

12. Pierce B.M. // J. Chem. Phys. -1989. -91. -P. 791—811.
13. Craig G.S.W., Cohen R.E., Schrock R.R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -115. -P. 860—867.
14. Buckingham A.D. // Adv. Chem. Phys. -1967. -12. -P. 107.
15. Thouless D.J. // Nuclear Physics. -1960. -P. 225—232.
16. Иванов В.В., Лузанов А.В. // Укр. хим. журн. -1994. -60, № 1. -С. 11—16.

Харьковский национальный университет
им. В.Н. Каразина

Поступила 11.11.2008

УДК 541.127:542.943

О.І. Тарасенко, А.Г. Галстян, І.А. Чалиш

КІНЕТИКА РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ГІДРОКСИТОЛУОЛІВ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ

Вивчено кінетику рідиннофазного окиснення гідрокситолуолів озонופовітряною сумішшю в присутності ацетату кобальту (II) і кобальт-бромідного каталізатору. Показано, що участь гідрокситолуолів у реакції з озоном в оцтовій кислоті у вигляді відповідних ацетатів дозволяє отримувати в якості продуктів окиснення метильної групи ізомерні ацетоксибензойні кислоти. У випадку окиснення в присутності ацетату кобальту (II) селективність досягає 55–87 %, а при залученні до системи бромиду калію — 66–97 %. Запропоновано механізм окислювально-відновного каталізу процесу, що дозволяє пояснити отримані результати.

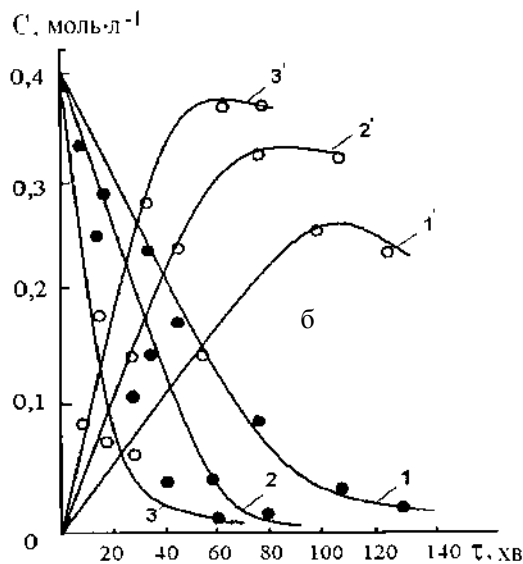
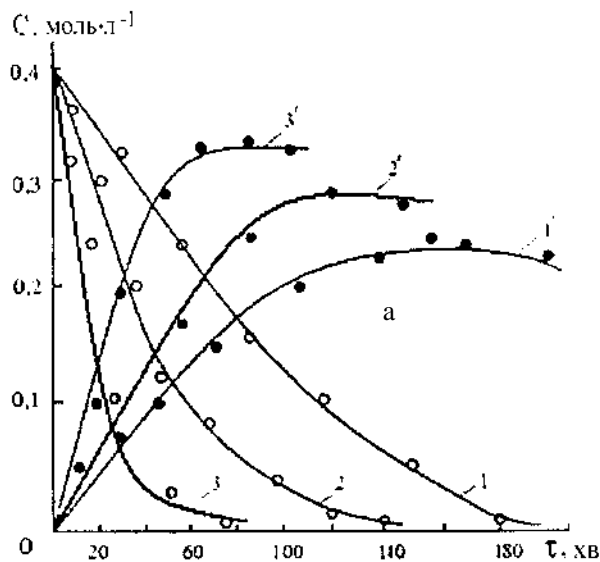
Реакція озону з гідрокситолуолами вивчена недостатньо, лише відомо, що у тетрахлорметані атака озоном відбувається швидко ($k_{\text{еф}} = (0.9—2.2) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹) за вільною парою електронів кисню оксигрупи з подальшим руйнуванням ароматичного кільця і з утворенням лише аліфатичних продуктів — гліоксилового альдегіду, спирту і гліоксалевої кислоти [1—3]. Будь-які продукти ароматичного характеру в цих умовах не утворюються.

З метою отримання ароматичних продуктів окиснення гідрокситолуолів — гідроксибензилових спиртів, альдегідів і кислот, які широко використовуються у виробництві біологічно активних субстанцій і барвників [4, 5], були проведені дослідження озонолітичних перетворень гідрокситолуолів в оцтовій кислоті. Методики проведення експерименту і аналізів описані у роботі [6].

