

УДК 541.127:541.128:541.182

В. Л. Флейшер, доцент (БГТУ)

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИМОНЕНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

При окислении лимонена кислородом воздуха при температурах 60 и 80°C образуется значительное количество нелетучих полимеров 38 и 45,1% соответственно. Одновременно наблюдается снижение в летучей фракции общего количества карвеола на 1,53%, карвона – 2,84%. Таким образом, установлено, что повышение температуры отрицательно сказывается на выходе целевых продуктов. Поэтому целесообразным является проведение процесса окисления в присутствии ингибиторов или реагентов, способствующих разложению нежелательных перекисей, а, следовательно, снижению количества образующихся полимеров.

While limonene oxidation by air oxygen at 60 and 80°C temperatures it has been formed a significant amount of nonvolatile polymers of 38 and 45,1% accordingly. The reduction of total carveol amount in flying fraction on 1,53%, of carvone – on 2,84% is simultaneously observed. Thus, it has been established, that rise in temperature has negative effect on an output of target products. Therefore carrying out of oxidation process at presence of inhibitors or reagents promoting decomposition of undesirable peroxides, and, hence, the reduction in quantity of formed polymers is expedient.

Введение. Лимонен – один из наиболее широко распространенных терпенов. Он является главной составной частью терпеновой фракции ряда масел, среди которых нужно отметить апельсиновое, лимонное, тминное, укропное, бергамотное. Благодаря широкому распространению в природе и легкости, с которой лимонен может быть получен из других терпенов, химия лимонена составляет предмет многочисленных исследований. Несмотря на то, что процесс окисления лимонена довольно широко описан в научной литературе, остается немало темных пятен в данном вопросе. В частности, известно, что на вид конечных продуктов оказывает влияние природа используемого катализатора. Над этой проблемой работают многие зарубежные научные организации, что говорит о том, что данный вопрос остается открытым.

Настоящая статья представляет собой начало важной работы по получению ценных душистых веществ на основе лимонена. Это объясняется тем, что широкое распространение и доступность лимонена делает его одним из самых дешевых монотерпенов. При этом известно, что продуктами его окисления являются такие ценные вещества, как карвон и карвеол, которые широко используются в отдушках различного назначения. Данные вещества выделяются из некоторых эфирных масел [1, 2], однако данных источников недостаточно, поскольку потребности в карвоне и карвеоле постоянно возрастают. Поэтому практический интерес связан с получением карвона и карвеола синтетическим путем, т. е. окислением лимонена, а также с повышением выхода этих продуктов окисления и снижением количества образующихся полимеров.

Основная часть. Лимонен окисляется легче, чем моноолефины, в которых двойные связи сопряжены или разделены метиленовой группой

с активированными связями С–Н [3, 4]. В лимонене двойные связи изолированы и, согласно данным различных авторов, экзоциклическая двойная связь и соседние с ней связи С–Н не затрагиваются в процессе окисления. Основными продуктами окисления лимонена являются изомерные гидропероксиды, пути образования которых представлены на рис. 1.

Относительно большое внимание уделяется эпоксицированию лимонена, поскольку данные продукты являются ценными исходными веществами для синтеза душистых веществ и лекарственных препаратов. В качестве катализаторов эпоксицирования используют главным образом гетерогенные катализаторы, например, V_2O_5/TiO_2 , а в качестве окислителя пероксид водорода или третбутилгидропероксид [5]. Проведены исследования по эпоксицированию лимонена с использованием ацетилпероксибората, который при разложении образует перуксусную кислоту и пероксид водорода, которые являются донорами кислорода [5].

Эпоксицирование лимонена может осуществляться перкислотами, однако, из-за экологических причин, этот процесс становится все более и более недопустимым. Жидкофазное окисление лимонена может осуществляться двумя путями: эпоксицирование, приводящее к лимонен-1,2-эпоксиду как главному продукту (рис. 2, а), или аллильное окисление, или автоокисление, в результате которого образуются главным образом карвеол и карвон (рис. 2, б), а также множество других продуктов, поскольку реакция протекает по свободно радикальному механизму. В кислой реакционной среде оксид лимонена может гидролизироваться с образованием гликоля лимонена.

Из-за большого ценового различия представляет интерес процесс получения ментола, карвона и периллового спирта из D-лимонена. Разработано два метода синтеза карвона.

