

поверхні вуглецевих волокон побудовано методику визначення кінетичних параметрів процесу розкладання та дифузії бору з обсягу реактора на поверхню вуглецевих волокон.

Список літератури: 1. Скачков, В. А. Бороуглеродные композиционные материалы / В. А. Скачков, В. И. Иванов, А. Л. Иващенко // Стратегия качества в промышленности и образовании : материалы межд. научн.-практ. конф. – Днепропетровск-Варна : Пороги-ТУ Варна, 2006. – Т. 1. – С. 184. 2. Гурин, В. А. Исследование газофазного уплотнения пироугле-родом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза / В. А. Гурин, И. В. Гурин, С. Г. Фурсов // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32-45. 3. Денисов, Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. – М. : Высшая школа, 1988. – 390 с. – Библиогр. : с. 374-382. – ISBN 5-06-001337-5. 4. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 491 с. – Библиогр. : с. 485-489.

Поступила в редколлегию 03.06.2012

УДК 541.127: 542.943

А.Г. ГАЛСТЯН, канд. техн. наук, доц., Института химических технологий Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, Рубежное

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРНЫХ АЦЕТИЛАМИНОТОЛУОЛОВ С ОЗОНОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ МАРГАНЕЦБРОМИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Вивчено кінетику реакції озону з ацетиламінотолуолами в середовищі оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти і змішаного манганбромідного каталізатора. Показано, що основними продуктами окиснення в цих умовах є відповідні ацетиламінобензилідендіацетати (56-67%), в продуктах реакції також знайдено ацетиламінобензилацетати (18-20%). Розглянуто механізм каталізу, що пояснює отримані експериментальні дані

Ключові слова: Окиснення, ацетиламінотолуол, озон, каталізатор.

Изучена кинетика реакции озона с ацетиламинотолуолами в среде уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты и смешанного марганецбромидного катализатора. Показано, что основными продуктами окисления в этих условиях являются соответствующие ацетиламинобензилідендіацетати (56-67%), в продуктах реакции также обнаружены ацетиламинобензилацетаты (18-20%). Рассмотрен механизм катализа, объясняющий полученные экспериментальные данные.

Ключевые слова: Окисление, ацетиламинотолуол, озон, катализатор.

The kinetics of liquid-phase catalytic oxidation of acetylaminotoluene with of ozone in the presence of sulfuric acid and manganese acetate (II) and potassium bromid . It is shown that the main products of oxidation in these conditions are acetylaminobenzilidendiatsat (56-67%) and acetylaminobenzilatsetat (18-20%). The mechanism of redox catalysis.

Keywords: Oxidation, acetylaminotoluene, ozone, catalyst.

1. Введение

Ранее [1,2] было показано, что селективное окисление аминотолуолов озонoм без разрушения ароматического кольца протекает в растворе уксусного ангидрида в присутствии марганец (II) ацетата и катализатора ацилирования – серной кислоты. Основными продуктами реакции в условиях катализа являются

аминобензиловые спирты в виде соответствующих ацетиламинобензилацетатов (ААБА), выход которых достигает 52-65 %. Получить в этих условиях в качестве основных продуктов аминобензальдегиды в виде ацетиламинобензилидендиацетатов (ААБДА) не удается, выход их не превышает 19 %. Для решения этой задачи в данной работе исследовано влияние добавок бромида калия на кинетику и состав продуктов каталитического окисления ацетиламинотолуолов (ААТ) озоном, поскольку известна способность бромидов щелочных металлов в процессе каталитического окисления алкилароматических углеводородов озоном повышать глубину, селективность и скорость окисления [3].

