

ность образования промежуточных фаз, которая подобна для всех изученных сульфидов. На протекание процессов окисления керамических материалов заметное влияние оказывают диффузионно-кинетические параметры реакции. Выдержка проб фаз в перегретом водяном паре при 720 К в течение 5 часов не приводит к изменению их фазового состава. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается взаимодействие порошков сульфидов с парами воды, протекающее подобно для всех фаз. Относительно высокая термоустойчивость исследованных порошков сложных сульфидов в атмосферных условиях делает их перспективными материалами ИК-оптики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дронова Г. Н., Розе О. П., Стецюк А. Л. // Оптич. журн. 1993. № 1. С. 22–25.
2. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия // М.: Мир, 1971. Т. 1. 560 с.
3. Миронов К. Е., Камарзин А. А., Соколов В. В. и др. / Редкоземельные полупроводники // Баку: ЭЛМ, 1981. С. 52–92.
4. Супоницкий Ю. Л., Кузьмичева Г. М., Елисеев А. А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 3. С. 367–384.
5. Kitazawa Y., Kunimoto Y., Wakihara M., Taniguchi M. // J. of Thermal Analysis. 1982. V. 25. P. 279–290.
6. Андреев О. В., Кертман А. В., Дронова Г. Н. / Физика и химия редкоземельных полупроводников // Новосибирск: Наука, 1990. С. 143–150.

Николай Юрьевич ТРЕТЬЯКОВ –
старший научный сотрудник кафедры
органической и экологической химии
химического факультета,
кандидат химических наук

Михаил Кириллович БЕЛЯЦКИЙ –
доцент кафедры органической и экологической
химии химического факультета,
кандидат химических наук

Лариса Петровна ПАНИЧЕВА –
декан химического факультета,
профессор кафедры органической
и экологической химии,
доктор химических наук

Александр Яковлевич ЮФФА –
профессор-консультант кафедры
органической и экологической химии
химического факультета,
доктор химических наук, профессор

УДК 665.524.095

ЭМУЛЬСИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕДНЫХ И НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ АЛКИЛМАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

АННОТАЦИЯ. Изучена каталитическая активность алкилмалонатов меди (II) с нормальной углеводородной цепью в модельной реакции эмульсионного окисления кумола молекулярным кислородом. Установлено, что процесс окисления протекает с высокой селективностью образования гидропероксида кумола (97–98%). С увеличением длины угле-

водородного радикала в молекуле катализатора скорость окисления кумола возрастает, а наличие хелатного эффекта приводит к снижению каталитической активности.

Catalytic activity in model reaction of emulsion oxidation of cumol by molecular oxygen of copper alkylmalonate (II) with normal hydrocarbon chain has been studied. The authors stated that the process of oxidation goes together with high activity of hydroperoxide of cumol formation (97-98%). With the growth of the length of hydrocarbon radical in the molecule of catalyst, the oxidation speed of cumol increases and the existence of helat effect results in catalytic activity decrease.

Введение

Соединения переходных металлов, в том числе меди, являются эффективными катализаторами процессов окисления углеводородов [1]. Исследование каталитической активности длинноцепочечных алканоатов меди в процессе гомогенного и эмульсионного окисления кумола молекулярным кислородом [2] показало, что для этих катализаторов характерно образование обратных мицелл в углеводородной фазе. Переход от сферических предмицеллярных ассоциатов к ламеллярным мицеллам в углеводородной фазе приводит к снижению селективности образования гидропероксида кумила (ГПК) за счет увеличения доли его молекулярного распада в структурированной «псевдофазе» катализатора.

При использовании гидрофильных катализаторов типа додецилсульфата меди (II), образующих прямые мицеллы в водной фазе, возможно селективное окисление кумола в ГПК за счет протекания стадии радикального инициирования в водной мицеллярной фазе, а стадии роста и обрыва цепей в углеводородной фазе [3].

