

В. Л. Флейшер, ст. преподаватель

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ α -ПИНЕНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

The purpose of the present work is the comparison of various liquid phase oxidation catalysts of α -pinene in identical conditions for a choice of the most effective and selective. As catalysts in this work cobalt abietate, cobalt stearate, acetate of cobalt and copper stearate are used. It is established, that the most effective is the use of cobalt abietate which application allows to receive an output of mono-oxygen containing substances up to 30% from the weight of the initial α -pinene at duration of oxidation 10 hours, temperature of reaction 80°C and the air charge of 400 ml/min.

Введение. Жидкофазному окислению α -пинена кислородом воздуха посвящено немало работ как в Республике Беларусь, так и за ее пределами. Внимание к нему вызвано тем, что продуктами окисления α -пинена являются смеси ценных терпеновых спиртов и кетонов. Наибольший интерес из них представляют вербенон и вербенон, которые могут иметь широкий спектр применения благодаря своим свойствам.

Вербенон и вербенон обладают антимикробным действием; они являются душистыми веществами и могут служить исходным сырьем для синтеза других ценных душистых веществ и биологически активных препаратов.

Вербенон обладает противовоспалительной активностью и антисептическими свойствами, поэтому в сочетании с другими кислородсодержащими терпеновыми соединениями используется для лечения респираторных заболеваний [1]. Кроме того, на основе вербенона возможно получение оптически активных лигандов для синтеза хиральных катализаторов и реагентов, применяемых в органической и биоорганической химии. Вербенон является основным, но не единственным продуктом окисления α -пинена.

Процесс окисления включает в себя эпоксидование по двойной связи α -пинена, аллильное окисление, а также побочные реакции, приводящие к образованию смолистых высококипящих веществ и соединений кислотного характера. Продукт окисления α -пинена после разрушения образующихся в ходе реакции гидроперекисей представляет собой многокомпонентную смесь, в которой главными компонентами являются вербенон, *транс*-вербенон, миртенон, миртеналь, *цис*- и *транс*-пинен-3-олы-2, окись α -пинена (рис. 1).

Известен способ получения вербенона и вербенола [2] окислением α -пинена кислородом при температуре 60–120°C и давлении 0,01–0,50 МПа в присутствии Pd/C, промотированного Co, Mn, Bi, Cd и Zn. Методом газожидкостной хроматографии определена степень конверсии α -пинена (22–48%) и селективность образования вербенона (24–38%) и вербенола (46–67%). По другому патенту [3] этот же автор указывает, что в качестве катализатора был использован стеарат хрома

в количестве 0,01% от массы α -пинена. Процесс проводился при 80°C в течение 6 ч. При этом степень конверсии α -пинена составила 28,6%, а количество вербенона и вербенола в продуктах окисления – 35,6 и 31,4% соответственно.

С целью повышения селективности превращения α -пинена в вербенон и эпоксид α -пинена предложено на первой стадии проводить окисление кислородом или воздухом в автоклаве без катализатора при давлении 0,4 МПа и температуре 100°C [3]. На второй стадии осуществляют восстановление образовавшегося продукта (без отделения от α -пинена) водородом при давлении 0,4 МПа и температуре 50°C в присутствии катализатора Pd/C. По данному способу достигается селективность по вербенону 43%, по эпоксиду α -пинена – 30% от массы загруженного α -пинена.

В качестве катализаторов окисления α -пинена исследованы многочисленные соли и соединения металлов переменной валентности – кобальта, меди, марганца, железа и др. Используются ацетаты, бутираты, стеараты, абиетаты [4–7], ацетилацетонаты, фталоцианины [5, 8], пиридиновые [9], бипиридиновые и пиколиновые, бисаминофенольные и полихелатные комплексы [10]. В большинстве работ приводятся сведения о снижении продолжительности окисления до нескольких часов при хорошей степени конверсии.

В некоторых случаях достигнута хорошая селективность по сумме вербенона и вербенола. Однако почти всегда в оксидате содержится окись α -пинена (до 40%) и гидроперекиси в количествах, требующих специальной обработки для их разложения. К сожалению, в большинстве работ не затрагиваются вопросы переработки оксидата и выделения целевых продуктов.

Поэтому целью проводимых исследований является сравнительный анализ в одинаковых условиях известных и некоторых ранее не исследованных катализаторов окисления α -пинена для выбора наиболее эффективного, селективного и безопасного, позволяющего упростить технологию переработки оксидата и выделения целевых продуктов: вербоксидата, вербенола и вербенона.

