоновых кислот

Various catalysts influence on the carbon acids production and quality

Сахатова Г.С.

Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы (e-mail: aliev_n_50@mail.ru)

Парафинді көмірсутектердің сұйық фазада тотығуындағы катализаторлардың ролі және карбон мен оксикарбон қышқылдарының шығымын реттеу мүмкіншілігі зерттелген. Элементтік сараптау алынған карбон қышқылдарының $C_nH_{2n-2}O_4$ қатарына жататындығын және сұйық парафиндерді тотықтыру кезінде монокарбон, эфиркарбон мен кетозфиркарбон қышқылдарының қоспасынан тұратын шайыр тәрізді өнім алынатындығын көрсетті. Карбон қышқылдарының техникалық қоспасы олардың қолданыс табуы мүмкін аясының кеңдігіне кепіл болуы ықтимал.

There were studied homogeneous catalysts role in fluid phase oxidations processes of paraffinic hydrocarbons and carbon, oxycarbon acids production regulation possibility. According to the elementary analysis, all carbon acids are concerned with raw number $C_nH_{2n-2}O_4$ and represent carbon acids mix, allocated from oxidized liquid paraffin, consisting of a certain parity of mono carbon acids, ester, ketone ester acids of pith like products in technological carbon acid mix, probably, also add them specific characteristics which in their turn would expand their usage in different directions.

В работе Н.М.Эммануэль, Е.Т.Денисова, З.Н.Майзус изучалась роль гомогенных катализаторов в процессах жидкофазного окисления углеводородов; их каталитическое влияние сводилось в основном к инициированию цепей за счёт взаимодействия ионов тяжелых металлов с молекулами углеводородов, кислорода и гидроперекисей [1]. Распространённым было представление о том, что катали-

тические добавки принимают участие только в начальной макроскопической стадии, после чего их можно удалить из сферы реакции без какого-либо ущерба для последующего процесса образования целевых продуктов окисления, так как считалось, что в дальнейшем реакция осуществляется по катализируемому режиму. Однако результаты исследований последних лет свидетельствуют о весьма сложном и многостороннем характере действия каталитических добавок на реакции окисления углеводородов. Оказалось, что катализаторы не только ускоряют процесс, участвуя во всех реакциях генерирования свободных радикалов, но в определённых условиях выступают в качестве ингибиторов окисления. Кроме того, катализаторы принимают активное участие в продолжении радикально-цепного процесса и регулируют состав продуктов окисления. Воздействуя на процесс окисления, сами катализаторы претерпевают различные физико-химические превращения в ходе реакции. С достаточной уверенностью можно утверждать, что катализатор влияет на реакцию окисления в продолжение всего процесса. Многочисленные исследования по выявлению состава и концентрации катализирующих добавок указывают на их важнейшую роль при окислении парафиновых углеводородов для получения карбоновых кислот высокого качества. Показано, что наличие в составе катализатора при окислении парафина соединений калия ведёт к значительному понижению карбонильного числа оксидата. Кроме того, было установлено, что увеличение концентрации катализатора также уменьшает карбонильное число оксидата. Однако в последнем случае, чтобы получить такой же эффект, как от присутствия в составе катализатора калия, концентрацию одного марганцевого катализатора нужно увеличить в три раза.

Многие катализаторы окисления после окончания начальной макроскопической стадии процесса, как правило, выпадают в осадок. Но и после этого они в гетерогенном состоянии продолжают ускорять распад гидроперекисей, а также катализировать процессы превращения спиртов и кетонов в кислоты, т.е. действуют на реакцию в течение всего времени её прохождения.

Скорость накопления стабильных продуктов в составе оксидата пропорциональна скорости распада гидроперекиси W , определяемой произведением константы скорости распада на концентрацию гидроперекиси:

$$W = K \cdot [\text{ROOH}].$$

В реакции, протекающей в присутствии катализатора, константа K велика даже при низкой концентрации ROOH, поэтому скорость образования устойчивых продуктов может значительно превышать таковую для некатализируемой реакции.

