

УДК 66.097.3 (045)

## НОВИЙ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ БРОММАЛЕЙНОВОГО АНГІДРИДУ

Білокопитов Ю. В., Ольшевський І. В., Гаєвська Т. А.

Національний авіаційний університет

bilokoputov@ukr.net

*Досліджено реакцію окиснення бромбензолу на оксидному ванадій-молібденовому каталізаторі киснем і знайдено, що продуктами реакції є малеїновий та броммалеїновий ангідриди. Показано, що утворюються також ди- та трибромбензоли. Розглянуто механізм їх утворення на поверхні каталізатора.*

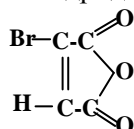
**Ключові слова:** бромбензол, малеїновий ангідрид, броммалеїновий ангідрид, оксидний ванадій-молібденовий каталізатор,  $\sigma$ -комплекс, кінетика, окиснення.

*The reaction of oxidation of bromobenzene on the oxide vanadium-molybdenum catalyst by oxygen was investigated, and it was found that the reaction products are maleic and brommaleic anhydrides. It was shown that di- and tribrombenzols also formed. The mechanism of their formation on the catalyst surface was considered.*

**Keywords:** bromobenzene, maleic anhydride, brommaleic anhydride, oxidic vanadium-molybdenum catalyst,  $\sigma$ -complex, the kinetics, oxidation.

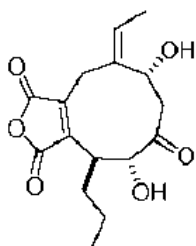
### Вступ

Броммалеїновий ангідрид (БМА)



знаходить все більш широке застосування при синтезі найрізноманітніших продуктів, які використовують у різних галузях, зокрема при синтезах пестицидів, гербіцидів, регуляторів росту рослин, присадок у мастильних матеріалах та інгібіторів корозії.

Як показали роботи ряду дослідників, сьогодні одним з найперспективніших гербіцидів, який найменш екологічно руйнівний, є корнекстін (cornexistin)[1]:



Синтез цього та інших гербіцидів і пестицидів здійснюють на основі БМА [2].

Застосовують БМА також при синтезі багатьох ефективних фармацевтичних препаратів, наприклад 2Н-1,3-(3Н)оксазін-2,6-діон (охаурацил), який має протималарійні, протибактеріальні і протипухлинні властивості [3].

© Ю.В. Білокопитов, І.В. Ольшевський, Т.А. Гаєвська, 2011

Модифіковані циклодекстрини, які є пломбувальним матеріалом у стоматології, а також біосумісні клеї і полімери, синтезують на основі БМА.

За допомогою БМА здійснюють функціоналізацію поліолефінів, з яких виготовляють клей, який зберігає міцність зчеплення при високих температурах. Цей клей використовують під час виготовлення багатошарових труб, що містять шар алюмінію, оскільки він має довгострокову високу міцність на відрив.

При кополімеризації мономера ароматичних моновінілів з броммалеїновим ангідридом отримують кополімери, на основі яких готують вогнестійку піну, що застосовується при гасінні складних пожеж [4].

Таким чином, короткий огляд літератури вказує на використання БМА при отриманні найрізноманітніших продуктів, що знаходять застосування в багатьох галузях промислового виробництва та в побуті.

### Сучасний стан проблеми

Одержання БМА  $C_4H_3BrO_4$  здійснюють (в останній стадії синтезу) шляхом відщеплення води від бромфумарової або броммалеїнової кислоти при їх перегонці [5]. Однак вказані кислоти отримують, як правило, шляхом проведення багатостадійних синтезів через мезо-2,3-дибромбурштинову [6] або 3,5-дибромфуранкарбонову кислоти [7], або ж через приєднання бромистого водню до естера ацетилендикарбонової кислоти [8]. Усі відомі методи синтезу дуже трудомісткі, а тому не сприяють широкому застосуванню БМА.

### Мета роботи

Виходячи з наведеного вище короткого огляду літератури, видно, що необхідно спростити метод синтезу БМА, а також знайти для цього більш дешеву сировину. Одним зі шляхів вирішення цього питання є окиснення бромбензолу на гетерогенному каталізаторі. Дана робота

присвячена перевірці можливості одержання БМА вказаним методом.