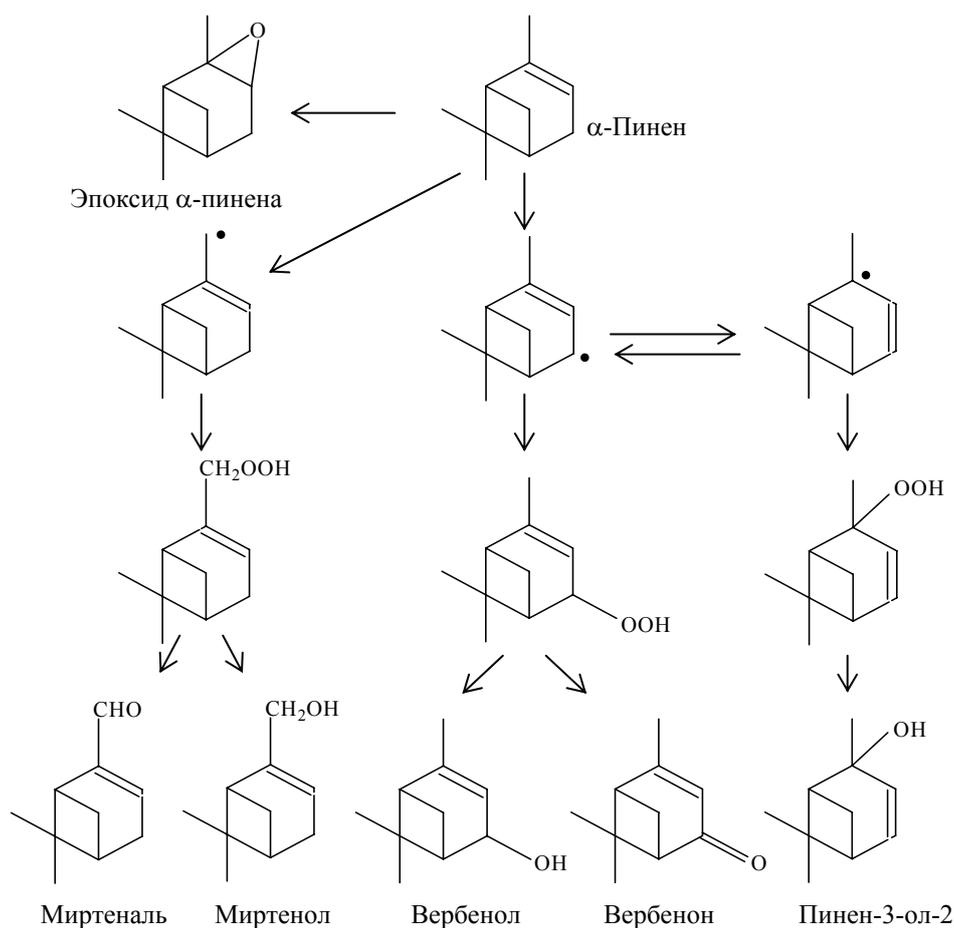


Рис. 1. Схема окисления α -пинена кислородом воздуха

В соответствии с этим катализатор должен быть доступным или легкосинтезируемым в условиях производства, недорогим, легко регенерируемым или, по меньшей мере, легкоудаляемым из реакционной смеси.

Катализатор должен обеспечивать достаточно высокую степень окисления α -пинена и образования суммы кислородсодержащих терпенов при небольшом массовом содержании гидроперекисей в оксидате (примерно 10%), исключающей самопроизвольное бурное развитие процесса и образование высококипящих продуктов; невысокое содержание нежелательной примеси окиси α -пинена в оксидате; значительную селективность процесса по сумме вербенола и вербенона.

Основная часть. При выполнении данной работы для анализа исходных веществ и продуктов реакции использовался метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Анализ проводился на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке из нержавеющей стали длиной 60 м и внутренним диаметром 0,33 мм, неподвижная фаза – OV-101. При анализе исходного α -пинена температура термостата колонки составляла 100°C, испарителя – 180°C, переходной камеры – 160°C. Анализ оксидата α -пинена осуществляли при температуре термостата ко-

лонки 120°C, испарителя – 250°C, переходной камеры – 220°C. Скорость газа-носителя (азот) – 50 мл/мин, водорода – 28 мл/мин, воздуха – 145 мл/мин. Избыточное давление на входе в колонку равно 0,05 МПа.

ИК-спектры записывали на приборе «FT-IR NEXUS» с Фурье-преобразованием в области частот 500–4000 см⁻¹. Исследуемые образцы анализировали методом отражения тонкой пленки на селениде цинка. Идентификацию и анализ ИК-спектров осуществляли на основании литературы [11]. Обработку спектров проводили с помощью программы OMNIC.

В работе использовали α -пинен, выделенный из живичного скипидара методом вакуумной ректификации на насадочной колонке эффективностью 40 теоретических тарелок. По данным ГЖХ α -пинен содержал 98% основного вещества, 1,5% камфена и 0,5% β -пинена.