В настоящее время установление новых экспериментальных факторов позволяет предположить, что участие катализаторов в процессах окисления углеводородов осуществляется через предварительное образование комплексов катализатор-гидроперекись [2]. Показано, что при окислении парафиновых углеводородов в присутствии солей металлов переменной валентности собственно катализатор в виде комплекса формируется в ходе процесса окисления. От структуры этого комплекса, т.е. от входящих в его состав ионов металлов и лигандов, зависят его каталитические свойства — активность в ускорении процесса и регулирование его направления. Ингибирование процесса окисления ионами двухвалентного марганца подробно рассмотрено Н.М.Эммануэлем с сотрудниками [1]. Ими установлено, что при значительных концентрациях KMnO_4 реакция прекращается раньше, чем некатализируемая. Это объясняется тем, что реакция взаимодействия Mn^{2+} с радикалами RO_2 конкурирует с реакцией продолжения цепного процесса таким образом, что при уменьшении концентрации углеводорода до определённого значения наблюдается полное прекращение окисления. Для стеарата меди в реакции окисления *n*-декана также был обнаружен двойственный характер его воздействия на процесс окисления — иницирующий и ингибирующий [3]. Найдено, что с ростом концентрации St_2Cu от 0 до 0,06 мол. % период индукции, характеризующий ингибирующую функцию этой соли, постепенно увеличивался. При малейшем превышении концентрации реакция практически прекращалась. Следовательно, в данном случае возможно существование критической концентрации St_2Cu , что, вероятно, связано с разветвлением и обрывом цепей на молекулах катализатора St_2Cu . Следует отметить, что характер воздействия солевого катализатора на процесс окисления в значительной степени зависит как от природы металла в составе катализатора, так и от природы субстрата. Справедливость такого вывода вытекает из установленных экспериментальным путём фактов: при окислении парафиновых углеводородов в присутствии St_2Co последний в противовес St_2Cu не оказывал на процесс ингибирующее действие. С другой стороны, в реакции окисления циклогексана в жидкой фазе St_2Co проявляет двойственную функцию, как и St_2Cu при окислении *n*-декана.

Из изложенного становится ясно, что механизм участия солевых катализаторов в процессах окисления нефтепродуктов является весьма сложным и многосторонним. Поэтому не удивительно, что, не-

смотря на большие успехи, достигнутые за последнее время в установлении ранее не известных явлений и закономерностей в области каталитического окисления углеводородов, многое о роли ионов переходных металлов в механизме окисления всё ещё остаётся невыясненным. Пока что не установлена связь между строением катализатора и его каталитическими и регулирующими свойствами.

В реакциях окисления парафиновых углеводородов в жидкой фазе широко используются только гомогенные катализаторы в виде некоторых неорганических солей и окислов (KMnO_4 , MnO_2), солей металлов переменной валентности и различных органических кислот. Вещества же, в течение всего времени окисления остающиеся в гетерогенном состоянии, с самого начала развития исследований в этой области не нашли надлежащего применения. Это, по-видимому, связано с тем, что первые исследования были направлены на поиск наилучших катализаторов, пригодных для использования в промышленных масштабах при окислении твёрдого парафина и разных фракций нефти. При этом испытание веществ в качестве катализаторов окисления обычно проводили при сравнительно низких температурах ($\sim 100^\circ\text{C}$), что, видимо, и послужило причиной того, что предпочтение было отдано тем соединениям, которые в процессе окисления могут находиться в молекулярно-дисперсном состоянии и поэтому проявлять большую каталитическую активность при таких низких температурах по сравнению с твёрдыми контактами. Как это будет видно ниже из результатов наших исследований, последние становятся достаточно каталитически активными при более высоких температурах. При этом для гетерогенных катализаторов, судя по кинетическим данным, как и для гомогенных ускорителей, характерно участие в процессе окисления в течение всего времени его протекания.

Как уже отмечалось, твёрдый парафин до сих пор остаётся основным сырьём для получения синтетических жирных кислот и спиртов. В качестве катализатора применяется в основном дорогой и дефицитный перманганат калия. В связи с возросшими потребностями в синтетических жирозаменителях важное значение имеет проблема замены дефицитного твёрдого парафина гораздо более дешевыми жидкими парафинами, запасы которых неограниченны. Не менее важным становится и нахождение новых катализаторов, значительно более дешевых и не менее эффективных, чем применяемые в промышленности.

Решению этой проблемы посвящены работы, проводимые нами. В качестве катализатора окисления жидких парафинов из мангышлакских нефтей, выкипающих в интервале $230\text{--}348^\circ\text{C}$, был испытан дешевый промышленный сплав, состоящий в основном из кремния, марганца, железа и алюминия и содержащий в виде примесей небольшие количества других элементов [3]. Вопреки укоренившимся представлениям [4] о гетерогенных контактах как весьма слабых катализаторах окисления парафиновых углеводородов оказалось, что гетерогенный сплав при определённых условиях является весьма эффективным катализатором окисления жидких парафинов, регулирующим процесс окисления таким образом, что позволяет получать высокие выходы карбоновых кислот хорошего качества.