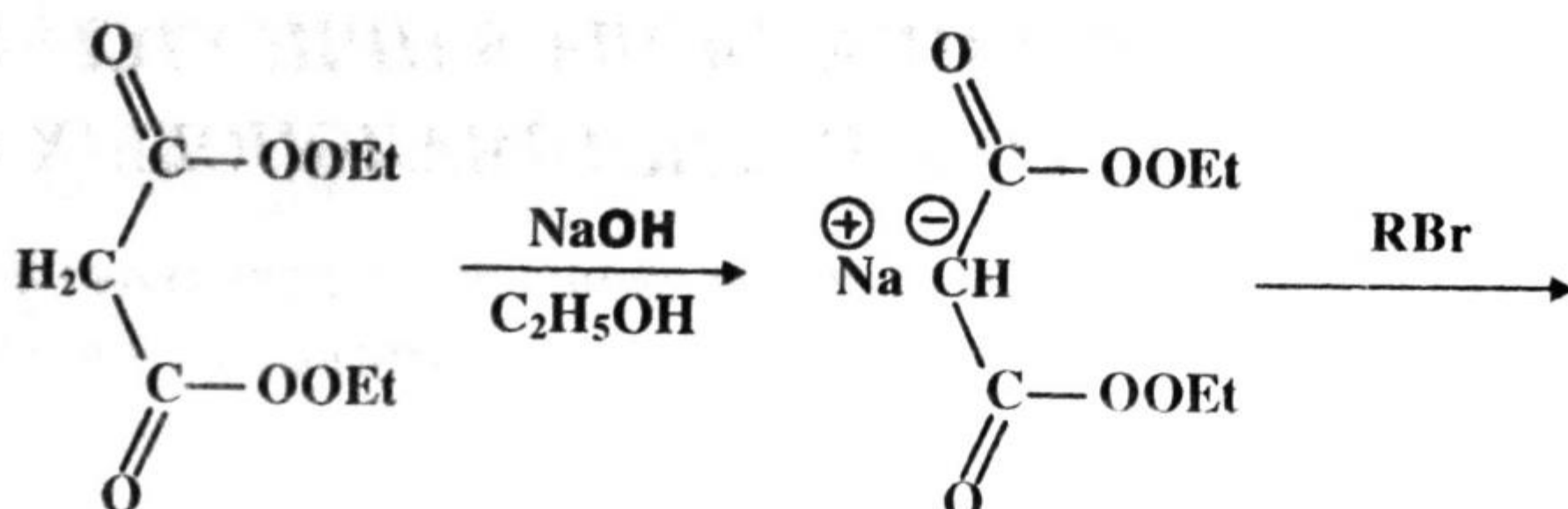
Чтобы избежать снижения селективности по ГПК за счет образования обратных мицелл в углеводородной фазе солями алкилкарбоновых кислот и обеспечить локализацию катализатора в двухфазных системах «м/в» либо в водной фазе с образованием прямых мицелл, либо на поверхности раздела фаз, целесообразно использовать катализаторы, дифильные молекулы которых обладают более высокой гидрофильностью. Использование медных солей дикарбоновых кислот вместо солей монокарбоновых кислот позволяет сдвинуть гидрофильно-липофильный баланс молекул катализатора в сторону гидрофильности, однако при этом возможен хелатный эффект, способный влиять на эффективность катализа электронного переноса.

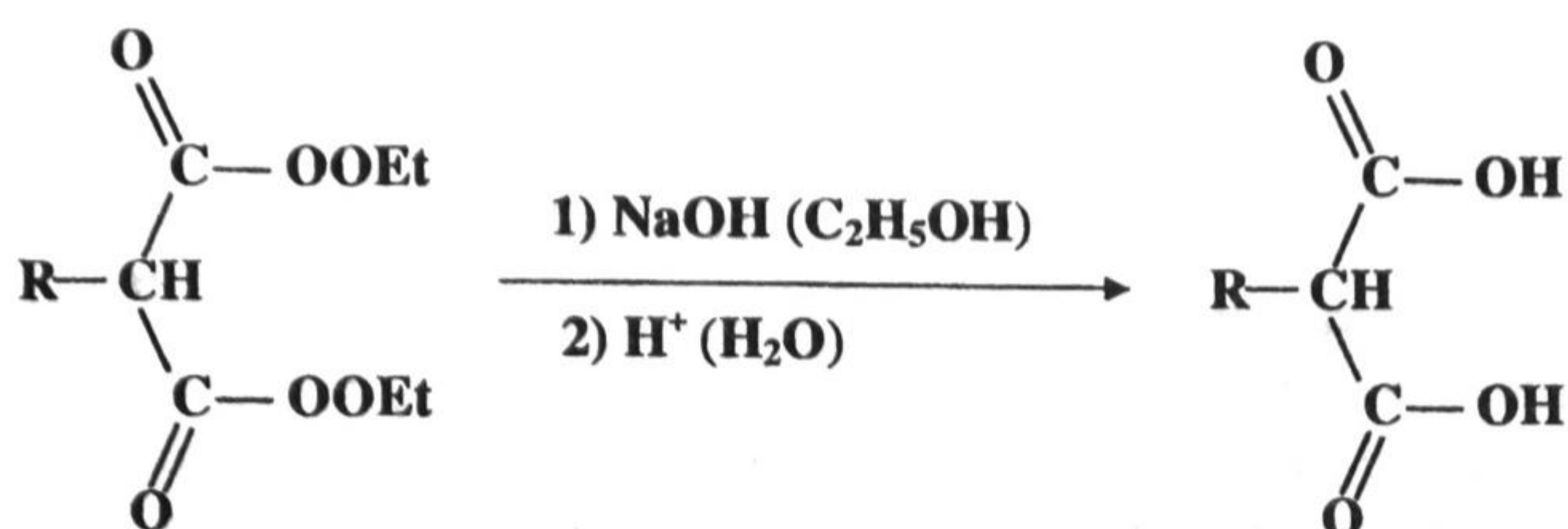
В связи с этим в данной работе проведено исследование каталитической активности алкилмалонатов меди (II) с нормальной углеводородной цепью в модельной реакции окисления кумола молекулярным кислородом.