2. Экспериментальная часть

Окисление проводили в стеклянной колонке с пористой перегородкой при температуре 5-20⁰С. В колонку загружали 10 мл растворителя, расчетное количество ингредиентов и подавали озоновооздушную смесь со скоростью 30 л·ч⁻¹ с концентрацией озона 4,8·10⁻⁴ моль·л⁻¹. Концентрацию озона в газовой фазе анализировали спектрофотометрическим методом по поглощению в области 254-290 нм, концентрацию Mn(III) в растворе - йодометрически. Идентификацию и количественное определение продуктов реакции осуществляли методом ГЖХ на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором на колонке 3 м, заполненной носителем Инертон AW-DMCS, обработанным 10% раствором щелочи и нанесенной на него неподвижной фазой "Apiezon L" в количестве 10% от массы носителя при температуре испарителя 250⁰С, термостата – по программе 90-200⁰С в течение 15 мин; скорость газа-носителя (азота) – 1,8, водорода – 1,8 и воздуха – 18 л·ч⁻¹. В качестве внутреннего стандарта использовали нитробензол.

3. Результаты и их обсуждение

При атмосферном давлении и температуре 20⁰С (рис.1) озонирование 4-ААТ в среде уксусного ангидрида в присутствии каталитических добавок серной кислоты, ацетата марганца и бромида калия протекает преимущественно с образованием 4-ААБДА (67%). В реакционной массе также обнаружены 4-ААБА (20%) и 4-ацетиламинобензилбромид (ААББ) (2%), при исчерпывающем окислении 4-ААТ в системе накапливается 4-ацетиламинобензойная кислота (4-ААБК). Аналогичные данные получены при окислении 3-ААТ, в случае озонирования 2-ААТ селективность окисления по метильной группе несколько ниже (выводы), что, вероятно, связано со стерическим

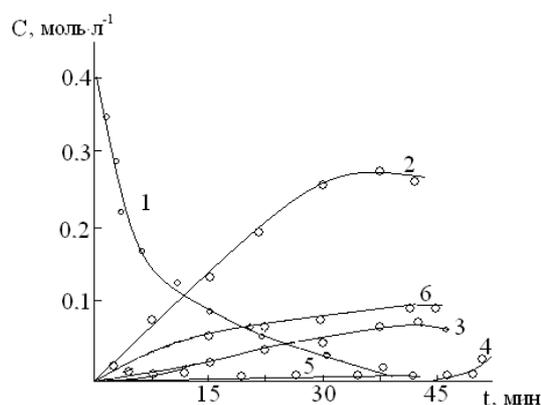


Рис. 1. Кинетика окисления 4-ААТ озоном в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора при 20⁰С. [4-ААТ]₀=0,4; [Mn(OAc)₂]₀=0,1; [KBr]₀=0,1; [H₂SO₄]₀=1,2; [O₃]₀= 4,8·10⁻⁴ моль·л⁻¹. 1-(4-ААТ); 2-(4-ААБДА); 3-(4-ААБА); 4-(4-ААБК); 5-(4-ААББ); 6-[Mn²⁺Br•]. C- концентрация, моль·л⁻¹; t – время реакции, мин.

эффектом заместителей.

На селективность и соотношение продуктов окисления существенно влияет количественный состав марганецбромидного катализатора (табл.1). Максимальные выход ААБДА и селективность окисления ААТ достигаются при мольном соотношении $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 : [\text{KBr}]_0 = 1:1$ (исходные концентрации ацетата марганца и бромида калия $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), дальнейшее увеличение концентрации KBr не приводит к существенным изменениям (табл.1). Отмечена линейная зависимость между $\lg r - \lg[\text{Mn}^{2+}]$ и $\lg [\text{Br}^-]$, порядок по катализатору близок к (1) (рис.2). Более высокая скорость и селективность окисления по метильной группе в присутствии бромида калия объясняется тем, что скорость инициирования селективного окисления ААТ в реакции с $\text{Mn}^{2+} \text{Br}^{\cdot}$ (реакция 5) почти в три раза превышает скорость инициирования ацетатом марганца (реакция 4) (табл. 2). При этом, достижение высокой селективности окисления наблюдается при снижении оптимальной концентрации марганца в марганецбромидном катализаторе на 40% (табл. 1).