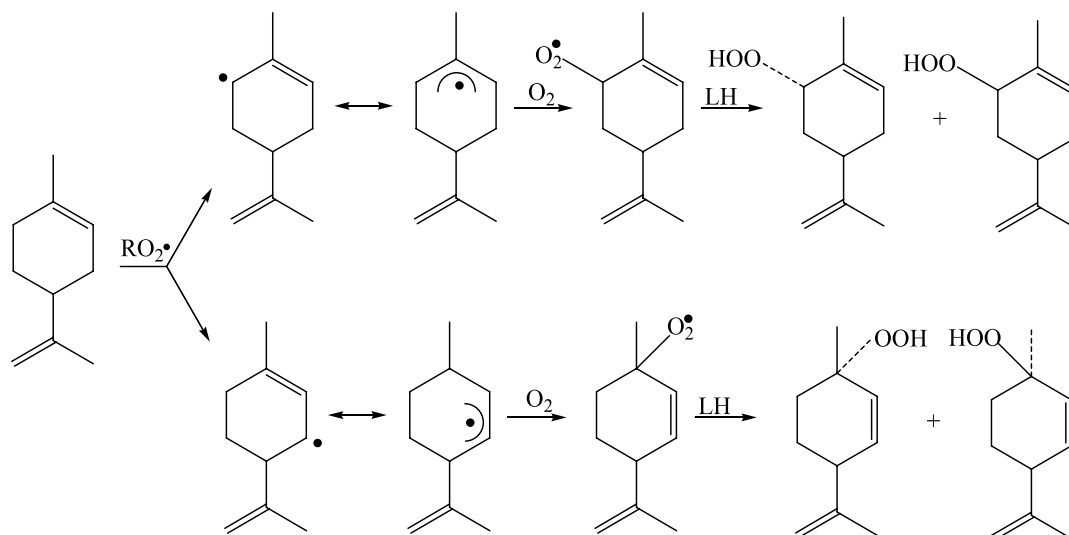


Рис. 1. Основные пути образования гидропероксидов при окислении лимонена молекулярным кислородом

Первый основан на реакции лимонена с нитрозил хлоридом, с последующим дегидрохлорированием и гидролизом оксима карвона с получением L-карвона. Второй метод включает получение эпоксида взаимодействием лимонена с перексусной кислотой, его гидролиз до гликоля лимонена и окисление последнего до карвона хромовой смесью.

Для окисления лимонена кислородом может использоваться два типа систем. Первая – включает $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$ в ледяной уксусной кислоте. Основными продуктами являются карвил, ацетаты, карвеол и карвон. Однако данная система очень чувствительна к составу катализатора. Другая – использует в качестве катализатора соли кобальта (II). Применение $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Br}^-/\text{O}_2$ в уксусной кислоте дает аналогичные продукты, как в случае палладиевого катализатора, а система CoCl_2/O_2 в ацетонитриле дает три основных продукта: оксид лимонена, карвон и карвеол.

В качестве катализатора для окисления лимонена нашел применение комплекс $\text{Na}_{10}[\text{Co}_5\text{W}_{19}\text{O}_7(\text{OH}_4)] \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ [6]. Установлено, что комплекс активизирует молекулярный кислород и эпоксирует селективно одну из алифатических двойных связей. Комплекс нерастворим в растворителях, подобных ацетонитрилу, что обеспечивает протекание реакции в гетерогенной среде.

В качестве эффективного катализатора для окисления лимонена перекисными соединениями эффективным оказался катионный комплекс $\text{Mn}(\text{III})$ [7]. В качестве донора кислорода использовались перекисные соединения. Окисление осуществлялось в среде хлористого метилена при молярном соотношении лимонена, катализатора и окислителя 1 : 0,05 : 1. Главными продуктами окисления являются *цис*- и *транс*-1,2-эпоксилимонен (30 и 16,7% соответственно), *n*-ментен-9-аль (20%) и карвон (10%).