В качестве катализаторов применяли стеарат меди (II), стеарат кобальта (III), абиетат кобальта (III) и ацетат кобальта (III). Данный выбор обусловлен тем, что, согласно литературным данным, именно эти катализаторы являются наиболее эффективными и селективными.

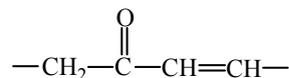
Окисление α -пинена осуществляли в стеклянном вертикальном аппарате, помещенном в стакан с силиконовым маслом (рис. 2). Стакан размещался на магнитной мешалке «IKAMAG

RCT basic», позволяющей осуществлять контроль и регулирование температуры, а также поддерживать необходимое число оборотов мешалки для более постоянной температуры во всем объеме стакана. Сжатый воздух подавали в нижнюю часть реактора через распределительную стеклянную пористую пластинку. Для конденсации паров α -пинена и продуктов его окисления установка была снабжена конденсационной системой.

С целью доказательства наличия карбонильных групп, а также их накопления в продуктах окисления α -пинена, был применен ИК-спектроскопический анализ. Для этого в процессе окисления с использованием в качестве катализатора стеарата кобальта через каждые 2 ч были отобраны образцы. Содержащиеся в образцах перекиси разлагали 10%-ным водным раствором гидроксида натрия в течение 40 мин при температуре 60°C. По окончании разложения из полученной смеси паром отгоняли летучую часть оксидата, которую затем отделяли от воды и сушили безводным сульфатом натрия. Аналогичным образом обрабатывали все образцы оксидатов перед газохроматографическим анализом.

Процесс жидкофазного окисления был исследован с использованием ИК-спектроскопии. В качестве катализатора был задействован стеарат кобальта. На рис. 2 представлены фрагменты ИК-спектров исходного α -пинена (рис. 2, *a*) и образцов оксидата, отобранных через каждые 2 ч (рис. 2, *б–е*). Анализ ИК-спектров показал наличие в продуктах

окисления интенсивных полос поглощения при 1618 и 1683–1688 см^{-1} , которые соответствуют структуре β -карбонильных соединений, характерной, в частности, для вербенона:



Кроме этого, рост интенсивности данных полос поглощения свидетельствует об увеличении содержания карбонильных соединений в продуктах окисления.

В таблице представлены результаты окисления α -пинена в присутствии различных катализаторов. Из таблицы видно, что наиболее эффективными катализаторами для окисления α -пинена кислородом воздуха являются стеарат и абиетат кобальта, которые позволяют получать при прочих равных условиях оксидат с высоким содержанием кислородсодержащих веществ (29,3 и 28,1% соответственно), при этом содержание вербенола и вербенона в оксидате примерно одинаково.

Однако, несмотря на схожие результаты, необходимо отметить, что количество абиетата кобальта в 2 раза меньше, чем стеарата кобальта. Таким образом, на степень окисления α -пинена влияет не только природа, но и концентрация катализатора. Так, при увеличении концентрации катализатора стеарата кобальта в 2 раза с 0,005 до 0,01% массовая доля кислородсодержащих веществ возросла почти в 3 раза, однако соотношение основных продуктов окисления в оксидате увеличилось незначительно.