В таблице 1 приведены сравнительные данные по окислению твёрдых и жидких парафинов в присутствии различных катализаторов до одинаковой глубины (кислотное число ~ 70 мг КОН/г).

Т а б л и ц а 1

Влияние различных катализаторов на качество оксидата

Катализатор	Продолжительность, ч	Качество оксидата		
		Кислотное число	Эфирное число	Карбонильное число
MnO_2 (щелочная)	16,5	70,5	51,2	
KMnO_4	18,5	69,9	55,8	
MnO_2	15,5	70,1	54,3	12,1
KMnO_4	12	70,0	84	
KMnO_4	27,8	69,4	46,8	2,6
MnSt_2		64,5	63,8	43,1
$\text{MnSt}_2 + \text{KSt}$		67,9	44,3	6,5
MnSt_2		69,5	65,5	52,5
Сплав АМС*	6	70,0	43	20
$\text{MnO}_{1,96} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,33\text{K} + 0,14\text{K}$	19	69,8	49,4	58
KMnO_4	21	70,4	51,2	6,9

*Алюмомарганцевосиликатный.

Как видно из этой таблицы, качество оксидата, полученного при окислении парафинов в присутствии катализатора-сплава, не хуже качества оксидатов, полученных в присутствии наилучших гомогенных катализаторов окисления. Кроме того, весьма важным отличительным признаком процесса окисления углеводородов в присутствии гетерогенного сплава является то, что при этом в несколько раз сокращается период реакции с достижением той же глубины окисления и такого же количества оксидата, как и при окислении в присутствии гомогенных катализаторов. Следует также отметить, что применение последних связано с трудностью их полного отделения от продуктов окисления. В этом смысле возможность и простота 100 %-ного отделения гетерогенного сплава от оксидата с помощью горячего фильтрования являются также его большим преимуществом перед гомогенными катализаторами. Кроме того, очень важным свойством нового катализатора окисления парафинов в виде многокомпонентного сплава служит его высокая селективность, направленная в сторону образования нерастворимых в воде карбоновых кислот (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Влияние различных катализаторов на выход и качество карбоновых кислот*

Катализатор	T, °C	Воздух, л/ч·г	$\tau_{\text{процесса}}$, ч	Оксидат		Карбоновые кислоты		
				КЧ	ЧО	Выход, % (масс.)	КЧ	ЧО
KMnO ₄	140–120	0,8	12	35,9	87,1	22,5	141,5	
KMnO ₄	135–110	3	12	31,4	90,5	21,0	120	186,9
KMnO ₄	130	1	8	36,1	122,9	17,5	143,4	212,4
Нафтенат Mn	140	3	8	86	220,1	25	141,4	200,1
Наф. Mn+ наф. Ca	140	1	8	65,4	160,9	33,2	139,7	204,6
Нафтенат Ca	140	1	10	61,2	123,5	30,4	134,3	198,7
MnO ₂	110	0,13	12	70,5	120,5	24,1		
MnO ₂	130					30,5	194,8	225,8
Сплав АМС	140	0,5	6	70	123	50	144	222

*КЧ — кислотное число; ЧО — число омыления.

Как видно из данных таблицы 2, за шесть часов окисления парафинов в присутствии сплава количество карбоновых кислот в оксидате достигает 50 % (масс.), в то время как при применении гомогенных катализаторов и длительности процесса 8–12 ч выход этих кислот составляет всего лишь 20–35 % (масс.). Необходимо отметить, что при использовании в качестве катализатора окисления смеси жидких парафинов сплава АМС [4] процесс окисления, меняя условия его проведения, можно направлять в сторону преимущественного получения либо карбоновых, либо оксикарбоновых кислот, которые находят широкое применение в некоторых областях народного хозяйства.

Очевидно, что в условиях жидкофазного окисления парафина высокомолекулярные карбокислоты легче претерпевают переокисление, чем низкомолекулярные. Согласно данным микроэлементного анализа все карбокислоты относятся к ряду C_nH_{2n-2}O₄. Карбокислоты фракций № 5–17 являются чистыми, их можно отнести к индивидуальным карбокислотам (рис.), а карбокислоты фракций № 24–30 обладают примерно одинаковым числом С=О, –С–О– и –СООН групп, поэтому их следует называть кетоэфирокарбокислотами.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют заключить, что смесь карбокислот, выделенных из окисленного жидкого парафина, состоящих из определенного соотношения монокарбоновых, карбо-, кетоэфирокарбокислот, смолообразных продуктов в технической смеси карбокислоты, очевидно, придает им специфические свойства, что, в свою очередь, расширит фронт их использования в различных направлениях. С целью расширения представления о химической природе карбокислоты некоторые из узких фракций, а именно № 5, 7, 11, 15, 17, подвергались спектральному исследованию на спектрофотометре ИКС-22.

