

tage of micro pores till 80 % and more lead to reduce a mobility of adsorbed ions of Cu (II) too.

1. Gleiter H. // Acta Materialia. -2000. -**48**, № 1. -P. 1—29.
2. Беляков В.Н., Яценко Т.В., Мальцева Т.В., Пальчик А.В. // Журн. прикл. химии. -2009. -**82**,

вып. 5. -С. 753—756.

3. Мальцева Т.В., Куделко Е.О., Яценко Т.В., Беляков В.Н. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 3. -С. 28—33.
4. Helfferich F. Ion Exchange. -New York: Mc. Graw Hill, 1962.
5. Печенюк С.И. // Успехи химии. -1992. -**61**, вып. 4. -С. 711—733.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 30.12.2010

УДК 542.943:547.571

Е.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, І.П. Погорелова

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ОЗОНОМ У РОЗЧИНІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Досліджено реакцію озонування етилбензену в оцтовій кислоті в присутності ацетату Со(II). Встановлено, що добавка CF_3COOH у каталітичну систему значною мірою підвищує активність окисненої форми кобальту в реакції з етилбенzenом. Визначено кінетичні параметри основних стадій каталітичного циклу.

ВСТУП. Озонування етилбензену в оцтовій кислоті супроводжується руйнуванням ароматичної системи (озонолізом), вихід продуктів окиснення етильної групи залежить від глибини окиснення і коливається в межах від 8,9 до 18 % [1]. Основним продуктом реакції зі збереженою ароматичною структурою є ацетофенон, в значно меншій кількості утворюється 1-фенілетанол, бензойна кислота з'являється в системі на глибоких стадіях окиснення. В той же час відомо [2], що селективне озонування метилбензенів в оцтовій кислоті можливе в присутності солей металів змінної валентності, найбільш ефективним з яких є ацетат Со(II). Однак питання використання каталізаторів при окисненні етилбензену озоном у літературі не розглядалося. Тому в даній роботі наведено результати досліджень реакції окиснення етилбензену озоном в оцтовій кислоті в присутності ацетату Со(II). Інтерес до цієї проблеми пов'язано з пошуком перспективних шляхів отримання ацетофенону.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Окиснення етилбензену проводили в скляному герметичному термостатованому реакторі, забезпеченому швидкісною турбінною мішалкою і барботером діаметром 3 мм. При працюючій мішалці в реактор завантажували 0,05 л льодяної оцтової кислоти, необхідну кількість етилбензену, ка-

талізатора і подавали озонізований суміш. При швидкості обертання мішалки $29,2 \text{ c}^{-1}$ і швидкості подачі озонізованої суміші $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{c}^{-1}$ окиснення перебігало в кінетичній області.

Концентрацію озону на виході з реактору у газовій фазі визначали спектрофотометрично по поглинанню в області 254—259 нм, концентрацію Со(III) у реакційній суміші — фотометричним методом, вимірюючи значення оптичної густини на приладі КФК-2 ($\lambda = 315 \text{ нм}$, кювета 30 мм).

Етилбензен та продукти його окиснення аналізували методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 2 м, заповненої носієм (хроматон N-AW-DMCS), з нанесеною на нього нерухомою фазою поліетиленглікольадипінату в кількості 15 % від ваги носія. Бензойну кислоту аналізували у вигляді її метилового естеру [3].

Константу швидкості взаємодії озону з етилбенzenом та ацетатом Со(II) визначали по методиці, яка описана в роботі [4]. Кінетику окиснення етилбензену Со(III) вивчали по зниженню концентрації Со(III). Значення констант швидкостей розраховували виходячи з рівняння:

$$-\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{d\tau} = k_0[\text{Co}^{3+}] + k[\text{Co}^{3+}][\text{ArCH}_2\text{CH}_3],$$

© Е.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, І.П. Погорелова, 2011

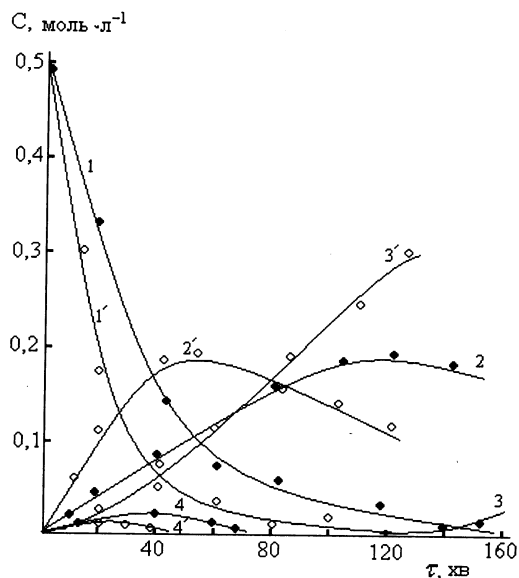
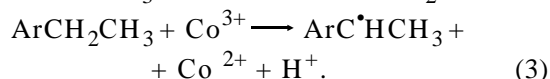
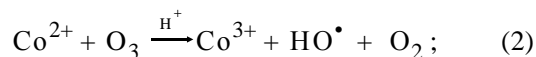
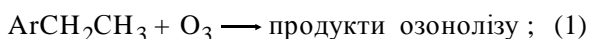