Таблица 1- Окисление 2-ААТ в присутствии марганецбромидного катализатора различного состава (усл. см. выводы)

$[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0,$ моль·л ⁻¹	$[\text{KBr}]_0,$ моль·л ⁻¹	Выход, %	
		2-ААБДА	2-ААБА
0.14	–	17.0	52.0
0.10	0.04	22.0	46.2
0.10	0.08	41.3	28.0
0.10	0.10	56.0	17.0
0.10	0.12	54.0	17.1
0.10	0.14	52.1	16.9

Скорость и селективность окисления ААТ до ААБДА зависят от температуры: с ростом температуры суммарная скорость окисления увеличивается, а селективность окисления по метильной группе с образованием ААБА и ААБДА снижается (табл. 3). На первый взгляд, найденная зависимость противоречит экспериментальным данным, в соответствии с которыми при общей тенденции к росту скорость селективного окисления (реакция 5) растет быстрее, чем скорость озонлиза (реакция 19) ($E_5 = 38.4$; $E_{19} = 24.3$ кДж·моль⁻¹, табл. 2). Однако кинетические исследования взаимодействия озона с продуктами реакции показали, что полученные закономерности действительно

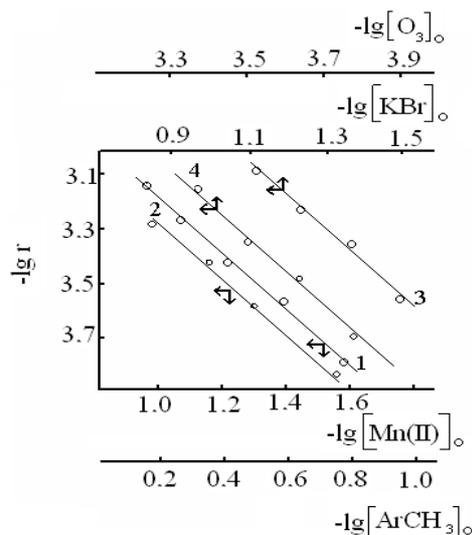


Рис.2. Зависимость скорости окисления 3-ААТ от концентрации ацетата марганца – 1; субстрата – 2; бромида калия – 3; озона – 4 при 20°C. r – скорость реакции, моль·(л·с)⁻¹

могут иметь место, поскольку зависимость скорости окисления от температуры растёт в ряду: $r_{17} > r_{16} > r_5$ ($E_{17} = 51.5$; $E_{16} = 44.5$; $E_5 = 38.4$ кДж·моль⁻¹, (табл. 2)).

Таблица 2- Кинетические параметры реакций каталитического цикла^а
(усл. см. выводы)

Номер реакции	Реакция	K^6 , л·(моль·с) ⁻¹		E , кДж·моль ⁻¹	$r^{20^\circ\text{C}}$, моль·(л·с) ⁻¹
		20°C	40°C		
(3)	$\text{O}_3 + \text{Mn}^{2+}\text{Br}^-$	20.30±2.00	55.00±5,50	26.1±2.2	$8.1 \cdot 10^{-4}$
(19)	4-ААТ+ O_3	0.59±0.05	0.82±0,05	24.3±2.0	$0.9 \cdot 10^{-4}$
(4)	4-ААТ + Mn^{3+}	$10.00 \cdot 10^{-3}$	$19.52 \cdot 10^{-3}$	26.1±2.2	$5.6 \cdot 10^{-4}$
(5)	4-ААТ + $\text{Mn}^{2+}\text{Br}^\bullet$	$3.10 \cdot 10^{-2}$	$12.10 \cdot 10^{-2}$	38.4±3.6	$12.4 \cdot 10^{-4}$
(6)	$\text{ArCH}_2^\bullet + \text{O}_2$	$4.7 \cdot 10^9$			$1.3 \cdot 10^2$
(7)	$\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet + \text{ArCH}_3$	2.3			$3.2 \cdot 10^{-6}$
(8)	$\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet + \text{Mn}^{2+}\text{Br}^-$	10^2			$3.5 \cdot 10^{-5}$
(9)	$\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet + \text{O}_3$	10^2			$1.4 \cdot 10^{-7}$
(12)	$2\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet$	10^8			$12.4 \cdot 10^{-4}$
(13)	$\text{ArCH}_2\text{O}^\bullet + \text{Mn}^{2+}\text{Br}^-$	10^3			$3.5 \cdot 10^{-4}$
(15)	$2\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet$	10^8			$12.4 \cdot 10^{-4}$
(16)	4-ААБА + $\text{Mn}^{2+}\text{Br}^\bullet$	$9.21 \cdot 10^{-3}$	$31.34 \cdot 10^{-3}$	44.5±4.0	$3.7 \cdot 10^{-4}$
(17)	4-ААБДА + $\text{Mn}^{2+}\text{Br}^\bullet$	$4.92 \cdot 10^{-3}$	$13.28 \cdot 10^{-3}$	51.5±5.0	$2.0 \cdot 10^{-4}$