Як виявилось, основні закономірності озонування гідрокситолуолів в оцтовій кислоті такі ж, як і у тетрахлорметані, реакція перебігає з високою швидкістю ($k_{\text{еф}} = (1.9—2.6) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹) з утворенням в основному пероксидів аліфатичного характеру. Але після О-ацилювання субстратів ацетокситолуоли, які утворюються, мають значно нижчу реакційну здатність ($k_{\text{еф}} = (0.44—0.66)$ л·моль⁻¹·с⁻¹), що свідчить про зміну напряму атаки озоном — переважною стає реакція за ароматичним кіль-

цем (85—92 %) і, меншою мірою, по метильній групі з отриманням відповідних ацетоксибензойних кислот (6—13 %).

Селективність окиснення ацетокситолуолів по метильній групі в середовищі оцтової кислоти підвищується в присутності каталізатора — ацетату кобальту (II). При температурі 95 °С і концентрації каталізатора 0.18 моль·л⁻¹ вихід продуктів окиснення по метильній групі збільшується до 55—87 % (табл. 1). У продуктах реакції виявлені в основному відповідні ацетоксибензойні кислоти (рисунок, а). Відносно низька селективність у випадку окиснення 2-ізомеру (табл. 1), імовірно, пов'язана зі стеричним ефектом замісника. Характерним для каталітичної реакції є той факт, що окиснення не починається у відсутності озону, але в його присутності слідом за нетривалим індукційним періодом протікає з високою швидкістю. Якщо субстрат залучається до системи, в якій кобальт перебуває у формі Со(III), окиснення розвивається без індукційного періоду. Постачання озону до системи необхідно здійснювати безперервно, припинення його подачі приводить до загасання процесу: окиснення ацетокситолуолів і накопичення продуктів швидко припиняється, Со(III) переходить у Со(II). Початкова швидкість каталітичної реакції має перший порядок не тільки по каталі-



Кінетика окиснення ізомерних ацетокситолуолів озonom в оцтовій кислоті в присутності ацетату кобальту (II) (а) і кобальт-бромідного каталізатора (б) при 95 °С: 1—3 — витрата 2-, 3-, 4-ацетокситолуолу. Цифри зі штрихом — накопичення відповідних ацетоксibenзойних кислот; C — концентрація ацетокситолуолу і продуктів його перетворення, моль·л⁻¹; τ — тривалість процесу окиснення, хв. $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$; $[\text{O}_3]_0 = 4.0 \cdot 10^{-4}$; $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0.18$ моль·л⁻¹ (а); $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$; $[\text{O}_3]_0 = 4.0 \cdot 10^{-4}$; $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0.10$; $[\text{KBr}]_0 = 0.10$ моль·л⁻¹ (б).

Т а б л и ц я 1

Вплив концентрації ацетату кобальту (II) на селективність окиснення ацетокситолуолу озonom по метильній групі ($[\text{O}_3]_0 = 4.0 \cdot 10^{-4}$; $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$ моль·л⁻¹; $\nu = 30$ л·год⁻¹; $T = 95$ °С)

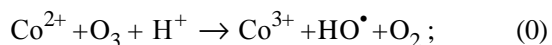
$[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0$, моль·л ⁻¹	Селективність за CH_3 -групою, %	$[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0$, моль·л ⁻¹	Селективність за CH_3 -групою, %
2-Ацетокситолуол		0.14	65.4
0.06	30.7	0.18	72.1
0.10	42.3	0.22	72.2
0.14	50.3	4-Ацетокситолуол	
0.18	55.0	0.06	53.9
0.22	55.2	0.10	69.4
3-Ацетокситолуол		0.14	78.0
0.06	39.3	0.18	87.0
0.10	54.5	0.22	87.1

затуру, але й по субстрату і озону:

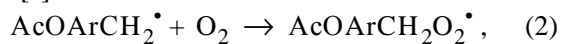
$$\frac{d[\text{ArCH}_3]}{dt} = k_{\text{ef}}[\text{ArCH}_3]_0[\text{Co}^{2+}]_0[\text{O}_3]_0.$$

Запобігання деструктивному окисненню аро-

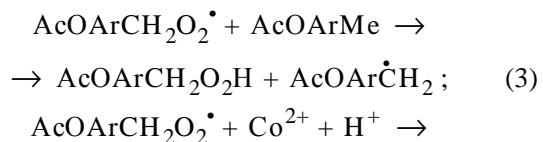
матичного кільця в умовах каталізу ацетатом кобальту (II) пояснюється тим, що озон у його присутності реагує не з органічною молекулою, а з відновленою формою кобальту (Co(II)), з утворенням активної форми каталізатора (Co(III)) (реакція (0)). Окиснена форма кобальту відновлюється по реакції з метильною групою субстрату (реакція (1)), залучаючи його до селективного окиснення (табл. 2):



Утворений за реакцією (1) ацетоксibenзильний радикал в атмосфері кисню (в озонופовітряній суміші при $[\text{O}_3]_r = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ $[\text{O}_2]_r / [\text{O}_3]_r = 22.5$) змінюється на ацетоксипероксидний радикал [7]:



