

УДК 542.943:547.571

Э. В. Потапенко

Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля
Институт химических технологий (г. Рубежное)
Кафедра общехимических дисциплин
ул. Ленина, 31, Рубежное, 93000

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА ОЗОНОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Изучена реакция окисления кумола озоном в системе уксусная кислота — трифторуксусная кислота в присутствии ацетата Co(II) . Найдено, что основным направлением реакции является окисление алкильной группы, с образованием диметилфенилкарбинола, ацетофенона и бензойной кислоты. Исследованы основные факторы, влияющие на процесс каталитического озонирования кумола. Предложен механизм окислительно-восстановительного катализа. Определены кинетические характеристики основных стадий каталитического цикла.

Ключевые слова: озон, окисление, кумол, ацетат кобальта (II), уксусная кислота, катализ, трифторуксусная кислота.

Окисление алкилбензолов озоном в уксусной кислоте протекает преимущественно с разрушением ароматической системы и характеризуется крайне низким выходом продуктов окисления боковой цепи [1]. На примере окисления ряда метилбензолов показано, что изменить направление реакции в сторону окисления алкильной группы удастся, если реакцию проводить в присутствии катализаторов — солей металлов переменной валентности [2 — 4]. Однако возможность использования катализаторов при окислении кумола озоном изучена недостаточно [5]. В связи с этим, в работе исследован процесс озонирования кумола в уксусной кислоте в присутствии ацетата Co(II) .

Материалы и методы исследования

Окисление кумола проводили в стеклянном герметичном термостатированном реакторе, снабженном быстроходной турбинной мешалкой и барбатером диаметром 3 мм. При работающей мешалке в реактор загружали 0,05 л ледяной уксусной кислоты, расчетное количество кумола, катализатора, серной кислоты и подавали озono-воздушную смесь, содержащую $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л озона. При скорости вращения мешалки 29,2 1/с и скорости подачи озono-воздушной смеси $6,0 \cdot 10^{-3}$ л/с окисление протекало в кинетической области. Концентрацию озона в газовой фазе определяли спектрофотометрически по поглощению в области 254 — 259 нм, содержание Co(III) в реакционной смеси определяли фотометрическим методом, измеряя значения оптической плотности на приборе КФК-2 ($\lambda = 315$ нм, кювета 30 мм), а концентрацию продуктов реакции перекисного характера — иодометрически. За изменением концентрации кумола и продуктов его окисления следили с помощью газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 3 м

2 мм, заполненной носителем «Инертон AW-DMCS», с нанесенной на него неподвижной фазой SE-30 в количестве 5% от веса носителя. Концентрацию образовавшейся бензойной кислоты определяли по методике описанной в работе [1].

Методики определения констант скоростей озона с кумолом, Co (II) приведены в работе [6], а Co (III) с кумолом – в работе [7].

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было установлено, что в уксусной кислоте окисление кумола озоном протекает с образованием в качестве основных продуктов пероксидных соединений (47,6%), диметилфенилкарбинола (ДМФК) (38,4%) и ацетофенона (АФ) (5,3%) (рис. 1). Полученные пероксиды достаточно устойчивы к действию озону, легко взаимодействуют со спиртовым раствором щелочи, что позволяет их идентифицировать как озониды – продукты деструкции ароматического кольца [6].

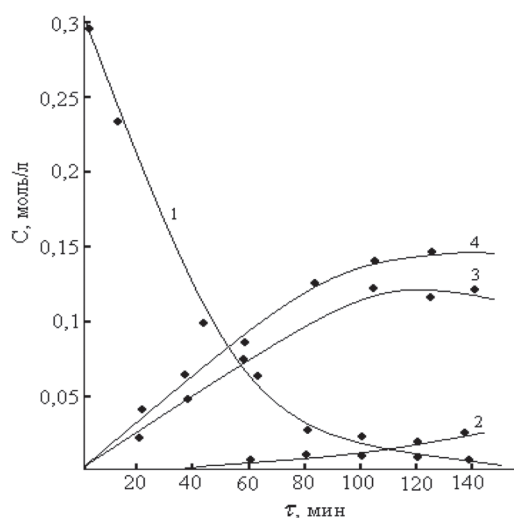


Рис. 1. Окисление кумола озоновоздушной смесью в уксусной кислоте при 20 °С.

