А. Р. Махмутов (к.х.н., доц.), С. М. Усманов (д.ф.-м.н., проф.)

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЛИОКСАЛЯ АЭРОБНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Бирский филиал Башкирского государственного университета,
лаборатория экологического мониторинга физико-химических загрязнений окружающей среды
452453, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10, тел. (34784)40455, e-mail: ainurmax@mail.ru

A. R. Makhmutov, S. M. Usmanov

PHOTOCATALYTIC SYNTHESIS OF GLYOXAL BY AEROBIC OXIDATION OF ETHYLENE GLYCOL

Birsk Branch of Bashkir State University,
10, Internatsyonalnaya Str., 452453, Birsk, Russia, tel. (34784)40455, e-mail: ainurmax@mail.ru

Обнаружена новая реакция жидкофазного фотокаталитического аэробного окисления этиленгликоля $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ под действием системы $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{возд.})}$. Установлено, что при облучении Hg-лампой реакционной среды, содержащей исходные компоненты с молярным соотношением $[\text{FeCl}_3] : [(\text{CH}_2\text{OH})_2] : [\text{H}_2\text{O}] : [\text{NaNO}_2] = 1 : 80 : 260 : 1$ в воздушной атмосфере, протекает реакция окисления $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ с преимущественным образованием практически важного диальдегида — глиоксали. Максимальная конверсия этиленгликоля достигает 42%. Выход продуктов реакции (глиоксаль, (1,3-диоксолан-2-ил)метанол и 2,2'-бис[1,3-диоксолан]) существенно зависит от содержания воды в реакционной среде. Открывается перспектива создания нового подхода к синтезу глиоксали на основе жидкофазного фотокаталитического окисления этиленгликоля атмосферным воздухом в мягких, экологически безопасных условиях в водной среде.

Ключевые слова: аэробное фотокаталитическое окисление; 2,2'-бис[1,3-диоксолан]; глиоксаль; (1,3-диоксолан-2-ил)метанол; трихлорид железа; этиленгликоль.

В нашей лаборатории активно ведутся поиски методов селективного окисления спиртов до карбонильных соединений, востребованных для синтеза целого ряда органических субстанций. Достигнуты значительные успехи в области фотоактивированного и фотокаталитического окисления первичных спиртов и водно-спиртовых смесей под действием железосодержащих каталитических систем ¹⁻³. Созданы каталитические тандемные процессы для синтеза хинолиновых производных, основанные на фотоокислении спиртов ^{4,5}.

A new reaction of liquid-phase photocatalytic aerobic oxidation of ethylene glycol $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ under the influence of the system $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{air})}$ was discovered. It was found that if a reaction medium containing the initial components with a molar ratio of $[\text{FeCl}_3] : [(\text{CH}_2\text{OH})_2] : [\text{H}_2\text{O}] : [\text{NaNO}_2] = 1 : 80 : 260 : 1$ in the air atmosphere was irradiated by the Hg-lamp, oxidation reaction of $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ proceeds with the predominant formation of glyoxal. The maximum conversion of ethylene glycol reaches up to 42%. The yield of the reaction products (glyoxal, (1,3-dioxolane-2-yl) methanol and 2,2'-bis[1,3-dioxolane]) depends significantly on the water content in the reaction medium. The prospect of creating a new approach for the synthesis of glyoxal based on liquid-phase photocatalytic oxidation of ethylene glycol by atmospheric air in soft, ecologically safe conditions in an aqueous medium is revealed.

Key words: aerobic photocatalytic oxidation; 2,2'-bis[1,3-dioxolane]; ethylene glycol; (1,3-dioxolane-2-yl) methanol; glyoxal; iron trichloride.

Данная работа является продолжением серии экспериментальных исследований по поиску новых методов фотоокисления спиртов и посвящена фотокаталитическому окислению этиленгликоля $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, основного предшественника вицинальных диолов. Как известно, окисление этиленгликоля протекает с образованием различных продуктов, в зависимости от природы окислителя и условий проведения реакции ⁶. Наиболее ценным продуктом промежуточного окисления этиленгликоля считается бифункциональный глиоксаль $(\text{COH})_2$ — простейший диальдегид с необычно широким

Дата поступления 22.01.18

спектром практического применения. Отметим лишь основные области применения — синтез гетероциклических соединений, смол, лаков, клеев для текстильной, кожевенной, фармацевтической, деревообрабатывающей, химической и оборонной промышленности. Товарный глиоксаль представляет собой 40%-ный водный раствор и образно назван «бесцветное золото», или «стратегическое химическое вещество» благодаря своим ценнейшим свойствам ⁷.

Известны следующие известные методы синтеза глиоксаля ⁷:

1. Жидкофазное окисление ацетальдегида азотной кислотой катализируемое: SeO_2 , NaNO_3 , LiNO_3 , AgNO_3 с выходом глиоксаля до 50%.

2. Гидролиз триозонида бензола с выходом глиоксаля до 10% — метод не представляет практической ценности.

3. Окисление глицерина хромовой кислотой в присутствии H_2SO_4 при комнатной температуре с выходом глиоксаля до 12%.