Рис. 1. Кінетичні криві витрачання етилбензену та накопичення продуктів реакції при 20 (I-4) та 100 °С (I'-4): I, I' — етилбензен; 2, 2' — ацетофенон; 3, 3' — бензойна кислота; 4, 4' — 1-фенілетанол. $[AgCH_2CH_3] = 0.5$; $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$; $[Co(II)] = 0.14$ моль·л⁻¹.

де $k_0[Co^{3+}]$ — доданок, який враховує відновлення $Co(III)$ в реакції з розчинником.

У присутності ацетату $Co(II)$ з перших хвилин подачі озонופовітряної суміші колір розчину змінюється від рожевого, характерного для Co^{2+} , до темно-зеленого, характерного для Co^{3+} , і вже через 10 хв майже 95 % кобальту переходить у трьохвалентний стан. Основним напрямком реакції є окиснення бокового ланцюга, серед одержаних продуктів ідентифіковано: 1-фенілетанол, ацетофенон та бензойну кислоту (рис. 1). Призупинення подачі озону приводить до гальмування реакції окиснення етилбензену і переходу Co^{3+} у Co^{2+} .

Отримані експериментальні дані свідчать, що в умовах дослідів озон в першу чергу реагує з каталізатором (реакція (2)), що дозволяє уникнути атаки озону на подвійні зв'язки алкілбензену (реакція (1)). Безпосереднє окиснення алкільної групи відбувається при взаємодії етилбензену з окисненою формою кобальту (реакція (3)):



Враховуючи, що константа швидкості взаємодії озону з етилбенzenом майже на два порядки вище константи швидкості взаємодії етилбензену з Co^{3+} (табл. 1), максимальна селективність можлива лише при близьких концентраціях каталізатора і субстрату та високій температурі, що і підтверджується експериментом (табл. 2).

Якщо при 20 °С основним продуктом реакції зі збереженою ароматичною структурою є ацетофенон (бензойна кислота з'являється на глибоких стадіях окиснення), то з ростом температури концентрація кетону проходить через максимум і він стає проміжним продуктом, а ароматична кислота — основним (рис. 1).

З метою пошуку каталітичної системи, яка б

Т а б л и ц я 1

Кінетичні параметри елементарних реакцій при каталітичному окисненні етилбензену озonom в оцтовій кислоті при 20 °С

Реакція	$[CF_3COOH]$, моль·л ⁻¹	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
(1)	—	0,93
	2.0	0,91
(2)	—	$9.3 \cdot 10^2$
	2.0	$4.9 \cdot 10^2$
(3)	—	$6.2 \cdot 10^{-4}$
	2.0	$6.8 \cdot 10^{-3}$

Т а б л и ц я 2

Вплив концентрації каталізатора та температури на вихід продуктів реакції і селективність (S) окиснення етилбензену по алкільній групі ($[AgCH_2CH_3] = 0.5$; $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹)

T, °C	$[Co(II)]_0$, моль·л ⁻¹	$\tau_{окис}$, хв	Продукти окиснення, моль·л ⁻¹		S, %
			Ацетофенон	Бензойна кислота	
20	0.06	185	0.120	0.006	25.2
20	0.10	175	0.151	0.011	32.3
20	0.14	160	0.182	0.025	41.4
20	0.18	160	0.179	0.026	41.0
40	0.14	150	0.177	0.086	52.6
60	0.14	140	0.171	0.153	64.8
80	0.14	130	0.154	0.226	76.0
100	0.10	130	0.109	0.284	78.6
100	0.14	120	0.122	0.306	85.6
100	0.18	120	0.123	0.310	86.6

дозволила проводити селективне окиснення етилбензену при низьких температурах, було проведено дослідження процесу озонування етилбензену в оцтовій кислоті в присутності ацетату Со(II) та трифтороцтової кислоти [5, 6]. Отримані експериментальні дані свідчать, що введення в каталітичну систему трифтороцтової кислоти дозволяє вже при 20 °С значною мірою підвищити селективність процесу (рис. 2), окиснення відбувається переважно з утворенням ацетофенону (71.3 %). Як і за відсутності CF₃COOH, з перших хвилин встановлюється стаціонарна концентрація Со³⁺, що не змінюється впродовж всього часу окиснення.