Экспериментальная часть

Реакцию окисления кумола проводили в стеклянном реакторе периодического действия, снабженным водяной рубашкой для термостатирования, при температуре 75°C и атмосферном давлении кислорода (0,1 мПа). Для обеспечения кинетического режима опыты проводились в условиях интенсивного перемешивания смеси магнитной мешалкой, когда скорость реакции уже не зависит от скорости перемешивания (1200 об/мин). Контроль за ходом каталитического процесса осуществляли по поглощению кислорода и йодометрическому определению концентрации ГПК.

Синтез *n*-гексил-, *n*-гептил- и *n*-октилмалоновых кислот был проведен в соответствии с методикой [4], по схеме:

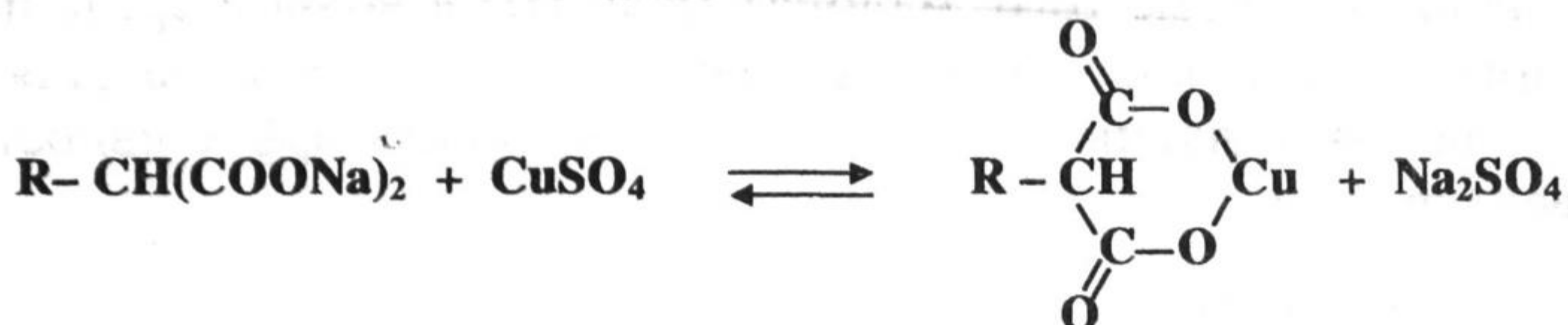




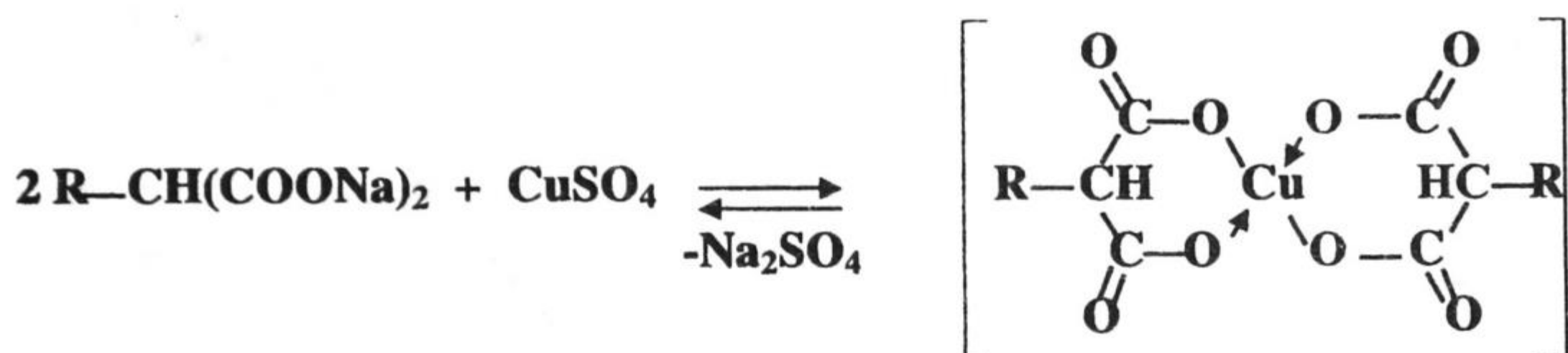
Полученные алкилмалоновые эфиры и алкилмалоновые кислоты были идентифицированы методами тонкослойной хроматографии, газожидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии. Константы соответствуют табличным значениям.

Взаимодействием алкилмалоновых кислот со свежеосажденным $\text{Cu}(\text{OH})_2$ были получены медные соли трех типов:

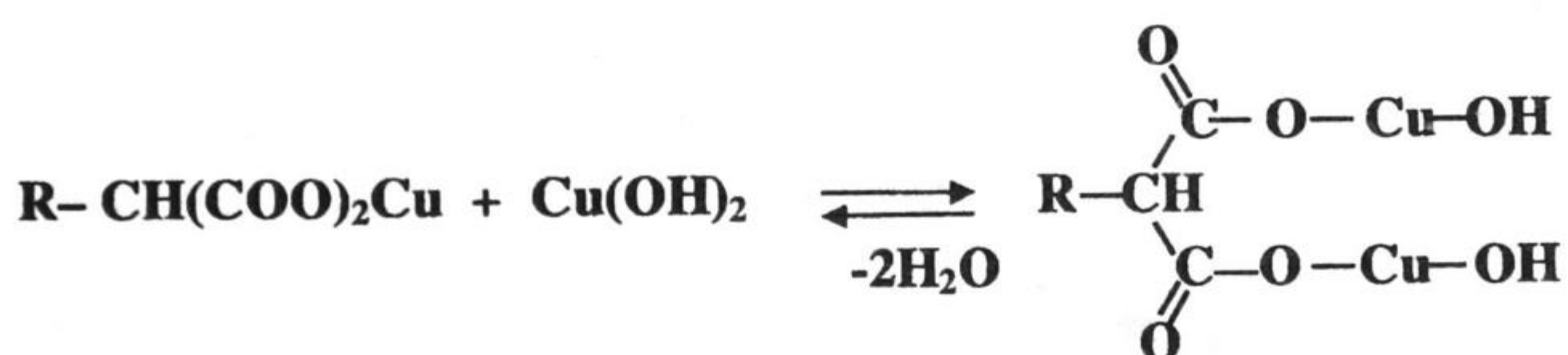
— средние соли (тип I)



— комплексные соли (тип II)



— основные соли (тип III)



Средние соли меди после выделения и высушивания образуют полимерные формы, которые в дальнейшем практически не растворяются в органических растворителях. Свежеосажденные средние соли (тип I) ограниченно растворяются в водной и органической фазах, окрашивая их в голубой цвет; при 75°C мицеллярных растворов не образуют; в эмульсии локализуются на границе раздела фаз в виде тонкой пленки.

Комплексные соли образуются при взаимодействии сульфата меди с избытком алкилмалоната натрия. При добавлении малых количеств CuSO_4 к водному раствору $\text{R} - \text{CH}(\text{COONa})_2$ образующаяся средняя соль первоначально выпадает в осадок за счет локального пересыщения раствора, однако, при встряхивании происходит растворение осадка в водной фазе за счет взаимодействия с избытком натриевой соли с образованием комплексных солей типа II.

Аналогичным образом осадок средней соли растворяется при взаимодействии со свежеосажденным гидроксидом меди с образованием основной соли типа III. Основная соль частично растворяется в органической фазе, окрашивая ее в зеленый цвет, но коллоидная растворимость не наблюдается. В отсутствие водной фазы

избыток основной соли из органической фазы выпадает в осадок. В эмульсии основная соль растворяется преимущественно в водной фазе.

Результаты и обсуждение

Исследовались каталитические системы, образующиеся *in situ* при добавлении алкилмалонатов натрия $R-CH(COONa)_2$ (где $R = C_9H_{19}, C_8H_{17}, C_6H_{13}$) в смесь равных объемов кумола и водной фазы с добавками $CuSO_4$ или свежесосажденного $Cu(OH)_2$, в реакции окисления кумола кислородом ($75^\circ C$; $pO_2 = 0,1$ МПа).

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения кислорода при эмульсионном окислении кумола для основных медных солей алкилмалоновых кислот с различной длиной углеводородного радикала (C_6, C_8, C_9). Для средних и комплексных солей кинетические кривые имеют аналогичный характер. На этом же рисунке приведена кинетическая кривая для малоната меди, использованного в качестве катализатора (1). Водорастворимый малонат меди имеет низкую каталитическую активность. Кроме того, малонат меди (II) в водной среде подвержен фотолизу, приводящему к декарбоксилированию малонат-аниона. Для алкилмалонатов с увеличением длины углеводородного радикала эффективность катализа возрастает (кр. 2–4).