подальше перетворення якого може включати наступні стадії [7—9]:

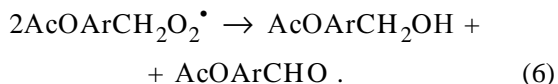
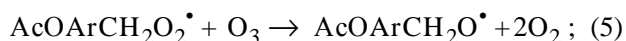
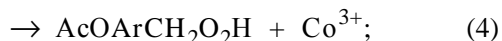


Т а б л и ц я 2

Кінетичні параметри каталітичної реакції озону з 4-ацетокситолуолом (умови див. на рисунку, а)

Реакція	k^* , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	W , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
(0)	$12.5 \cdot 10^3$	0.9
(1)	10^{-2}	$7.2 \cdot 10^{-4}$
(3)	1.8	$1.4 \cdot 10^{-6}$
(4)	10^3	$1.9 \cdot 10^{-5}$
(5)	10^2	$7.6 \cdot 10^{-8}$
(6)	$2 \cdot 10^8$	$7.2 \cdot 10^{-4}$
(9)	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$12.4 \cdot 10^{-4}$

* k_0 , k_1 , k_9 — дані авторів; значення k_3 , k_4 , k_6 обрані для толуолу [9], k_5 — для реакції $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O}_3$ [3]; концентрацію пероксидного радикалу в розрахунках оцінювали, виходячи з умови стаціонарності концентрацій реагуючих часток: $k_1[\text{AcOArMe}][\text{Co}^{3+}] = k_6[\text{AcOArCH}_2\text{O}_2^{\bullet}]^2$, звідки $[\text{AcOArCH}_2\text{O}_2^{\bullet}] = ((k_1[\text{AcOArMe}][\text{Co}^{3+}]/k_6)^{1/2} = 1.8 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹.

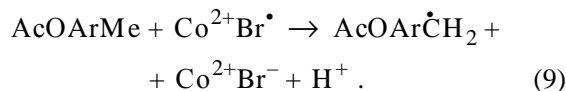
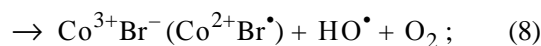
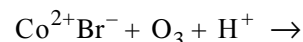
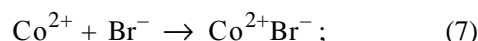


Передбачається, що утворені спирти і альдегіди (реакція (6)) далі окиснюються у відповідні ароматичні кислоти за аналогічною схемою.

Оціночні розрахунки кінетичних параметрів розглянутих реакцій для початкового моменту часу, коли ще відсутні продукти окиснення, показують (на прикладі 4-ацетокситолуолу, табл. 2), що при високих концентраціях субстрату (0.4 моль·л⁻¹) і ацетату кобальту (II) (0.18 моль·л⁻¹), низьких концентраціях озону ($4 \cdot 10^4$ моль·л⁻¹) і температурі 95°C , швидкості ініціювання $W_1 = k \cdot [\text{AcOArMe}]_0 \cdot [\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 10^{-2} \cdot 0.4 \cdot 0.18 = 7.2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ і загибелі пероксидних радикалів $W_6 = k \cdot [\text{AcOArCH}_2\text{O}_2^{\bullet}]^2 = 2 \cdot 10^8 \cdot (1.8 \cdot 10^{-6})^2 = 7.2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ ненабагато відрізняються від сумарної швидкості окиснення субстрату ($W_{\text{еф}} = 3.7 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, знаходиться графічним методом [10], рисунок, а). Серед можливих реакцій продовження ланцюга (W_3 , W_4 і W_5) найшвидша — W_4 (табл. 2) ($W_4 = k \cdot [\text{AcOArCH}_2\text{O}_2^{\bullet}] \cdot [\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 10^3 \cdot 10^{-2} \cdot 1.8 \cdot 10^{-6} = 1.9 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹), але й вона на порядок нижча за W_1 і W_6 . Звідси витікає, що при

довжині ланцюга $\nu = W_{\text{еф}}/W_1 \approx 3.7 \cdot 10^{-4}/7.2 \cdot 10^{-4} \approx 0.5$ каталітична реакція озону з 4-ацетокситолуолом відбувається в режимі неланцюгової радикальної реакції.

Селективність окиснення ацетокситолуолів по метильній групі збільшується до 66—97 % у присутності ацетату кобальту (II) і броміду калію (рисунок, б). Відповідно до сучасних уявлень передбачається [7—9], що в системі утворюється кобальт-бромідний комплекс (реакція (8)), який має більш високу каталітичну активність, ніж $\text{Co}(\text{III})$ (табл. 2; реакції (1) і (9)):



Далі окиснення перебігає, як і у випадку каталізу ацетатом кобальту, в режимі неланцюгової радикальної реакції з утворенням відповідних ацетоксибензойних кислот.