### Результати досліджень

Експерименти проводили в скляному реакторі зі зразком оксидного ванадій-молібденового каталізатора.

Каталізатор готували змішуванням розчинів ванадієво-кислого (мета) амонію  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  та молібденовокислого (пара) амонію з такою кількістю солей, щоб при випаровуванні і подальшому поступовому прожарюванні в атмосфері повітря до температури 823 К молярне співвідношення оксидів ванадію  $\text{V}_2\text{O}_5$  та молібдену  $\text{MoO}_3$  дорівнювало 3:1.

У реактор завантажували 0,5 г каталізатора із загальною площею поверхні 8,3 м<sup>2</sup>, величина зерен 0,2–0,5 мм. Реакційну суміш (РС) готували змішуванням потоку кисню і двох потоків

гелію, один з яких насичувався парою бромбензолу у випарнику таким чином, щоб концентрація бромбензолу в РС становила 0,3 моль/м<sup>3</sup>. Аналіз РС та продуктів реакції здійснювали хроматографічно, пробу, що потрібно проаналізувати, дозували за допомогою металевого 12-ходового крана-дозатора (кран-дозатор та інші вузли установки, щоб уникнути конденсації висококиплячих сполук термостатували при 473 К).

Конструкція установки дозволяла аналізувати РС на вході і виході з реактора без порушення режиму роботи каталізатора.

За відсутності каталізатора, як показали попередні експерименти, реакція окиснення бромбензолу не відбувається, аж до 673 К. Дані щодо продуктів парціального окиснення ББ при різних температурах наведено в таблиці.

**Дані про ступінь перетворення ББ у реакції його окиснення, селективностях щодо продуктів, а також співвідношення селективностей залежно від температури при концентрації ББ і кисню у вихідній реакційній суміші 0,3 і 7,7 моль/м<sup>3</sup> відповідно, і об'ємній швидкості 7200 год<sup>-1</sup>**

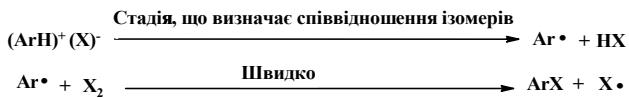
Селективність щодо продуктів, %	Продукт реакції	Температура, К				
		573	601	613	623	691
	Б	0,27	0,47	0,54	0,61	0,69
	МА	15,9	19,7	20,8	21,5	15,7
	п-ДББ	30,7	26,0	23,2	16,6	4,9
	о-ДББ	18,2	13,7	8,9	6,8	3,4
	БМА	4,2	5,4	5,3	4,4	2,4
	1,2,4-ТББ	1,24	1,78	1,96	1,32	0,51
	1,2,3-ТББ	0,09	0,09	0,10	0,07	0,03
Степінь перетворення, %		37,8	50,1	54,7	60,9	70,7
Співвідношення	БМА : МА	0,26	0,27	0,26	0,20	0,15
	$\frac{1,2,4\text{-ТББ}}{1,2,3\text{-ТББ}}$	13,5	19,8	19,8	18,0	20,0
	п-ДББ:о-ДББ	1,69	1,90	2,61	2,43	1,41
	(п+о-ДББ):Б	183	84	59	33	12

З таблиці видно, що продуктами каталітичного окиснення ББ були малеїновий (МА) і броммалеїновий (БМА) ангідриди, орто- (о-ДББ) та парадібромбензоли (п-ДББ), 1,2,3- і 1,2,4-трибромбензоли (1, 2,3-ТББ і 1,2,4-ТББ відповідно), а також, оксиди вуглецю, бромистий водень і вода.

Масспектроскопічний аналіз показав, що поряд із зазначеними речовинами в деяких дослідках у продуктах реакції було помічено тетра- і гексабромбензоли.