4. Жидкофазное окисление этиленгликоля кислородом, катализируемое $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при температуре 50–200 °C с выходом глиоксаля до 8%.

5. Парофазное каталитическое окисление этиленгликоля воздухом на медно-серебряных катализаторах различной модификации при температуре 550–650 °C с выходом глиоксаля до 70%.

Нами разрабатывается новый подход к синтезу глиоксаля жидкофазным фотокаталитическим окислением этиленгликоля атмосферным воздухом в мягких экологически безопасных условиях — при комнатной температуре и атмосферном давлении в водной среде. В данной статье представлены результаты исследования фотокаталитической активности системы $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{возд.})}$ в процессе окисления этиленгликоля кислородом воздуха.

Материалы и методы исследования

Этиленгликоль (марки «ЧДА», производства АО «ЭКОС-1») перед экспериментами предварительно перегоняли согласно стандартным методикам ^{8, 9}.

Кристаллогидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марки «Ч», ОАО «Бром») не подвергали дополнительной очистке.

Нитрит натрия NaNO_2 получен термическим разложением нитрата натрия (марки «ХЧ», ООО «НПФ Невский химик»).

Фотокаталитическое окисление этиленгликоля проводили в фотокаталитической установке Photo Catalytic Reactor Lelesil Innovative Systems с кварцевым реактором объемом на 500 мл (фотореактор типа Штрмейера с магнитной мешалкой) по методике ^{1, 4}. Мольное соотношение $[\text{FeCl}_3] : [(\text{CH}_2\text{OH})_2] : [\text{H}_2\text{O}] : [\text{NaNO}_2] = 1 : 80 : 260 : 1$. Кварцевый реактор снабжался обратным холодильником, через который в реакционную среду подавали атмосферный воздух. Фотокатализ проводили при температуре 30 °C в течение 600 мин.

Для идентификации продуктов реакции применяли газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010S Ultra фирмы SHIMADZU (Колонка Restek Rtx-5MS, 30 m × 0.25 mm ID, 0.25 μm). Анализ количественного содержания продуктов фотоокисления этиленгликоля осуществляли аппаратно-программным комплексом на базе хроматографов Хроматек-Кристалл 5000.1 и 5000.2 (Колонки Agilent Technologies 19091F-413 HP-FFAP, 30 m × 0.32 mm, 0.25 Micron; Analytical Science 30 m × 0.32 mm ID-BPS, 0.5 μm).

Обсуждение результатов

Процесс фотокаталитического окисления этиленгликоля под действием системы $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{возд.})}$ близок к ранее описанному процессу аэробного окисления первичных спиртов в системе $\text{FeCl}_3\text{-ROH-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{возд.})}$ ². Основным продуктом реакции окисления этиленгликоля **1** (рис. 1) при мольном соотношении исходных компонентов $[\text{FeCl}_3] : [(\text{CH}_2\text{OH})_2] : [\text{H}_2\text{O}] : [\text{NaNO}_2] = 1 : 80 : 260 : 1$ является глиоксаль **2**. Кроме того, в составе продуктов реакции присутствуют (1,3-диоксолан-2-ил)метанол (**3**) и 2,2'-бис[1,3-диоксолан] (**4**).

Процесс окисления протекает при 30 °C в течение 600 мин под действием на реакционный раствор лучистой энергии облучения Hg-лампы. В течение первых 100 мин облучения желто-коричневый реакционный раствор обесцвечивается, что, однако, не является признаком завершения процесса, а свидетельствует о начале аэробной стадии, т.е. начала участия кислорода в окислительной регенерации фотоактивных ионов железа. По завершении процесса фотокаталитического окисления конверсия **1** достигает 42% с мольным соотношением продуктов окисления $[2] : [3] : [4] = 11 : 1 : 4$ (табл. 1, п/п 1).

Уменьшение времени облучения приводит к снижению конверсии исходного субстрата и выхода продукта **2** (табл. 1, п/п 2 и 3). Облучение в течение 300 и 150 мин обеспечивает

Рис. 1. Схема аэробного фотокаталитического окисления этиленгликоля под действием системы $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{возд.})}$

Таблица 1

**Фотокаталитическое окисление этиленгликоля
под действием системы $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{возд.})}$**

№ п/п	Мольное соотношение компонентов [FeCl_3] : [(CH_2OH) $_2$] : [H_2O] : [NaNO_2]	Конверсия 1, %	Мольный состав продуктов		
			2	3	4
1	1 : 80 : 260 : 1	42	11	1	4
2	1 : 80 : 260 : 1	23*	8	1	2
3	1 : 80 : 260 : 1	9	4	1	1
4	1 : 80 : 130 : 1	38	7	1	5
5	1 : 80 : 65 : 1	35	4	1	8
6	1 : 80 : - : 1	33	1	1	12

* – время облучения 300 мин; ** – время облучения 150 мин.

конверсию 1 23 и 9 %, соответственно. В реакционной массе наблюдается понижение содержания продукта 2.