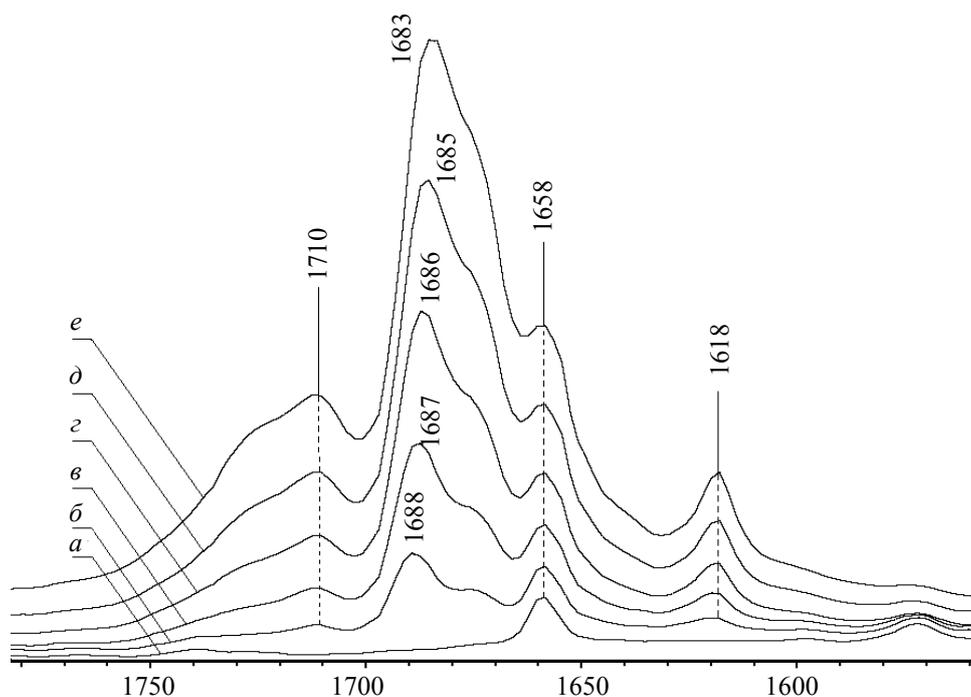


Рис. 2. Динамика накопления карбонильных групп в процессе окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта: *a* – α -пинен; *б–е* – ИК-спектры образцов, снятых через 2, 4, 6, 8 и 10 ч соответственно

Результаты окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Молярная доля катализатора в смеси, %	Массовая доля гидроперекисей, % от массы оксидата	Массовая доля кислородсодержащих веществ, % от массы α -пинена	Состав кислородсодержащих веществ в оксидате, мас. %		
				окись α -пинена	вербенол	вербенон
Стеарат кобальта (III)	0,005	15,1	9,5	22,7	26,8	13,9
Стеарат кобальта (III)	0,01	28,4	29,3	30,4	29,3	18,3
Стеарат меди (II)	0,01	25,3	23,8	32,3	22,9	12,5
Абиетат кобальта (III)	0,005	27,6	28,1	14,6	32,8	16,2
Ацетат кобальта (III)	0,005	16,2	6,8	23,2	27,4	14,4

Заключение. Оценивая результаты эксперимента, можно констатировать, что идеально-го катализатора среди использованных в работе нет. Каждый из них имеет свои недостатки: либо большое количество гидроперекисей в оксидате, либо малую степень конверсии α -пинена, либо невысокую селективность по вербенолу и вербенону. Несмотря на это, эффективным катализатором можно считать абиетат кобальта, который имеет наиболее высокие показатели окисления α -пинена.

Литература

1. Производные вербенона: пат. WO 00/63159, МПК С 07 С 235/62, 225/20, 275/38, 251/60 / P. Corvi Mora, A. Ranise; Euphar group SRL. – № PCT/EP00/03339; заявл. 16.04.1999; опубл. 13.04.2000.
2. Способ получения вербенола и вербенона окислением α -пинена: пат. 270181 Чехословакия, МПК С 07 С 33/051, С 07 С 49/543 / Z. Svengrosova, M. Hronec. – № PV 2866-88.K; заявл. 14.11.1989; опубл. 27.02.1991.
3. Способ получения вербенола и вербенона окислением α -пинена: пат. 270180 Чехословакия, МПК С 07 С 33/05, С 07 С 49/543 / M. Hronec, Z. Svengrosova. – № PV 2865-88.I; заявл. 14.11.1989; опубл. 27.02.1991.
4. Ерофеев, Б. В. Кинетика инициированного автоокисления α -пинена / Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко. – Ученые записки Белорусского университета. – 1955. – Вып. 24. – С. 3–5.
5. Кучин, А. В. Аллильное окисление α -пинена / А. В. Кучин, Л. Л. Фролова, И. В. Древаль // Труды научного центра УРО РАН. Сер. Лесохимия и органический синтез. – 1996. – № 144. – С. 47–54.
6. Gomes, M. de F. T. Autoxidation of limonene, α -pinene and β -pinene by dioxygen catalyzed Co(Ac)₂ / bromide / M. de F. T. Gomes, O. A. C. Antunes // J. Molecular Catalysis: Chemical. – 1997. – Vol. 121. – P. 145–155.
7. Романихин, А. М. Разложение гидропероксида α -пинена в присутствии ацетилацетонатов переходных металлов / А. М. Романихин // Химия и использование экстрактивных веществ древесины: тез. докл. Всесоюз. конф. – Горький, 1982. – С. 61.
8. Rothenbery, G. Comparative Autoxidation of 3-carene and α -pinene: Factors Covering Regioselective Hydrogen Abstraction Reactions / G. Rothenbery, Y. Vatziv, Y. Sasson // Tetrahedron. – 1998. – Vol. 54. – P. 593–598.
9. Попова, Т. К. Жидкофазное окисление α -пинена в присутствии хелатов бисаминофенолов / Т. К. Попова, Н. И. Попова // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 1977. – Вып. XX, № 6. – С. 821–823.
10. Черкаев, В. Г. Синтез душистых веществ из α -пинена / В. Г. Черкаев, В. Н. Красева, С. С. Поддубная // Химия и технология душистых веществ и эфирных масел: сб. тр. ВНИИСНДВ. – М., 1968. – Вып. VIII. – С. 190–233.
11. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 220 с.