$[\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{CH}] = 0,3$ моль/л, $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

1 – кумол; 2 – ацетофенон; 3 – диметилфенилкарбинол; 4 – пероксиды.

Таблица 1

Выход продуктов реакции при исчерпывающем окислении кумола озоновоздушной смесью в уксусной кислоте. $[\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{CH}] = 0,3$ моль/л, $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Номер опыта	Температура, °С	[Co(II)], моль/л	[CF ₃ COOH], моль/л	Выход продуктов окисления боковой цепи, %		
				ДМФК	АФ	БК
1	20	0,12	—	35,6	13,4	0,9
2	40	0,12	—	26,7	25,9	10,8
3	60	0,12	—	16,3	28,4	28,1
4	80	0,12	—	9,6	30,9	43,1
5	100	0,12	—	7,9	21,4	54,2
6	20	0,04	2,0	37,3	13,7	1,2
7	20	0,07	2,0	32,1	25,4	3,8
8	20	0,10	2,0	27,2	36,5	6,1
9	20	0,12	2,0	21,5	45,8	12,7
10	20	0,16	2,0	23,6	43,2	11,5
11	20	0,12	0,5	36,4	22,1	1,7
12	20	0,12	1,0	29,6	34,3	4,4
13	20	0,12	1,5	25,4	38,4	8,3

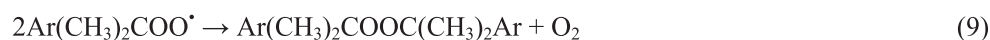
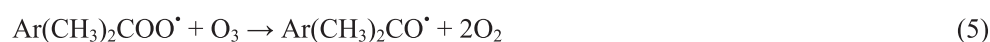
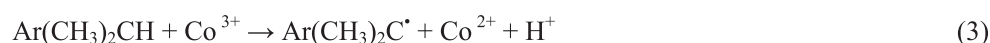
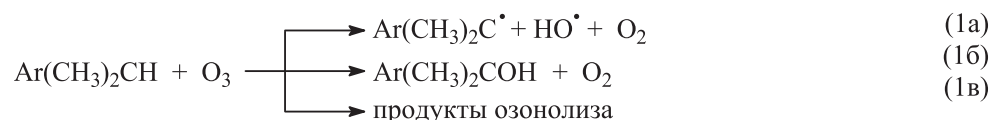
Использование ацетата Co(II) приводит к увеличению выхода продуктов окисления алифатической цепи, при этом максимальная селективность (83,6%) достигается при 80 °С (табл. 1, опыт 1 – 5). Из представленных на рисунке 2 кинетических кривых видно, что в этих условиях увеличивается глубина окисления кумола, концентрации ДМФК и АФ проходят через максимум и в продуктах реакции накапливается значительное количество бензойной кислоты (БК).

Ранее было показано [7], что добавки галогенуксусных кислот при озонировании толуола в уксусной кислоте в присутствии ацетата Co(II) способствуют увеличению селективности окисления по метильной группе.

Введение в каталитическую систему CF_3COOH дало возможность уже при температуре 20 °С провести реакцию с селективностью окисления по алкильной группе равной 80,0 % (табл. 1, опыт 9). В этом случае основным продуктом реакции является АФ, в меньших количествах образуется ДМФК и БК.

В ходе окисления катализатор меняет свою валентность, при этом время выхода Co(III) на стационарную концентрацию и ее величина зависят от условий проведения реакций. В отсутствие сильной кислоты в первые 15 минут практически весь Co(II) переходит в Co(III) и в дальнейшем его концентрация не меняется. В случае использования трифторуксусной кислоты в Co(III) превращается 90 % Co(II). Торможения реакции вплоть до полного расходования кумола не наблюдается. Следует отметить, что прекращение подачи озона в развившийся процесс, приводит к полной остановке окисления и переходу Co(III) в Co(II).