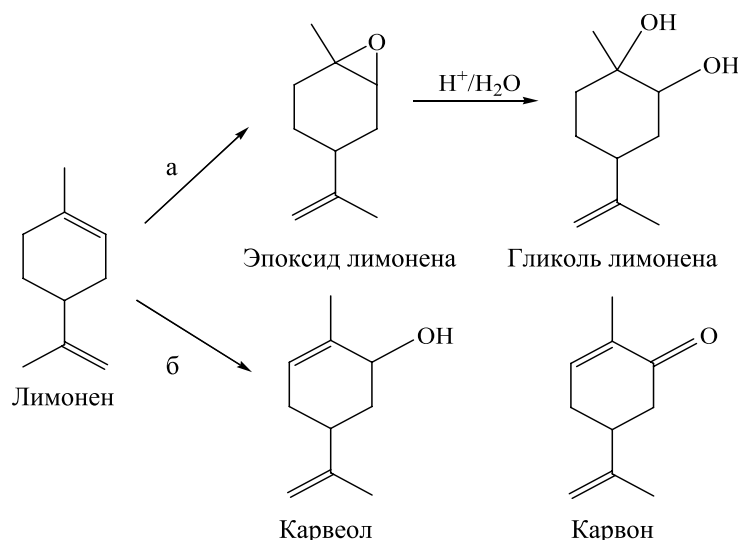


Рис. 2. Основные направления жидкофазного окисления лимонена

Установлено, что сочетание поверхностно-активных веществ (ПАВ) с соединениями переходных металлов проявляет синергизм в катализе окисления лимонена [8]. Наиболее сильными каталитическими системами являются сочетания бромид цетилтриметиламмония – ацетилацетонат Co (II) и хлорид цетилтриметиламмония – ацетилацетонат Cu (II). При окислении лимонена в присутствии ПАВ в качестве ингибиторов исследовали α -токоферол и производные гидрированных хинолинов с разной степенью гидрирования гетероцикла и разными заместителями в ароматическом кольце, а в качестве гомогенных катализаторов – соединения переходных металлов: $Mn(acac)_2$, $Fe(acac)_3$, $Co(acac)_2$, $Cu(acac)_2$. Установлено, что во всех смесевых композициях обнаружен синергический эффект, т. е. скорость поглощения кислорода значительно превышает сумму скоростей в опытах, где компоненты присутствуют по отдельности; синергический эффект составляет 200–600%, что является перспективной основой для создания каталитической системы селективного окисления лимонена в карбонильные соединения.

В работе [9] показано, что неустойчивые комплексы Fe (II) и Fe (III) успешно используются для окисления лимонена, образуя главным образом карвон, карвеол, оксид лимонена и перилловый альдегид. Комплекс Fe (III) восстанавливается до Fe (II), который активизирует кислород. Перилловый альдегид (2, рис. 3) образуется непосредственно при окислении метильной группы.

Таким образом, вопрос окисления лимонена остается актуальным и по сей день. Разработано множество эффективных катализаторов и каталитических систем, позволяющих проводить процесс окисления лимонена с высокой селективностью. Однако данные методы не совсем пригодны для промышленного применения, поскольку используемые катализаторы слишком

дороги в изготовлении. Поэтому в качестве катализатора был использован стеарат кобальта (III), который показал неплохие результаты при жидкофазном окислении α -пинена кислородом воздуха [10–11].

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 30 м и внутренним диаметром 0,33 мм, неподвижная фаза – OV-101. Температура термостата колонки составляла 70°C, скорость газа-носителя (азот) – 50 мл/мин, водорода – 28 мл/мин, воздуха – 145 мл/мин. Избыточное давление на входе в колонку равно 0,03 МПа.

В работе использовали d-лимонен с чистотой 98%, выделенный из апельсиновой фракции терпенов методом вакуумной ректификации на насадочной колонке эффективностью 40 теоретических тарелок. В качестве катализаторов использовали стеарат кобальта (III) в количестве 0,2%.

Окисление осуществляли в термостатированном вертикальном аппарате (рис. 3). Воздух подавали в нижнюю часть реактора через разделительную стеклянную пористую пластинку. Расход воздуха составлял 400 мл/мин. Продолжительность окисления составляла 8 ч. По окончании процесса проводили отгонку с водяным паром летучей части окисленных терпенов в присутствии гидроксида натрия для разложения гидроперекисей. Для получения образцов, обогащенных кислородсодержащими терпенами, были отобраны три фракции, имеющие различные температуры отгонки с водяным паром. Свойства и состав летучих фракций окисленного лимонена при различных температурах окисления приведены в таблице.

Свойства и состав летучих фракций окисленного лимонена

Температура отгонки фракций с водяным паром, °С	Выход летучих фракций, мас. %	Общее количество полимеров в оксидате, мас. %	Плотность фракций, г/см ³	N _D ²⁰	Содержание основных продуктов окисления, мас. %			
					карвеол		карвон	
					во фракциях	всего	во фракциях	всего
Окисление d-лимонена при 60°C и продолжительности 8 ч								
До 97	6,7	38,0	0,89	1,4750	2,6	6,86	1,3	8,63
97–98	31,7		0,89	1,4762	4,9		2,6	
>98	23,6		0,92	1,4878	10,7		18,8	
Окисление d-лимонена при 80°C и продолжительности 8 ч								
До 97	15,7	45,1	0,89	1,4758	2,2	5,33	1,0	5,79
97–98	23,5		0,89	1,4768	4,1		1,9	
>98	15,7		0,92	1,4896	10,3		16,4	