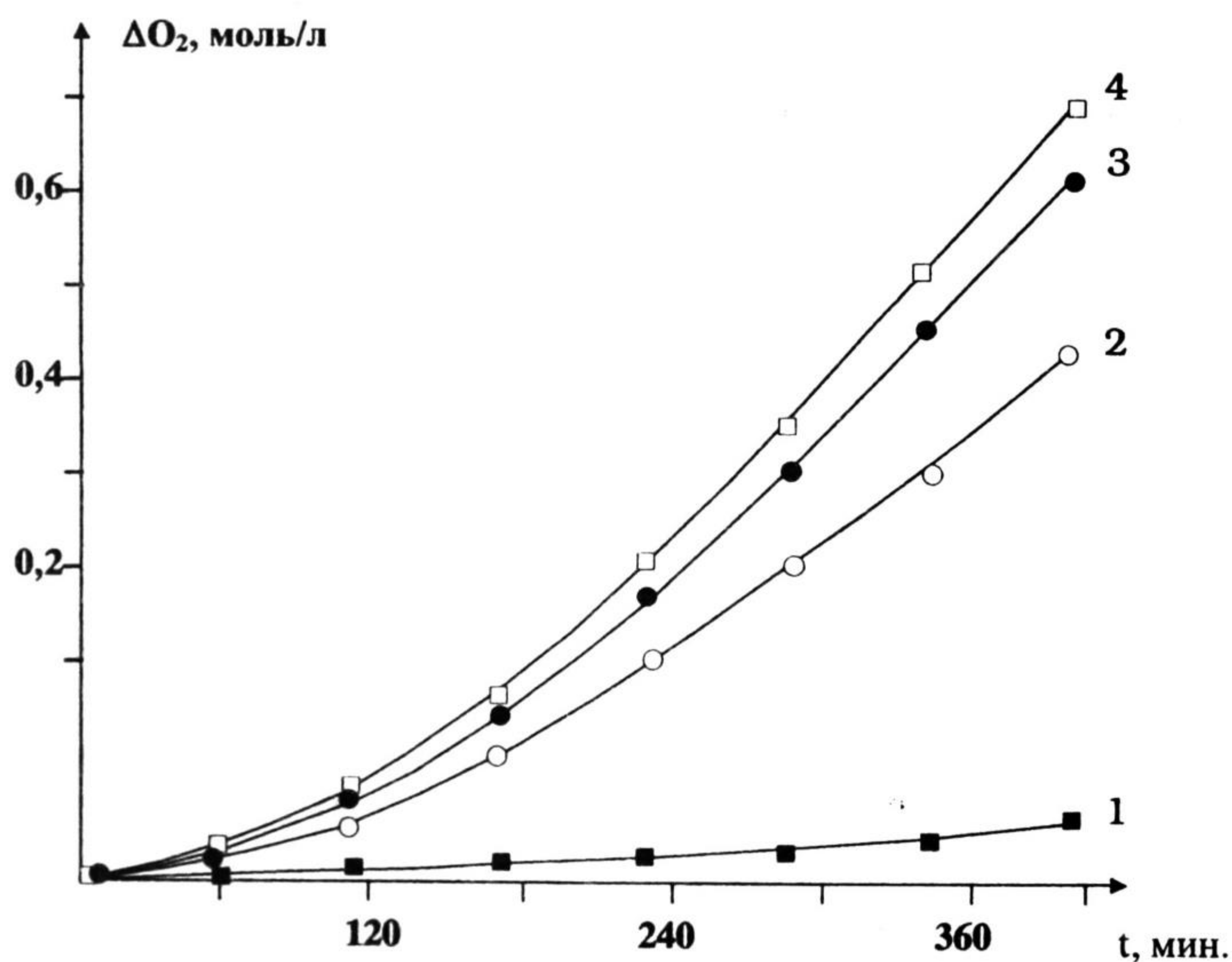


Рис. 1. Кинетические кривые эмульсионного окисления кумола в присутствии основных медных солей: $[R-CH(COOCuOH)_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $75^\circ C$.
 $R = -H$ (1); $-C_6H_{13}$ (2); $-C_8H_{17}$ (3); $-C_9H_{19}$ (4)

Это может быть связано с увеличением поверхностной активности молекул катализатора на границе раздела фаз «водный раствор / кумол», с увеличением мицеллообразующей способности в водной фазе, а также с увеличением растворимости катализатора в кумоле по мере увеличения размера липофильной части молекул.

На рис. 2 представлены диаграммы, отражающие скорость эмульсионного окисления кумола для солей различных типов (I, II, III) и с различной длиной углеводородного радикала. В зависимости от типа солей активность увеличивается в ряду: $I < II < III$.

Влияние типа медных солей алкилмалоновых кислот на каталитическую активность в реакции эмульсионного окисления кумола может быть связано с природой лигандного окружения иона Cu^{2+} , а именно, с наличием хелатного эф-