Обнаружено влияние содержания воды в реакционной среде на выход продуктов фотокаталитического окисления этиленгликоля (табл. 1, п/п 4–6). Уменьшение содержания воды благоприятствует протеканию процессов циклизации глиоксала 2 с молекулами 1 и, следовательно, повышению содержания продукта 4. Ранее отмечалось влияние содержания воды на выход продуктов фотоокисления первичных спиртов в системе $\text{FeCl}_3\text{-ROH-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{возд.})}$ 2.

Таким образом, в результате исследования закономерностей новой реакции жидкофазного

фотокаталитического окисления этиленгликоля под действием системы $\text{FeCl}_3\text{-ROH-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{возд.})}$ установлено, что процесс протекает с преимущественным образованием практически важного диальдегида – глиоксала. Максимальная конверсия этиленгликоля достигает 42%. Выход продуктов реакции существенно зависит от содержания воды в реакционной среде. Следовательно, открывается перспектива создания нового подхода к синтезу глиоксала на основе жидкофазного фотокаталитического окисления этиленгликоля в мягких, экологически безопасных условиях (комнатная температура и атмосферное давление) в водной среде.

Литература

1. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Фотоокислительные превращения алифатических спиртов в системе $\text{FeCl}_3\text{-6H}_2\text{O-ROH}$ // Баш. хим. ж. – 2017. – Т.24, №1. – С.18-22.
2. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Аэробное фотокаталитическое окисление спиртов в системе $\text{FeCl}_3\text{-ROH-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{возд.})}$ // Баш. хим. ж. – 2017. – Т.24, №4. – С.33-37.
3. Махмутов А.Р. Фотокаталитическая конверсия системы $\text{FeCl}_3\text{-CCl}_4\text{-ROH}$ // Кинетика и катализ. – 2017. – Т.58, №6. – С.1-6. DOI: 10/7868/S0453881117060077.
4. Махмутов А.Р. Синтез алкилхинолинов реакцией конденсации анилина с фотоокисленными спиртами под действием $\text{FeCl}_3\text{-6H}_2\text{O}$ // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2017. – Т.10, №2. – С.154-164. DOI: 10.17516/1998-2836-0014.

References

1. Makhmutov A.R., Usmanov S.M. *Fotookislitel'nyye prevrashcheniya alifaticheskikh spirtov v sisteme $\text{FeCl}_3\text{-6H}_2\text{O-ROH}$* [Photooxidative conversion of aliphatic alcohols in the system $\text{FeCl}_3\text{-6H}_2\text{O-ROH}$]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol.24, no.1, pp.18-22.
2. Makhmutov A.R., Usmanov S.M. *Aerobnoye fotokataliticheskoye okisleniye spirtov v sisteme $\text{FeCl}_3\text{-ROH-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{voz.d.})}$* [Aerobic photocatalytic oxidation of alcohols in the system $\text{FeCl}_3\text{-ROH-H}_2\text{O-NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{air})}$]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol.24, no.4, pp.33-37.
3. Makhmutov A.R. *Fotokataliticheskaya konversiya sistemy $\text{FeCl}_3\text{-CCl}_4\text{-ROH}$* [Photocatalytic Conversion of a $\text{FeCl}_3\text{-CCl}_4\text{-ROH}$ system]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 2017,

5. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Фотоокисленные первичные спирты в каталитическом синтезе алкилхинолинов // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №3.— С.45-49.
6. Горленко В.А., Кузнецова Л.В., Яныкина Е.А. Органическая химия.— М.: Прометей, 2012.— Ч.III,IV.— С.84.
7. Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев А.С. Глиоксаль.— М.: Academia, 2007.— 247 с.
8. Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В., Гевальд К. и др. Органикум.— М.: Мир, 2008.— Т.2.— 488 с.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители.— М.: Ин. лит-ра, 1958.— 518 с.
4. Makhmutov A.R. *Sintez alkilkhinolinov reaktsiyei kondensatsii anilina s fotookislennymi spirtami pod deystviem FeCl₃·6H₂O* [Synthesis of alkylquinolines by the reaction of aniline with photooxidation alcohols in the presence of FeCl₃·6H₂O]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya* [Journal of Siberian Federal University. Chemistry], 2017, vol.10, no.2, pp.154-164. DOI: 10.17516/1998-2836-0014.
5. Makhmutov A.R., Usmanov S.M. *Fotookislennyye pervichnyye spirty v kataliticheskom sinteze alkilkhinolinov* [The photo-oxidized alcohols in the catalytic synthesis of alkylquinolines]. *Baskirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol.24, no.3, pp.45-49.
6. Gorlenko V.A., Kuznetsova L.V., Yanykina Ye.A. *Organicheskaya khimiya* [Organic chemistry]. Moscow, Prometey Publ., 2012, vol.III, IV, p.84.
7. Kurina L.N., Petrov L.A., Knyazev A.S. *Glioksal'* [Glyoxal]. Moscow, Academia Publ., 2007, 247 p.
8. Becker H. *Organikum* [Organicum]. Moscow, Mir Publ., 2008, vol.2, 488 p.
9. Weisberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. *Organicheskie rastvoriteli* [Organic solvents]. Moscow, Inostrannaya literatura Publ., 1958, 518 p.