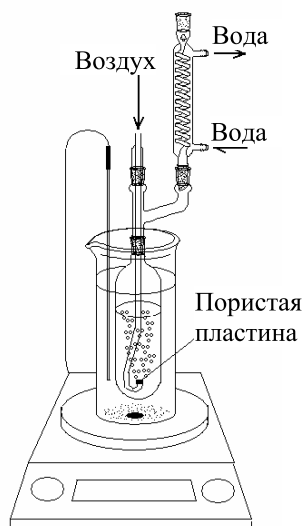


Рис. 3. Установка для окисления лимонена кислородом воздуха

Заключение. Анализ отогнанных с водяным паром фракций показал, что при окислении лимонена при температурах 60 и 80°C образуется большое количество нелетучих полимеров 38 и 45,1% соответственно и наблюдается снижение в летучей фракции общего количества карвеола на 1,53%, карвона – 2,84%. В отогнанных фракциях были обнаружены 1,2-эпоксимилимонен, 1-*n*-ментен-9-аль (1), 1,8(9)-*n*-ментадиен-7-аль (2) 8,9-эпоксимилимонен (3), (рис. 4).

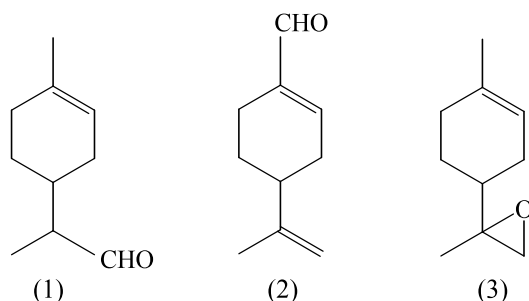


Рис. 4. Минорные продукты окисления лимонена

Таким образом установлено, что повышение температуры отрицательно сказывается на выходе целевых продуктов. Это объясняется тем, что при одинаковых расходах катализатора и кислорода воздуха при более высоких температурах накапливается больше гидроперекисей, которые в условиях реакции превращаются в димеры и полимеры. Для замедления накопления гидроперекисей целесообразным является осуществление процесса окисления в присутствии ингибиторов или реагентов, способствующих разложению нежелательных перекисей, а, следовательно, снижению количества образующихся полимеров.

Литература

1. Солдатенков, А. Т. Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии: учеб. пособие для ВУЗов / А. Т. Солдатенков. – М.: ИКЦ Академкнига, 2006. – 240 с.
2. Болтовский, В. С. Технология натуральных эфирных масел и синтетических душистых веществ: пособие для студентов специальности 1-48 02 01 «Биотехнология» специализации 1-48 02 01 03 «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов» / В. С. Болтовский, В. Л. Флейшер. – Минск: БГТУ, 2009. – 182 с.
3. Кинетические характеристики инициированного окисления лимонена / Г. М. Кузнецова [и др.] // Известия Академии наук. Сер. химическая. – 1996. – № 7. – С. 1676–1681.
4. Кузнецова, Г. М. Кинетика автоокисления лимонена / Г. М. Кузнецова, З. С. Карташева, О. Т. Касаикина // Известия Академии наук. Сер. химическая. – 1996. – № 7. – С. 1682–1685.
5. Oliveira, P. Limonene oxidation over V_2O_5/TiO_2 catalysts / P. Oliveira, M. L. Rojas-Cervantes, A. M. Ramos // Catalysis Today. – 2006. – Vol. 118. – P. 307–314.
6. Kala Raj, N. K. Selective oxidation of limonene over sodium salt of cobalt containing sandwich-type polyoxotungstate $[WCo_3(H_2O)_2\{W_9CoO_{34}\}_2]^{10-}$ / N. K. Kala Raj, V. G. Puranik, C. Gopinathan // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 256. – P. 265–273.
7. Gomes, M. Oxidation of limonene catalyzed by $Mn^{III}(Salen)Cl \cdot H_2O$ / M. Gomes // Catalysis Letters. – 1996. – Vol. 38. – P. 133–134.
8. Писаренко, Л. М. Влияние катионных поверхностно-активных веществ на окисление лимонена / Л. М. Писаренко, В. Г. Конратович, О. Т. Касаикина // Известия Академии наук. Сер. химическая. – 2004. – № 10. – С. 2110–2113.
9. Narog, D. Iron(II, III)-Catalyzed Oxidation of Limonene by Dioxygen / D. Narog, A. Szczepanik, A. Sobkowiak // Catal Lett. – 2008. – Vol. 120. – P. 320–325.
10. 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.
11. 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.

Поступила 26.03.2010