Примечание: а – скорость реакции, определенная по данным рис. 1 – $9.5 \cdot 10^{-4}$ моль·(л·с)⁻¹.

Примечание: б – K_{20} ; K_3 ; K_4 ; K_5 ; K_{16} ; K_{17} – рассчитаны по данным авторов; значение K_6 взято для метильного радикала [4]; K_9 – для реакции $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + \text{O}_3$ [5]; K_7 ; K_8 ; K_{12} и K_{15} взяты для реакции толуола с кобальтом [6] с корректировкой на окислительно-восстановительный потенциал Mn^{2+} [7]; $K_{13} = 10K_8$ с учетом более высокой реакционной способности алкоксильного радикала [7].

Концентрацию ацетиламинопероксидного радикала в расчетах оценивали исходя из условий стационарных концентраций реагирующих частиц.

$$K_5 [\text{ArCH}_3][\text{Mn}^{2+}\text{Br}^\bullet] = K_{12}[\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet]^2$$

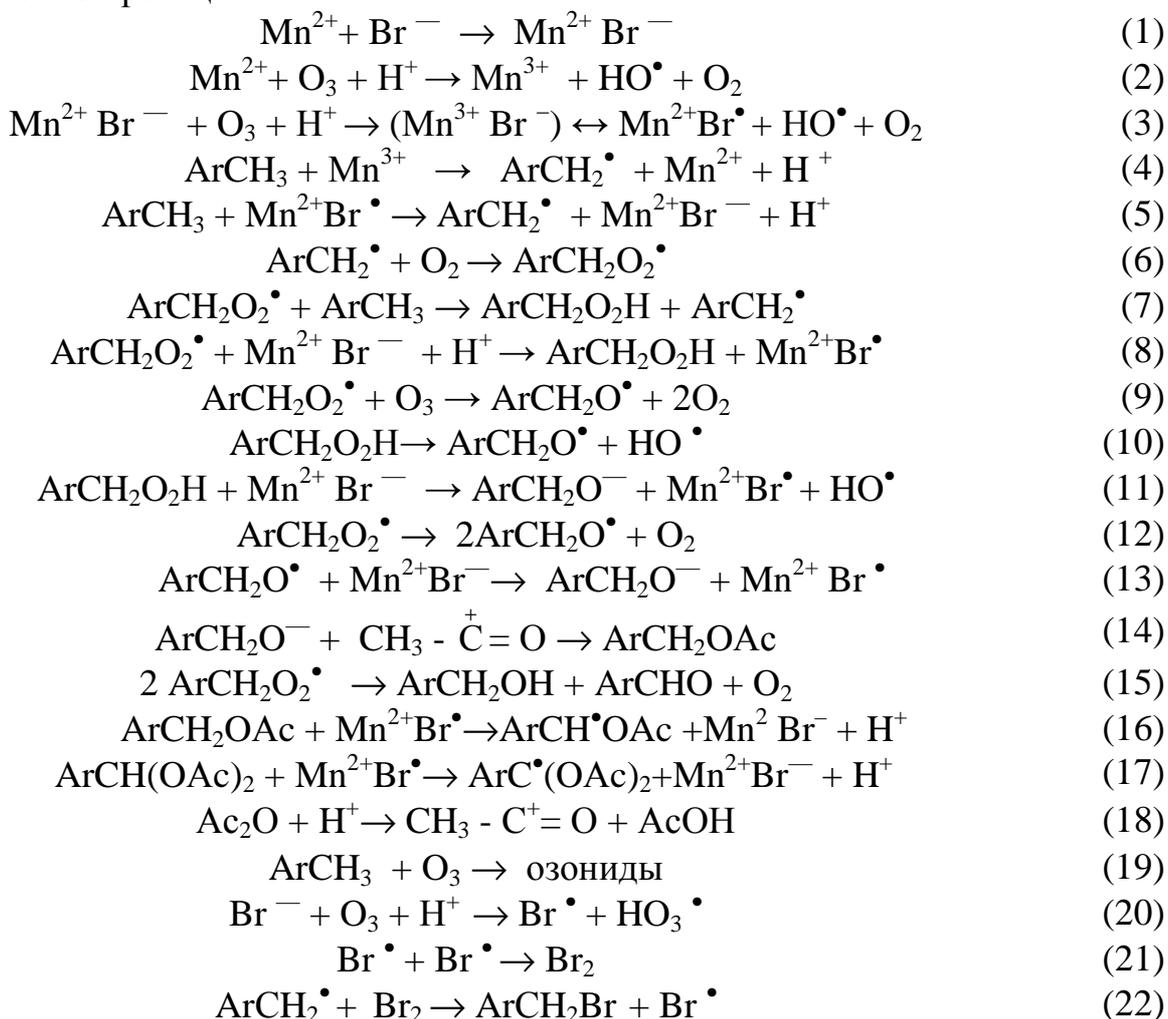
откуда

$$[\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet] = (K_5 [\text{ArCH}_3][\text{Mn}^{2+}\text{Br}^\bullet]) / K_{12}$$

Таблица 3- Влияние температуры на селективность и скорость реакции окисления соединения 3-ААТ (усл. см. выводы)

Т, °С	$r \cdot 10^4$, моль·(л·с) ⁻¹	Продукты реакции, моль·л ⁻¹		Суммарная селективность, %
		3-ААБДА	3-ААБА	
10	7.5	0.272	0.068	86.5
20	8.6	0.274	0.070	87.9
25	10.1	0.256	0.067	80.8
30	13.6	0.203	0.060	65.8
35	17.2	0.120	0.046	41.5