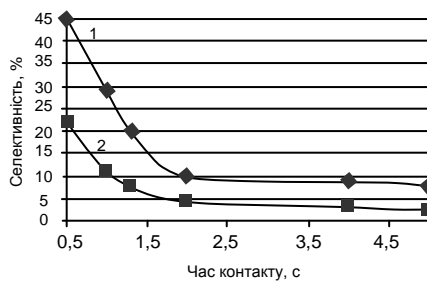
Згідно з рівнянням (5), кількість Б має бути близькою до кількості дибромбензолів, що не узгоджується з даними експерименту: дибромбензолів утворюється значно більше, ніж Б. Цей факт свідчить про те, що поряд з реакцією диспропорціонування ймовірно відбувається бромовання вихідного ББ, а також утвореного Б і дибромбензолів. Пірипустимо, що бромовання здійснюється в газовій фазі після реактора за рахунок можливого утворення бромованого окиснення бромистого водню.

Останній утворюється як при повному, так і при парціальному окисненні ББ. Якщо це припущення є справедливим, то зі зменшенням швидкості проходження реакційної суміші через реактор (тобто збільшення часу контакту) селективність щодо ди- і трибром-бензолів повинна зростати. У праці [9] припускають, що істотно важливою проміжною дією в газо-фазному галогенуванні є іонна пара ( $\text{Ag}^+\text{X}^-$ ), що утворює молекулу галогеніду водню  $\text{HX}$ , утворюючи фенільний радикал, причому останній фрагмент, як відомо, легко вступає в реакцію з молекулою галогену, даючи тим самим продукт заміщення:

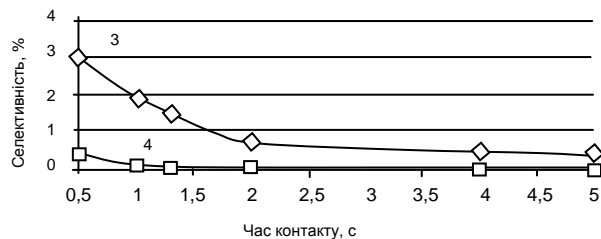


Можливою альтернативою, як можна припустити, є утворення іонної пари  $\text{AgH}^+\text{Cl}^{2-}$ , що розкладається до  $\text{Ag}^-$ ,  $\text{HX}$  та  $\text{X}$ .

При газо-фазному бромуванні утворюється близько 6 % орто-, 60 % мета- і 34 % парадибромбензолів [9].



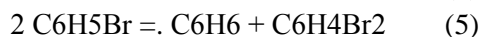
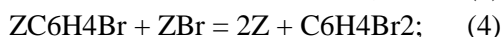
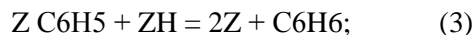
а



б

Залежність селективностей щодо п-ДББ (1), о-ДББ (2) (а) та 1,2,3-ТББ (3) і 1,2,4-ТББ (4) (б) від часу контакту при окисненні ББ (температура реактора 633 К, концентрація ББ та кисню, відповідно, 0,3 і 7,7 моль/м<sup>3</sup>)

Наявність у продуктах реакції бензолу і полібромбензолів можна пояснити перебігом реакцій диспропорціонування на поверхні каталізатора за наступною схемою:



У цих реакціях  $\text{Z}$  — активний центр каталізатора. Утворення похідних бромбензолу з великою кількістю атомів бромованого (три і більше), очевидно, пов'язано з подальшим диспропорціонуванням дибромбензолів, що утворилися на поверхні каталізатора.

Таким чином, зі збільшенням часу контакту селективності щодо ди- та трибромбензолів зменшуються, що не відповідає припущенням.

За якісним складом продуктів вказані результати не узгоджуються з одержаними, що свідчить про утворення ди- та трибромбензолів на поверхні каталізатора.

Дані про залежність селективності щодо ди- і трибромбензолів від часу контакту подано на рисунку.

Видно, що зі збільшенням часу контакту РС із каталізатором селективність щодо ди- та трибромбензолів падає, тобто скоріш за все вказані бромбензоли утворюються не в газовій фазі.

Крім того, із ізомерного складу бромбензолів видно, що переважаючим є парадибромбензол і його кількість залежно від температури у 1,4—2,6 раза вища за кількість ортодибромбензолу (див. таблицю).

Зауважимо, що м-дибромбензол у продуктах не знайдено.