Исходя из полученных экспериментальных и литературных данных [8 – 10], можно предложить следующую схему окисления кумола:



В отсутствие катализатора кумол расходуется по реакции (1). В присутствии ацетата Co(II) озон в первую очередь реагирует с катализатором (реакция (2)) (табл. 2), а непосредственное окисление изопропильной группы кумола осуществляется по реакции с окисленной формой металла (реакция (3)). В пользу высказанного предположение свидетельствует тот факт, что максимальная селективность наблюдается при соизмеримых концентрациях металла и кумола (табл. 1, опыт 6 – 10).

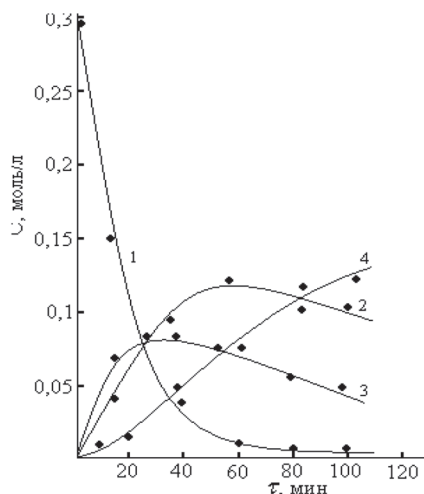


Рис. 2. Каталитическое окисление кумола озоновоздушной смесью в уксусной кислоте при 80 °С. $[\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{CH}] = 0,3$ моль/л, $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Co}(\text{II})] = 0,12$ моль/л. 1 - кумол; 2 - ацетофенон; 3 - диметилфенилкарбинол; 4 - бензойная кислота.

Уменьшение отношения $[\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{COH}]/[\text{ArCOCH}_3]$ с 7,2 при некаталитическом озонировании до 0,55 при озонировании в присутствии ацетата $\text{Co}(\text{II})$ показывает, что избыточное количество спирта в отсутствие катализатора вероятнее всего образуется в результате первичной реакции озона с кумолом (реакция 1б), а кумилоксирадикал преимущественно распадается по реакции (8).

Повышение селективности озонирования кумола с ростом концентрации трифторуксусной кислоты (табл. 1, опыт 9 — 13) связано с увеличением активности окисленной формы кобальта в реакции с субстратом (рис. 3), которая может быть объяснена деструкцией кластерных комплексов $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{AcOH})_3]\text{OAc}$, образованием мономерных частиц и повышением электрофильности атома металла [11]. Однако при концентрациях CF_3COOH выше 2,0 моль/л настолько увеличивается активность $\text{Co}(\text{III})$, что наряду с окислением кумола становится заметным процесс окисления растворителя (рис. 3, кр. 6) При этом галогенуксусная кислота не оказывает существенного влияния на скорость взаимодействия озона, как с восстановленной формой металла, так и с кумолом в изученном интервале концентраций.

Таблица 2

Кинетические параметры элементарных реакций при каталитическом окислении кумола озоном в уксусной кислоте при 20 °С.

Реакция	[CF ₃ COOH], моль/л	k	A	E, кДж/моль
		л/(моль·с)		
Ar(CH ₃) ₂ CH + O ₃	—	1,10	4,9 · 10 ⁶	37,3
	2,0	1,25	2,8 · 10 ⁶	35,6
Co ²⁺ + O ₃	—	9,3 · 10 ²	1,6 · 10 ⁹	34,9
	2,0	4,9 · 10 ²	1,4 · 10 ⁸	30,6
Ar(CH ₃) ₂ CH + Co ³⁺	—	8,6 · 10 ⁻⁴	1,2 · 10 ⁶	51,4
	2,0	9,3 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁶	47,3
Ar(CH ₃) ₂ CH + Co ²⁺ Br ·	2,0	7,8 · 10 ⁻²	1,1 · 10 ⁸	51,2