В соответствии с полученными кинетическими данными, а также общими представлениями о механизме реакций окисления, катализируемых металлбромидными катализаторами [3,8–10], рассмотрим результаты кинетических исследований в рамках классической схемы цепной неразветвленной реакции:



В отсутствие ионов брома активной формой катализатора является частица Mn^{3+} (реакция 2), которая вовлекает в окисление ААТ по метильной группе с образованием ацетиламинобензильного радикала (реакция 4). Введение в систему ионов брома приводит к образованию более активного марганецбромидного катализатора (реакции 1 и 3). При соотношении $[\text{Mn}(\text{II})]:[\text{Br}^-] = 1:1$ ААТ вовлекается в окисление по реакции (5). В условиях, когда в озоновоздушной смеси $[\text{O}_2] \gg [\text{O}_3] \approx 22$, образующиеся ацетиламинобензильные радикалы трансформируются в ацетиламино-пероксидные радикалы (реакция 6), дальнейшим превращением которых в рамках рассматриваемой схемы возможно при условии: $r_i = r_t \ll r_p$, т.е. при длине цепи $\bar{\nu} = r_{\text{опыт}} / r_i \gg 1$. Однако оценочные расчеты показывают, что в условиях опытов эта зависимость не соблюдается: $r_i(r_5) = r_t(r_{12}) \gg r_p(r_7; r_8; r_9)$ (табл.2), а длина цепи $\bar{\nu} = r_p / r_i = 3.5 \cdot 10^{-4} / 12.4 \cdot 10^{-4} = 0.28$. Скорее всего, в присутствии марганецбромидного катализатора окисление ААТ развивается по ионно-радикальному нецепному механизму, в соответствии с которым продукты окисления, в основном, образуются в результате гибели ацетиламинопероксидных радикалов.