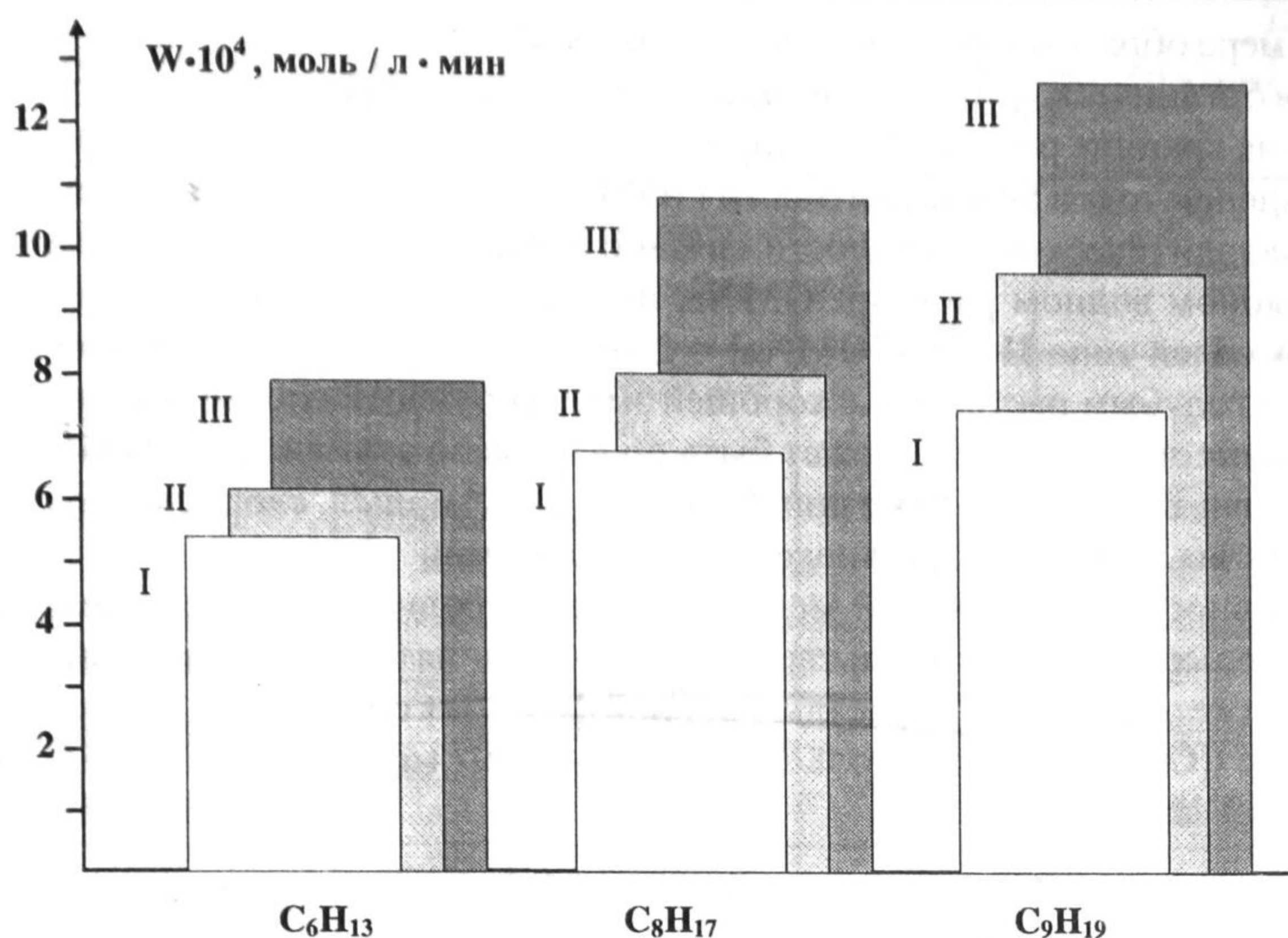


Рис. 2. Зависимость скорости эмульсионного окисления кумола от состава солей меди при эмульсионном окислении кумола. $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

фекта у средних (I) и комплексных (II) солей и уменьшением данного эффекта у основных солей (III).

Более детально указанные закономерности были рассмотрены нами на примере солей октилмалоновой кислоты. Октилмалонат натрия (OMNa) является гидрофильным ПАВ и образует прямые мицеллы в водном растворе. Критическую концентрацию мицеллообразования определяли методом титрования красителем «Родамин 6Ж». При мицеллообразовании наблюдается смещение полосы поглощения красителя, и на зависимости оптической плотности от концентрации наблюдается максимум в области $ККМ_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. На рис. 3 представлена зависимость скорости эмульсионного окисления кумола от концентрации OMNa в водной фазе при постоянной концентрации $CuSO_4$.

