

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 катализатора. 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, катализатор.

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 озоном 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 5-20<sup>0</sup>С. В колонку загружали 10 мл растворителя, расчетное количество ингредиентов и подавали озоновооздушную смесь со скоростью 30 л·ч<sup>-1</sup> с концентрацией озона 4,8·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>. 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 АW-DMCS, обработанным 10% раствором щелочи и нанесенной на него неподвижной фазой "Apiezon L" в количестве 10% от массы носителя при температуре испарителя 250<sup>0</sup>С, термостата – по программе 90-200<sup>0</sup>С в течение 15 мин; скорость газа-носителя (азота) – 1,8, водорода – 1,8 и воздуха – 18 л·ч<sup>-1</sup>. В качестве внутреннего стандарта использовали нитробензол.

## 3. Результаты и их обсуждение

При атмосферном давлении и температуре 20<sup>0</sup>С (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

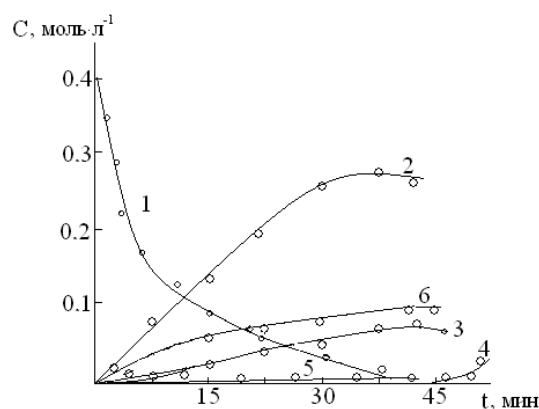


Рис. 1. Кинетика окисления 4-ААТ озоном в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора при 20<sup>0</sup>С. [4-ААТ]<sub>0</sub>=0,4; [Mn(OAc)<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=0,1; [KBr]<sub>0</sub>=0,1; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub>=1,2; [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub>= 4,8·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>. 1-(4-ААТ); 2-(4-ААБДА); 3-(4-ААБА); 4-(4-ААБК); 5-(4-ААББ); 6-[Mn<sup>2+</sup>Br•]. C- концентрация, моль·л<sup>-1</sup>; 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  $\text{KBr}$  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 <sup>-1</sup>	$[\text{KBr}]_0,$ моль·л <sup>-1</sup>	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	<b>56.0</b>	<b>17.0</b>
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<sup>-1</sup>, табл. 2). Однако кинетические исследования взаимодействия озона с продуктами реакции показали, что полученные закономерности действительно

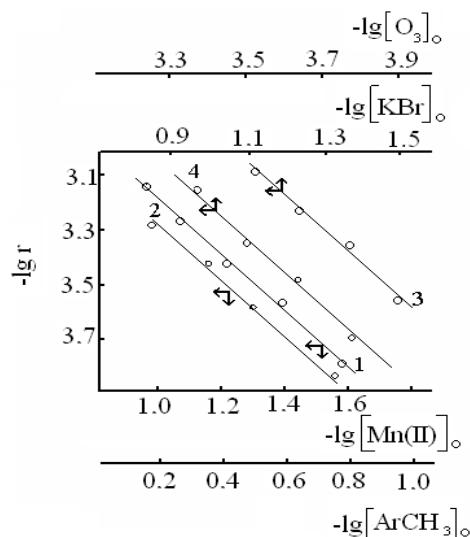


Рис.2. Зависимость скорости окисления 3-ААТ от концентрации ацетата марганца – 1; субстрата – 2; бромида калия – 3; озона – 4 при 20°C. r – скорость реакции, моль·(л·с)<sup>-1</sup>

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<sup>-1</sup>, (табл. 2)).

Таблица 2- Кинетические параметры реакций каталитического цикла<sup>а</sup>  
(усл. см. выводы)

Номер реакции	Реакция	$K^6$ , л·(моль·с) <sup>-1</sup>		$E$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$r^{20^\circ\text{C}}$ , моль·(л·с) <sup>-1</sup>
		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+ $\text{O}_3$	0.59±0.05	0.82±0,05	24.3±2.0	$0.9 \cdot 10^{-4}$
(4)	4-ААТ + $\text{Mn}^{3+}$	$10.00 \cdot 10^{-3}$	$19.52 \cdot 10^{-3}$	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)<sup>-1</sup>.

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  $\text{Mn}^{2+}$  [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.