Підвищення активності Со³⁺ у реакції з етилбенzenом у присутності сильної кислоти (табл. 1) пов'язано з деструкцією кластерних комплексів [Co₃O(OAc)₆(AcOH)₃]-OAc, утворенням мономерних частинок та підвищенням електрофільності атома металу [7].

Дослідження впливу CF₃COOH на каталітичне озонування етилбензену показало, що ефективність сильної кислоти проявляється у вузькому інтервалі концентрацій (табл. 3).

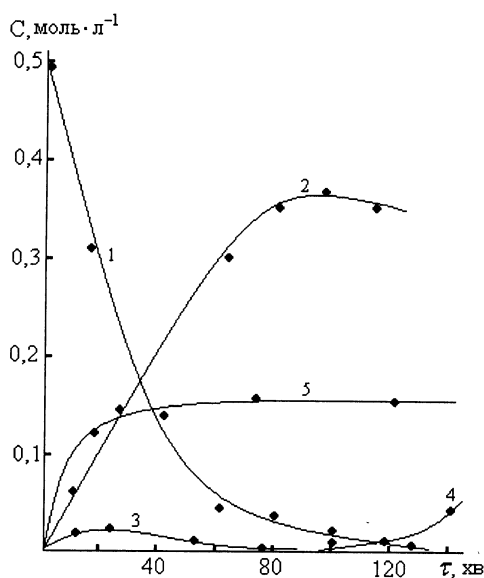


Рис. 2. Окиснення етилбензену озном в оцтовій кислоті в присутності трифтороцтової кислоти і ацетату Со(II) при 20 °С: 1 — етилбензен; 2 — ацетофенон; 3 — 1-фенілетанол; 4 — бензойна кислота; 5 — Со(III). [ArCH₂CH₃] = 0.5; [O₃] = 4·10⁻⁴; [Со(II)] = 0.14; [CF₃COOH] = 2.0 моль·л⁻¹.

Т а б л и ц я 3

Вплив концентрації трифтороцтової кислоти і температури на вихід продуктів реакції, селективність (S) окиснення етилбензену по алкільній групі та початкову швидкість витрачання субстрату ([ArCH₂CH₃] = 0.5; [O₃] = 4·10⁻⁴; [Со(II)] = 0.14 моль·л⁻¹)

T, °C	[CF ₃ COOH], моль·л ⁻¹	W ₀ · 10 ⁴ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	τ _{окис.} , хв	Продукти окиснення, моль·л ⁻¹		S, %
				Ацетофенон	Бензойна кислота	
20	1.0	1.4	155	0.284	0.043	65.3
20	1.5	1.8	145	0.312	0.047	71.8
20	2.0	2.1	130	0.334	0.051	77.0
20	2.5	1.7	150	0.325	0.081	81.1
20	3.0	1.3	160	0.321	0.102	84.6
40	2.0	2.4	120	0.287	0.129	83.2
60	2.0	2.6	110	0.247	0.202	89.8

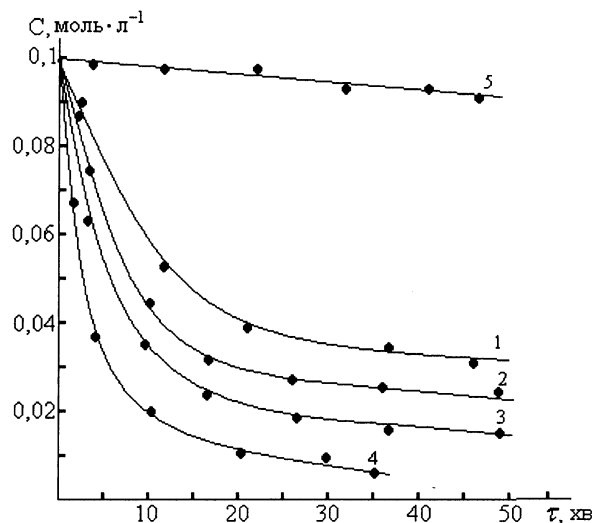


Рис. 3. Кінетика витрачання Со(III) в оцтовій кислоті при різних концентраціях трифтороцтової кислоти: 1 — 1.0; 2 — 1.5; 3 — 2.0; 4 — 2.5; 5 — 2.5 (за відсутністю етилбензену). [ArCH₂CH₃] = 0.5 моль·л⁻¹; температура 20 °С. [CF₃COOH], моль·л⁻¹.