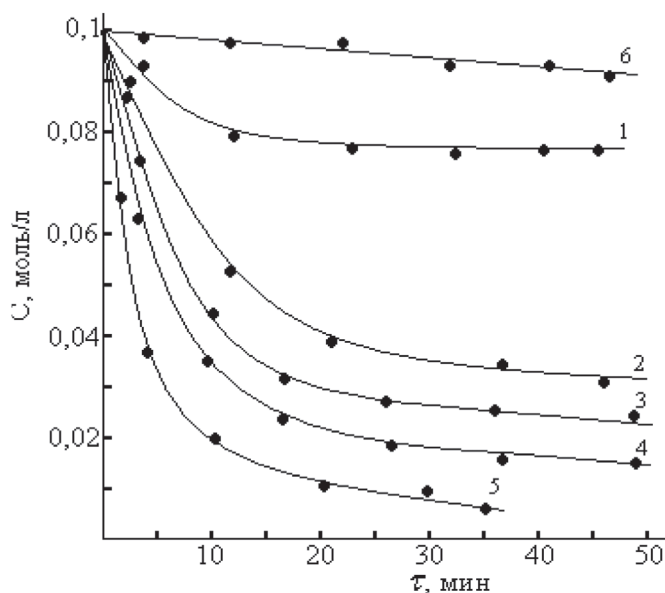


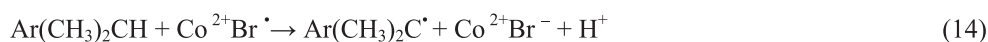
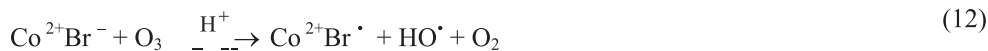
Рис. 3. Кинетика расходования Co(III) в уксусной кислоте в атмосфере азота при различных концентрациях трифторуксусной кислоты.

Температура 20°C , $[\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{CH}] = 0,2$ моль/л.

$[\text{CF}_3\text{COOH}]$, моль/л: 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5; 6 – 2,5 (в отсутствие кумола).

Известно, что каталитическая активность ионов металлов переменной валентности увеличивается в присутствии бромидов щелочных металлов [9]. Применение бромида натрия позволяет повысить скорость расходования алкилбензола и селективность окисления по алкильной группе до 92,3% (рис. 4).

Повышение каталитической активности ацетата кобальта в присутствии NaBr связано с образованием кобальтбромидного комплекса $\text{Co}^{2+}\text{Br}^-$, способного вовлечь в окисление молекулу толуола с более высокой скоростью, чем Co^{3+} (табл. 2):



Выводы

1. При окислении в уксусной кислоте озон взаимодействует с кумолом, как по ароматическому кольцу, так и по боковой цепи.

2. В присутствии ацетата Co(II) основным направлением реакции является окисление алкильной группы, максимальная селективность (83,6 %) достигается при 80°C .

3. Добавка трифторуксусной кислоты в каталитическую систему позволяет проводить озонирование кумола с селективностью 80,0 % при 20°C .

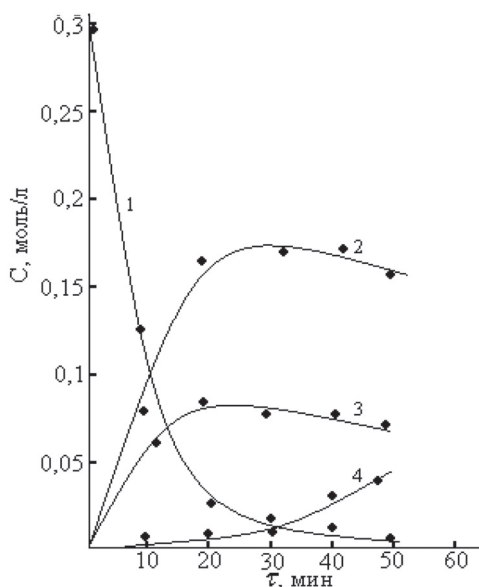


Рис. 4. Окисление кумола озоновоздушной смесью в уксусной кислоте 20 °С в присутствии кобальтбромидного катализатора. $[Ar(CH_3)_2CH] = 0,3$ моль/л, $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[Co(II)] = 0,06$ моль/л, $[NaBr] = 0,1$ моль/л, $[CF_3COOH] = 2,0$ моль/л. 1 — кумол; 2 — ацетофенон; 3 — диметилфенилкарбинол; 4 — бензойная кислота.