Таким чином, показано, що в умовах каталітичного озонування ізомерних ацетокситолуолів в оцтовій кислоті в присутності ацетату кобальту (II) і броміду калію при 95°C вдається практично повністю зупинити озоноліз ароматичного кільця і спрямувати процес у бік окиснення метильної групи з утворенням відповідних ацетоксибензойних кислот (66—97 %), які при необхідності можуть кількісно гідролізуватись до гідроксибензойних кислот.

РЕЗЮМЕ. Изучена кинетика жидкофазного окисления гидрокситолуолов озонозооной смесью в присутствии ацетата кобальта (II) и кобальт-бромидного катализатора. Показано, что участие гидрокситолуолов в реакции с озоном в уксусной кислоте в виде соответствующих ацетатов позволяет получать в качестве продуктов окисления метильной группы изомерные ацетоксибензойные кислоты. В случае окисления в присутствии ацетата кобальта (II) селективность достигает 55—87 %, а при введении в систему бромида калия — 66—97 %. Предложен механизм окислительно-восстановительного катализа процесса, позволяющий объяснить полученные результаты.

SUMMARY. The kinetics of liquid-phase oxidation with ozone-air mixture in the presence of cobalt acetate (II) and cobalt-bromine catalysts has been studied. It is

shown that participation of the acetates of hydroxytoluenes in the reaction with ozone in acetic acid gets isomeric acetoxybenzoic acids as products of the oxidation of methyl-groups. In a case of the oxidation in the presence of cobalt acetate (II) selectivity of the process leads 55–87 %, and involving kalium bromide to the system — 66–97 %. The mechanism of oxidatively-reduce catalysis has been proposed to extend experimental results.

1. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
2. *Bailey P.S.* Ozonation in organic chemistry. Non-olefinic Compounds. -New-York; London: Academ. Press, 1982. -Vol. 2.
3. *Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д.* Озон

и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: ВУНУ, 2004.

4. *Рубцов М.В., Байчиков А.Г.* Синтетические химико-фармацевтические препараты. -М.: Медицина, 1971.
5. *Ворожцов Н.Н.* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. -М.: Госхимиздат, 1955.
6. *Галстян А.Г., Седих Г.О., Галстян Г.А.* // Укр. хім. журн. -2007. -**73**, № 6. -С. 104—109.
7. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
8. *Катица У.* // J. Catal. -1974. -**33**, № 3. -Р. 480.
9. *Захаров И.В., Галетий Ю.В.* // Нефтехимия. -1978. -**18**, № 4. -С. 615—621.
10. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. -М.: Высш., шк., 1969.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне

Надійшла 01.06.2009

УДК 661.183.2+541.128.13

В.Е. Дюк, Л.Н. Грищенко, В.К. Яцимирский, В.З. Радкевич, Т.В. Чернявская

НОВЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Синтезированы образцы на основе модифицированного косточкового активированного угля (КАУ) с нанесенными кислотными центрами и изучены их каталитические свойства в реакциях дегидратации изопропилового спирта и получения метил-трет-амилового эфира. Показано, что данные системы содержат значительное количество кислотных центров и обладают высокой термической стабильностью. Максимумы разложения кислотных центров образцов соответствуют 320 и 420 °С, что существенно ниже, чем температуры, необходимые для проведения исследуемых реакций. Системы на основе КАУ являются эффективными низкотемпературными гетерогенными катализаторами реакций кислотно-основного типа.

Кислотно-основные катализаторы широко используются в таких промышленно важных процессах, как этерификация, гидролиз, дегидратация, алкилирование, изомеризация [1, 2]. Закрепление активного компонента на носителе позволяет существенно упростить стадию отделения получаемых продуктов от катализатора, а также избежать ряда проблем, свойственных гомогенному катализу — утилизации кислотных отходов, необходимости использования коррозионноустойчивого оборудования и т.д. В связи с этим перспективным направлением является создание кислотно-основных низкотемпературных гетерогенно-каталитических систем, в том числе и на основе модифицированного активированного угля (АУ) [3—

5]. АУ обладает развитой поверхностью, высокой механической, термической и гидролитической устойчивостью и содержит на поверхности группы, пригодные для модифицирования.

Целью данной работы было получение образцов модифицированного активированного угля и изучение их физико-химических свойств и каталитической активности в реакциях кислотно-основного катализа — дегидратации изопропилового спирта и получения метил-трет-амилового эфира (МТАЭ).

Исходным материалом служил косточковый активированный уголь (КАУ). Были синтезированы и исследованы образцы с сорбированными и химически закрепленными на их поверхности кис-

© В.Е. Дюк, Л.Н. Грищенко, В.К. Яцимирский, В.З. Радкевич, Т.В. Чернявская, 2010