Зростання швидкості витрачання алкільбензену і селективності виходу продуктів окиснення бокового ланцюга зі збільшенням концентрації кислоти до 2.0 моль·л⁻¹ пов'язано з ростом активності окисненої форми каталізатора в реакції з етилбенzenом (рис. 3). Зменшення швидкості реакції при концентрації трифтороцтової кислоти 2.5 моль·л⁻¹ і вище пояснюється тим, що у цьому випадку настільки підвищується активність Со³⁺, що наря-

ду з окисненням етилбензену є помітною тенденцією до відновлення трьохвалентного кобальту в реакції з розчинником (рис. 3, крива 5).

Підвищення температури також сприяє росту селективності окиснення (табл. 3), однак приводить до збільшення кількості бензойної кислоти в продуктах реакції.

Таким чином, проведені дослідження показали, що ефективність використання ацетату Со(II) при озонуванні етилбензену в оцтовій кислоті значною мірою підвищується в присутності CF_3COOH . У цьому випадку окиснення протікає з селективністю 77.4 % по алкільній групі вже при 20 °С.

РЕЗЮМЕ. Изучена реакция озонирования этилбензена в уксусной кислоте в присутствии ацетата Со(II). Установлено, что добавка CF_3COOH в каталитическую систему в значительной степени повышает активность окисленной формы кобальта в реакции с этилбенzenом. Определены кинетические параметры основных стадий каталитического цикла.

SUMMARY. Studied the reaction of ozonation of ethylbenzene in acetic acid in the presence of acetate Со(II). Found that the addition of CF_3COOH in the catalytic system greatly enhances the activity of the oxidized form of cobalt in the reaction with ethylbenzene. Determined the kinetic parameters of the main steps of the catalytic cycle.

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2004.
2. Галстян Г. А., Галстян Т.М., Соколова С.М. // Кинетика и катализ. -1992. -**35**, № 4. -С. 779—787.
3. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.
4. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
5. Мамчур О.В., Галстян Г.А., Потапенко Е.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 9. -С. 63—66.
6. Hanotier J., Hanotier-Bridoux M., de Radzitzky P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. -1973. -№ 4. -Р. 381.
7. Белецкая И.П., Махоньков Д.И. // Успехи химии. -1981. -**50**, № 6. -С. 1007—1045.

Інститут хімічних технологій при Східноукраїнському національному університеті ім. В. Даля, Рубіжне

Надійшла 20.09.2010

УДК 547.563.13:542.943

А.Г. Галстян

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ АЦЕТОКСИТОЛУЕНІВ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Вивчено рідкофазне окиснення ацетокситолуенів озonom у присутності солей перехідних металів (СПМ) і їх сумішей з калій бромідом. Показано, що в оцтовій кислоті при температурі 95 °С в присутності кобальт (II) ацетату озон реагує з ацетокситолуенами переважно за метильною групою з утворенням ацетоксибензойних кислот (55—88 %). Як проміжні продукти ідентифіковано бензилові спирти та бензальдегіди, але виділити їх в цих умовах неможливо. Якщо вести процес при 5 °С у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти і манган (II) ацетату, основними продуктами реакції стають ацетоксибензилацетати (55—63 %) та ацетоксибензилідендіацетати (10—14 %). Введення у систему калій броміду підвищує глибину окиснення з отриманням ацетоксибензилідендіацетатів (63—68 %). Визначено роль кожного компонента окиснювальної системи, запропоновано схему окиснювально-відновного каталізу, яка пояснює утворення відповідних ацетоксибензилових спиртів, альдегідів і ацетоксибензойних кислот.

У попередніх роботах було показано [1, 2], що озонування ацетокситолуенів у рідкій фазі зазвичай перебігає за подвійними зв'язками ароматичного кільця (80—90 %), вихід продуктів окиснення за метильною групою не перевищує 20 %. У розчині оцтової кислоти серед ароматичних продуктів ідентифіковано переважно ацетоксибензойні

кислоти (до 12.5 %), а у розчині оцтового ангідриду — ацетоксибензилацетати (7—14 %) та ацетоксибензилідендіацетати (3—6 %).

З метою підвищення селективності окиснення ацетокситолуенів за метильною групою в даній роботі було досліджено кінетику і склад продуктів реакції ацетокситолуенів з озonom у рідкій фа-

© А.Г. Галстян, 2011