Образцы карбокислоты снимались в виде тонких пленок чистой жидкости между пластинками из NaCl. Полученные спектры приведены на рисунке.

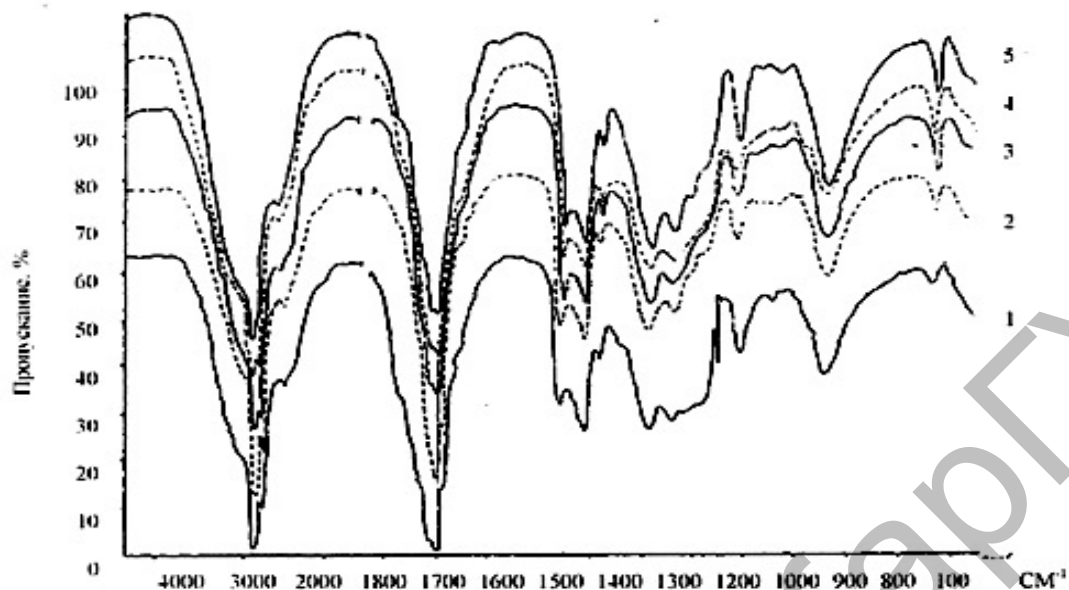
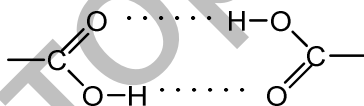


Рис. ИК-спектры узких фракций эфинокислот: 1 — № 5; 2 — № 7; 3 — № 11; 4 — № 15; 5 — № 17

Как видно из рисунка, для всех образцов получились почти одинаковые спектры. В спектрограммах проявляются полосы поглощения всех характеристических групп: карбонильной (δ 1690 cm^{-1} ; ν C=O), сложноэфирной (δ 1710 cm^{-1} ; ν C=O), а также ν C–O и δ –OH групп в сложных эфирах (1410 и 1280 cm^{-1}). Равномерные полосы поглощения валентных и деформационных колебаний 1300–1200 cm^{-1} характерны для длинных *n*-алкильных цепей.

По спектрам можно судить и о склонности карбоксилаты к образованию димеров через водородную связь:



так как полоса поглощения C=O проявляется только с частотой 1710 cm^{-1} , соответствующей димеру.

References

1. Emmanuel N.M., Denisov E.T., Mayzus Z.N. Chain oxidation reactions of carbohydrates in liquid phase. — М.: Science, 1965.
2. Sakhatova G.S., Aliev N.U., Yagudeev T.A. and others. Mechanism of etheroacids producing reaction at heterogeneous oxydation of liquid parafin carbohydrides of Mangyshlak and Kenkyaksk oils // KazNTU Herald. — 2002. — № 3. — P. 226–229.
3. Manakov M.N., Lebedev N.N., Sheveleva N.S. // Catalitical reactions at liquid phase. — Alma-Ata: Science, 1967. — P. 564.
4. Sakhatova G.S., Aliev N.U., Yagudeev T.A. and others. Razrabotka of new heterogeneous catalysts of etheroacids production by oxygenation of liquid parafin carbohydrides mixture of Mangyshlak and Kenkyaksk oils // KazNTU Herald. — 2002. — № 3. — P. 224–226.