Гибель ацетиламинопероксидных радикалов может проходить преимущественно по реакции (12), поскольку реакция (15) предполагает параллельное образование ААБА и ААБДА, что противоречит экспериментальным данным. По-видимому, образующиеся в клетке растворителя алкоксильные радикалы в условиях эксперимента выходят в объем (реакция 12) [7], где с высокой скоростью реагируют с восстановленной формой катализатора (реакция 13) с образованием продуктов реакции ($K_{13}/K_8 \approx 10$ [7]). В целом процесс, очевидно, развивается по схеме реакций (6–12–13–14), но на стадии образования ААБА не останавливается, а продолжается вплоть до образования ААБДА и ААБК [(16,18) и далее – аналогично схеме реакций (6–12–13–14)]. Образование ААББ, вероятно, обусловлено протеканием реакций (20–22).

4. Выводы

Из выше изложенного следует, что при окислении ААТ озоном в присутствии марганецбромидного катализатора высокая селективность окисления по метильной группе достигается при соизмеримых концентрациях катализатора и субстрата. Ниже приведено окисление ААТ озоновоздушной смесью в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора при 20°C: $[O_3]_0 = 4.2 \cdot 10^{-4}$; $[I]_0 = 0.4$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0.1$; $[KBr]_0 = 0,1$; $[H_2SO_4]_0 = 1,2$ моль·л⁻¹; $V_p = 0,01$ л.

Таблица 4 - Выход продуктов окисления

Соединение	Выход продуктов окисления, %		
	ААБДА	ААБА	ААБК
2-ААТ	56.0	18.0	следы
3-ААТ	65.7	18.6	1.6
4-ААТ	67.0	20.0	2.0

Окисление протекает по ионно-радикальному нецепному механизму, включающим следующую последовательность реакций: (5) – (6) – (12) – (13) – (14) – (17). Материальный баланс процесса с учетом этих реакций приводит к итоговому уравнению:



которое соответствует наблюдаемым в эксперименте первым порядкам по исходным компонентам (рис.2):

$$r = K_{эф} [AcOArCH_3]_0 [Mn^{2+} Br^-]_0 [O_3]_0 \quad (24)$$

Список литературы: 1. Галстян А.Г. Окиснення метилбензолів озоном в оцтовому ангідриді [Текст] / А.Г. Галстян, І.А. Зьома, А.С. Головченко // Матеріали І Української конференції «Реакції окиснення. Наука і технологія». – Рубіжне: ІХТ СНУ ім. В.Даля, 2010. – С.93-95.2. Галстян А.Г. 4-Амінобензальдегід. Одержання каталітичним окисненням 4-амінотолуолу озоном [Текст] / А.Г. Галстян, І.А. Зьома, Г.А. Галстян, Т.М. Галстян // Хімічна промисловість України. – 2011. – Т.103, №2. – С. 30-33.3. Захаров И.В. Кобальтбромидный катализ окисления органических соединений [Текст] / И.В.Захаров, Ю.В.Галетий, В.А. Адамян // Кинетика и катализ.– 1988.– Т.29, № 5.– С.1072–1077.4. Денисов Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений [Текст] / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. – Минск: Наука и техника, 1975. – 334с.5. Галстян Г. А. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе [Текст] / Г. А. Галстян, Н. Ф.Тюпало, С. Д. Разумовский. – Луганськ : ВУНУ, 2004. – 272 с. 6. Захаров И.В. Механизм и параметры окисления алкилароматических углеводородов в присутствии ионов кобальта и брома [Текст] /