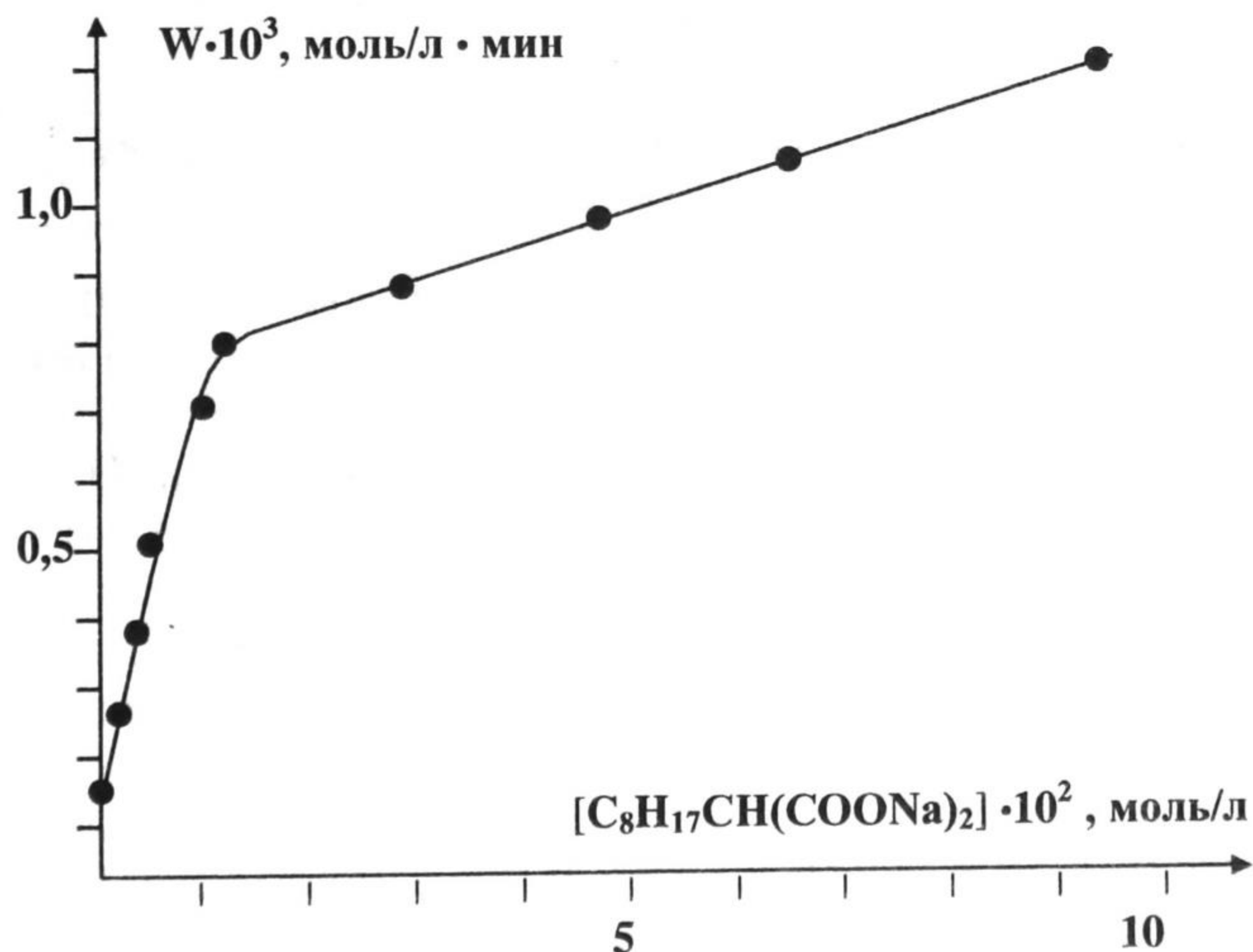


Рис. 3. Зависимость скорости эмульсионного окисления кумола от концентрации октилмалоната натрия. $[CuSO_4] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

По мере образования в системе средней соли (тип I), которая частично растворяется в органической и в водной фазах, но, главным образом, локализуется в виде пленки на границе раздела фаз, скорость окисления увеличивается (рис. 3). После прохождения точки эквивалентности ($[OMNa] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) дальнейшее увеличение каталитической активности связано с растворением средней соли меди в мицеллярном водном растворе $OMNa$, по-видимому, за счет образования комплексных солей типа II. При $[OMNa] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л водная фаза становится прозрачным голубым раствором с хорошей эмульгирующей способностью. Увеличение активности системы не может быть обусловлено активностью $OMNa$, так как в отсутствие солей меди, даже при $[OMNa] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, скорость эмульсионного окисления кумола не превышает $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л·мин.

Активность комплексной медно-натриевой соли октилмалоновой кислоты можно повысить за счет ее превращения в смесь натриевой и основной медной солей, также образующей мицеллы в водной фазе. Для системы, содержащей $OMNa$ в избытке ($[OMNa] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[CuSO_4] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), исследовано влияние pH водной фазы (рис. 4).