4. Введение в каталитическую систему бромида натрия приводит к ускорению окисления кумола и увеличению выхода продуктов окисления алкильной группы.

Литература

1. Galstyan G.A., Potapenko E.V., Pluzhnik I.M., Romanenko A.G., Galstyan A.G. The kinetics and reaction mechanism with alkylbenzoles in liquid phase. // Regional Conference on Ozone Generation and Application to Water and Waster Treatment. – Moscow. 1998. – P. 667 – 694.
2. Галстян Г. А., Галстян Т.М., Соколова С.М. Кинетика и механизм реакции озона с метилбензолами в уксусной кислоте // Кинетика и катализ. 1992. – Т.35. №4. – С. 779 – 787.
3. Плужник И. М., Галстян Г.А. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с толуолом в уксусной кислоте // Нефтехимия. 1999. –Т.39. №2. – С. 120 – 123.
4. Андреев П.Ю., Потапенко Э.В., Погорелова И.П., Красильников С.Н., Банд А.Н. Новый препаративный метод синтеза 3,4-динитробензойной кислоты // Журн. прикладной химии. 2008. – Т.81. № 3. – С. 518 – 520.
5. Раковский С.К., Чернова Д.Р., Шопов Д.М. Окисление кумола озонокисло-родной смесью в присутствии солей переходных металлов // Изв. АН СССР сер. химия. 1979. – Т.9. – С.1991 – 1995.
6. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
7. Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П. Каталитическое озонирование толуола в уксусной кислоте в присутствии сильных кислот // Вопр. химии и хим. технологии. 2010. – № 4. – С. 31 – 34.
8. Шерешовец В.В., Комиссаров В.Д., Денисов Е.Т. Окисление кумола озонированным кислородом // Нефтехимия. 1980. – Т.22, № 2. – С.245 – 251.
9. Галстян Г. А. Реакции алкилбензолов и их кислородпроизводных с озоном// Дис...докт. хим. наук. – Львов, 1992. – 368 с.
10. Денисов Е.Т. Реакции атомов и радикалов друг с другом в жидкой фазе// Успехи химии. 1970. – Т. 39. № 1. – С 62 – 93.

11. 11. Белецкая И.П., Махоньков Д.И. Окисление алкилароматических углеводородов солями переходных металлов.// Успехи химии. 1981. – Т. 50. №6. – С. 1007 – 1045.

Е. В. Потапенко

Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля
Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)
Кафедра загальнохімічних дисциплін
вул. Леніна, 31, Рубіжне, 93000

**КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСЛЕННЯ КУМОЛУ
ОЗОНОМ У ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**

Резюме

Вивчено реакцію окиснення кумолу озonom в системі оцтова кислота - трифтороцтова кислота в присутності ацетату Со (II). Знайдено, що основним напрямком реакції є окиснення алкільної групи, з утворенням диметилфенілкарбінолу, ацетофенону і бензойної кислоти. Досліджено основні фактори, що впливають на процес каталітичного озонування кумолу. Запропоновано механізм окислювально-відновного каталізу. Визначено кінетичні характеристики основних стадій каталітичного циклу.

Ключові слова: озон, окиснення, кумол, ацетат кобальту (II), оцтова кислота, каталіз, трифтороцтова кислота.

E. V. Potapenko

The East-Ukrainian National University named after V. Dal'
Institute of Chemical Technology (Rubizhne)
st. Lenina, 31, Rubezhnoe, 93000

CATALYTIC OXIDATION OF CUMENE BY OZONE IN ACETIC ACID

Summary

Studied the reaction oxidation of cumene by ozone in the system acetic acid - trifluoroacetic acid in the presence of acetate Co (II). We found that the main direction of the reaction is the oxidation of the alkyl group to form dimethylphenylcarbinol, acetophenone and benzoic acid. Study the main factors affecting the process of catalytic ozonation of cumene. A mechanism of redox catalysis. The kinetic characteristics of the main stages of the catalytic cycle.

Key words: ozone, oxidation, cumene, acetate cobalt (II), acetic acid, catalysis, trifluoroacetic acid.