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

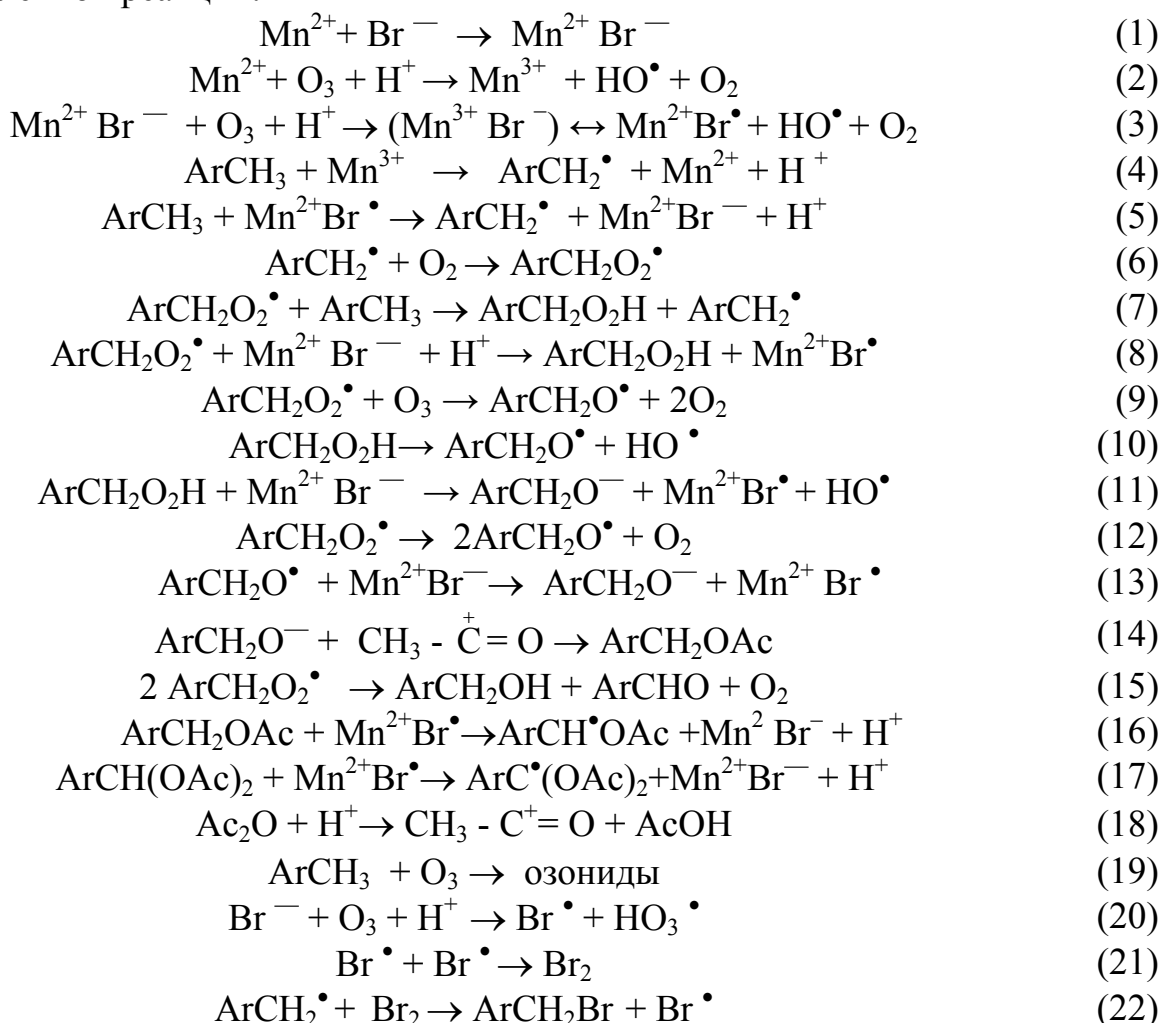
откуда

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

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

$T$ , °C	$r \cdot 10^4$ , моль·(л·с) <sup>-1</sup>	Продукты реакции, моль·л <sup>-1</sup>		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  $\text{Mn}^{3+}$  (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<sup>-1</sup>;  $V_p = 0,01$  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 триалкілортоформіатів 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

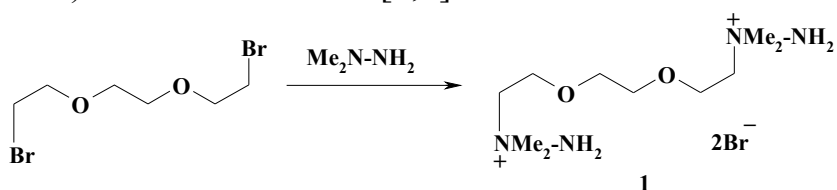


Рис.1. Синтез дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1**