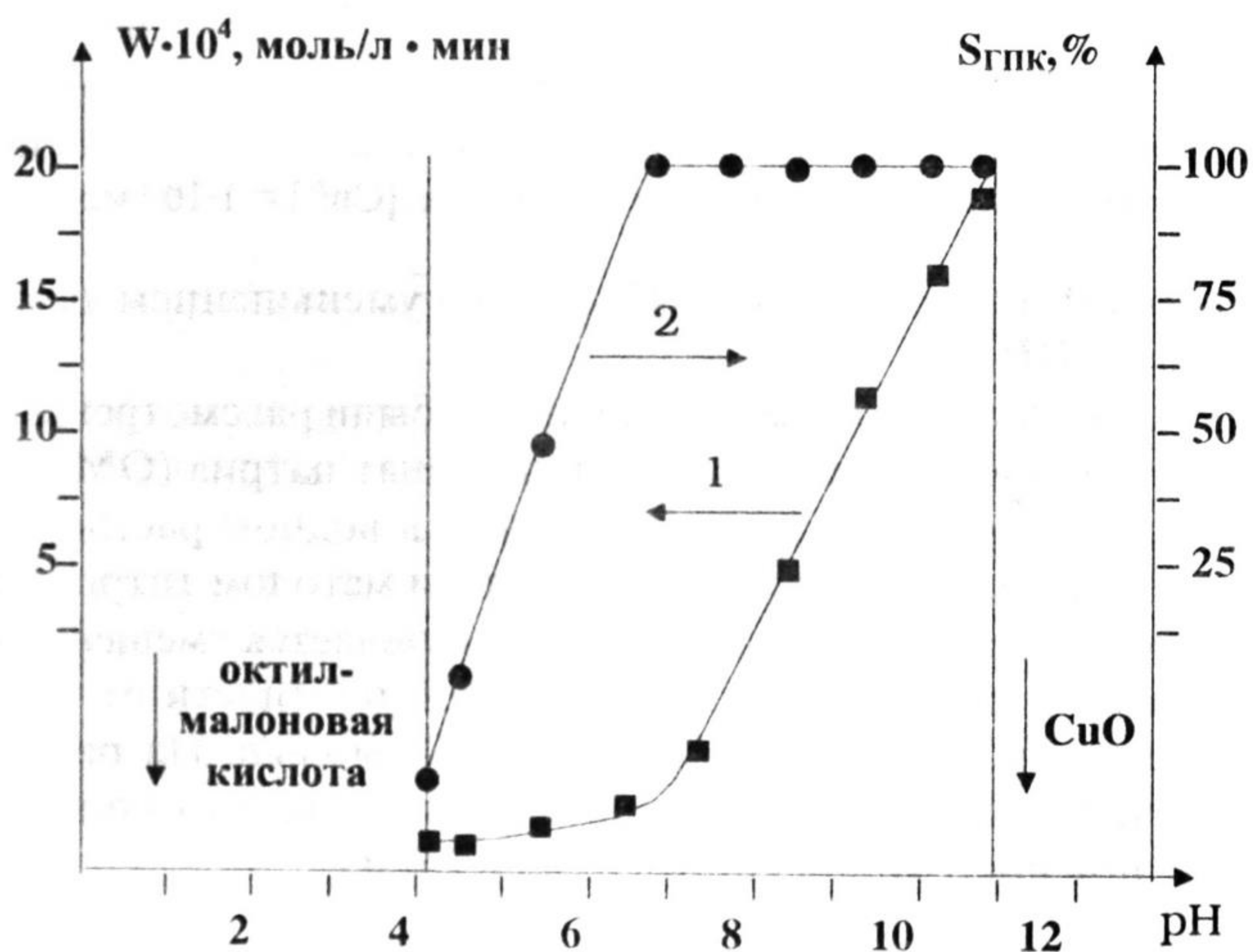


Рис. 4. Зависимость скорости эмульсионного окисления кумола (кривая 1) и селективности образования ГПК (кривая 2) от pH водной фазы.
 $[OMNa] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[CuSO_4] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

С увеличением pH водной фазы эффективность эмульсионного окисления резко увеличивается (образование осадка CuO происходит только при $pH > 12$), причем снижение селективности по ГПК не наблюдается. Снижение эффективности окисления и снижение селективности по ГПК в кислой среде (при $pH < 7$) связано с выделением хлопьевидного осадка октилмалоновой кислоты (рис. 4).

Полученные данные позволяют сравнить каталитическую активность и селективность медных солей алкилмалоновых кислот с аналогичными характеристиками для нонаата меди, полученными ранее при изучении реакции окисления кумола [2].

Согласно данным таблицы 1, в сравнимых условиях активность нонаата меди выше активности средних и основных солей октилмалоната меди. Вероятно, снижение активности связано с хелатным эффектом двух карбоксильных групп. Селективность, напротив, выше для солей октилмалоната меди, так как они не растворяются в углеводородной фазе с образованием обратных мицелл.

Таблица 1
Скорость окисления кумола (W) и селективность образования ГПК ($S_{\text{ГПК}}$)
при катализе солями меди : $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Катализатор	Тип системы	pH водной фазы	$W \cdot 10^3$ моль/л · мин	$S_{\text{ГПК}}$, %
$(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2\text{Cu}$	углеводород (обратные мицеллы)	-	21,3	38
$(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2\text{Cu}$	углеводород (обратные мицеллы) – вода	7,0	8,0	48
		12,2	4,5	63
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{COO})_2\text{Cu}$	углеводород (пленка на межфазной поверхности) – вода	7,5	1,2	98
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{COO})_2\text{Cu}$		7,5	1,3	98
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CH}(\text{COO})_2\text{Cu}$		7,5	1,4	97
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{COOCuOH})_2$	углеводород (твердый осадок катализатора)	-	2,7	89
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{COOCuOH})_2$	углеводород – вода (прямые мицеллы)	8,3	2,1	98

Таким образом, увеличение числа карбоксильных групп в молекуле катализатора позволяет избежать снижения селективности образования ГПК, связанного с образованием обратных мицелл в углеводородной фазе, и обеспечить селективность образования ГПК при эмульсионном окислении кумола в присутствии водной мицеллярной фазы катализатора не ниже 97–98%. Однако из-за наличия хелатного эффекта активность медных солей алкилмалоновых кислот существенно ниже, чем медных солей алкилкарбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эммануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
2. Паничева Л. П., Третьяков Н. Ю., Березина С. Б., Юффа А. Я. Особенности жидкофазного окисления кумола молекулярным кислородом в присутствии солей меди (II) в обратных мицеллярных системах // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 2. С. 171–179.
3. Паничева Л. П., Третьяков Н. Ю., Юффа А. Я. Мицеллярно-каталитическое окисление углеводородов. III. Кинетика и механизм окисления кумола кислородом в водных растворах додецилсульфата натрия в присутствии сульфата меди // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 1. С. 80–85.
4. Синтезы органических препаратов. Сб. 1. М.: Иностранная литература, 1949. С. 546.