Значно більш низька кількість Б у продуктах реакції порівняно з дибромбензолами, а також утворення три-, тетра- і гексабромбензолів, мабуть, можна пояснити реакцією бромування на поверхні каталізатора за рахунок хемосорбованого бромованого, що утворюється в реакціях окиснення.

Для перевірки цього припущення було проведено такий експеримент.

Після завершення дослідів з окиснення ББ при 533 К каталізатор продували потоком повітря протягом 8 год.

Після такої обробки хроматографічний аналіз показав відсутність будь-яких продуктів, що виходять з реактора в повітрі, яким продували каталізатор. Потім за такої ж температури в потік повітря вводили Б у кількості 0,16 моль/м<sup>3</sup>.

Продуктами окиснення Б були МА і діоксиди вуглецю.

Виявлено також ББ і п-ДББ, а також сліди БМА. Кількість ББ і п-ДББ зменшується до нуля приблизно через 2 год після початку експерименту.

Отримані результати показують, що бензол, який утворюється в реакції диспропорціювання ББ, може бромуватися на поверхні катализатора не тільки в ББ, але й в дибромбензолі та далі у трибромбензолі.

Видно, що з дибромбензолів утворюються переважно п-ДББ (м-ДББ не виявлений), а з трибромбензолів — 1,2,4-ТББ і 1,2,3-ТББ (1,3,5-ТББ не виявлено).

Ці результати узгоджуються з правилом заміщення водню в бензольному кільці.

Характерно, що о-ДББ утворюється у меншій кількості, ніж п-ДББ, що можна пояснити просторовими перешкодами для атому бромованню.

Співвідношення селективності щодо БМА і МА близько до 0,26 і мало залежить від температури в межах 573–623 К, що можна пояснити меншою стійкістю, а отже більшою реакційною здатністю проміжних хіноїдних структур з бромом.

#### Висновки

Проведені дослідження показали, що шляхом окиснення бромбензолу на гетерогенних катализаторах можна синтезувати броммалеїновий ангідрид, що значно спрощує метод його одержання.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Nakajima M., Itoi K., Takamatsu Y., Sato S., Furukawa Y., Furuya K., Honma T., Kadotani J., Koza-sa M., Haneishi T. // Cornexistin — a new fungal metabolite with herbicidal activity/J. Antibiot. — 1991. — V. 44. — P. 1065—1072.
  2. Renneberg D., Pfander H., Leumann C.J. Total synthesis of coraxeniolide-A // J. Org. Chem. — 2000. — V. 65. — P. 9069—9079.
  3. MacMillan J.H., Washburne S.S. Further Investigations of the Interaction of Trimethyl-silyl Azide with Substituted Maleic Anhydrides. Synthesis of 4- and 5-Aryl Substituted 1,3-(3H)-Oxazine-2,6-diones // Journal of heterocyclic chemistry. — 1975. — V. 12. — P. 1215—1219.
  4. Патент США № 4,327,197 МКІ С07С 15. Заявл. 27.04.1982. — № 29/013,74.
  5. Физер Л. — Органическая химия. Углубленный курс. — Т. 1 / Л. Физер, М. Физер. — М.: Химия, 1966. — 680 с.
  6. Fischer A. 2-Bromomaleic acid // Acta Crystallographica Section E. — 2009. — V. 65. — P. 2240.
  7. Rogstad A., Klaboer P., Cyvin B. N., Cyvin S. J., Christensen D. H. The vibrational spectra of chloro and bromo maleic anhydride // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular Spectroscopy. — 1972. — V. 28. — P. 123—132.
  8. Шилов Е. А. Stereoхимия и механизм присоединения брома по тройной связи / Е. А. Шилов, И. В. Смирнов-Замков // Изв. АН СССР, ОХН. — 1951. — № 1. — С. 32—41.
  9. Augustijn G. J. P., Kooyman E. C. and Louw R., Equilibration of benzene derivatives. Part III: Mono- and poly-substituted iodo- and bromo-benzenes // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. — 1963. — V. 82. — P. 965—975.
  10. Патент США №4814525 МКІ С07С 15; С07С 17/152. Заявл. 25.05.1987. — № 29951.
- Стаття надійшла до редакції 07.04.11.