И.В.Захаров, Ю.В. Галетий // Нефтехимия.– 1978.– Т.18, № 4.– С.615–621.7. Денисов Е.Т.Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций [Текст] / Е.Т. Денисов - М.: Наука, 1971. - 711с.8. Бухаркина Т.В. Кинетика окисления толуола в уксусной кислоте солями Со(III) и Mn(III) в присутствии бромида калия [Текст] / Т.В. Бухаркина, Н.Д. Гавриленко, Н.Г. Дигуров, Н.А. Князева // Кинетика и катализ. – 1978. – Т.19, №2. – С.506-510.9.Белецкая И. П. Окисление алкилароматических углеводородов солями переходных металлов [Текст] / И. П. Белецкая, Д. И. Махоньков // Успехи химии. – 1981. – Т. 50, № 6. – С. 1007–1045.10. Эмануэль Н. М. Проблемы селективного жидкофазного окисления [Текст] / Н.М. Эмануэль // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 4. – С. 485–518.

Поступила в редколлегию 11.06.2012

УДК 547.497.6:547.584

В.В. ШТАМБУРГ, канд. хим. наук, ст. преп., НТУ «ХПИ», Харьков,
В.Г. ШТАМБУРГ, док. хим. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков, ГВУЗ
 «УГХТУ», Днепропетровск,
А.Е. ШИШКО, студ., НТУ «ХПИ», Харьков

НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА ДЛЯ СИНТЕЗА ТРИАЛКИЛОРТОФОРМИАТОВ

Дибромід 1,8-біс(N-аміно-N,N-диметиламоній)-3,6-діоксаоктану виявився ефективним каталізатором міжфазного переносу в синтезі триалкілортоформиатів з хлороформу, спирту та NaOH у гетерофазній системі.

Дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана проявил себя в качестве эффективного катализатора фазового переноса в реакциях получения триалкилортоформиатов из хлороформа, спирта и NaOH в гетерофазной системе.

It was found that the 1,8-bis(N-amino-N,N-dimethylammonium)-3,6-dioxaoctane dibromide was effective interphase transfer catalyst for the syntheses of trialkylorthoformates from chloroform, alcohol and NaOH in heterophase system.

Синтез триалкилортоформиатов из хлороформа, спирта и щелочи в гетерофазной системе является одним из самых экономичных и простых способов получения этих труднодоступных соединений [1-3]. Поскольку используемые реагенты находятся в разных фазах, для осуществления между ними взаимодействия необходимо использование катализатора фазового переноса (КФП). В качестве последних могут применяться как стандартные КФП – краун-эфиры и четвертичные аммониевые соли [2,3], так и новые типы КФП подандной природы, α,ω-бис-(диалкиламино)олигооксаалканы [1] и бромиды α,ω-бис-(N,N,N-триалкиламмоний)олигооксаалканов [2,3].

Недавно нами был описан синтез нового поданда данного типа, дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1** [4], синтезированного

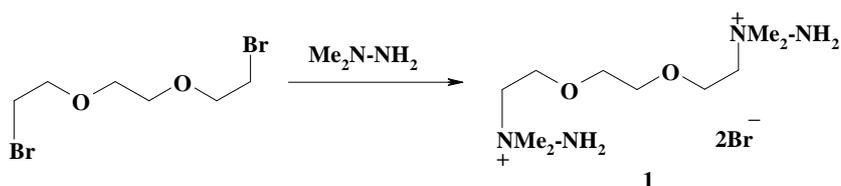


Рис.1. Синтез дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1**