

имеющимся в ПП, и гидроксильным группам содержащимся на поверхности частиц охры, которые при повышенной температуре могут образовы-

вать химические связи. Введение модификаторов усиливает взаимодействия полимера и наполнителя, усиливающая способность наиболее характерна

выражена при добавлении 3% полиэтиленгликоля и 3% диоктилфталата.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касьянова О.В., Теряева Т.Н. Влияние состава и свойств минеральных наполнителей на реологические характеристики композиции.//Вестн.КузГТУ.2003 №1 с 60-63.
2. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров - М.: Химия, 1991.-с
3. Крыжановский, Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов.- СПб: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2001-261 с.
4. Практикум по полимерному материаловедению / Под редакцией П.Г. Бабаевского. -М.: Химия, 1980. 256 с.
5. Власов С. В., Э.Л. Калинчев, Л.Б.Кандырин и др. Основы технологии переработки пластмасс. - М.: Химия, 1995. 528 с.
6. И. Д. Симонов-Емельянов, В.Н.Кулезнев, Л.З.Трофимичева. Влияние размера частиц наполнителя на некоторые характеристики полимеров.// Пластические массы 1989 №5 с61-64.
7. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров, - М.: Химия, 1974г. 392 с
8. И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер. Модификация кристаллизующихся полимеров. // Пластические массы, 2000, №9. – с.7-11.

□ Авторы статьи:

Теряева  
Татьяна Николаевна  
- кандидат технических наук,  
доцент каф. технологии перера-  
ботки пластмасс

Касьянова  
Ольга Викторовна  
- старший преподаватель каф.  
технологии переработки пласт-  
масс

Ротова  
Галина Михайловна  
— кандидат химических наук,  
доцент каф. технологии перера-  
ботки пластмасс

**УДК 542.572:669.094.3**

**С.Г. Воронина, А.Л. Перкель**

## ВЛИЯНИЕ НАФТЕНАТОВ ХРОМА (III) И ЖЕЛЕЗА (III) НА НАПРАВЛЕННОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ДИБЕНЗИЛКЕТОНА

Процессы жидкофазного окисления углеводородов и их производных до карбоновых кислот за редким исключением протекают с невысокой селективностью [1,2]. Это обусловлено как многостадийностью реакций окисления, так и наличием нескольких каналов превращения субстрата и основных промежуточных продуктов, среди которых одно из основных мест занимают кетоны [1,2].

Оптимальным с точки зрения обеспечения максимальной селективности процесса является радикально-цепное окисление кетонов по активированным СН-связям в  $\alpha$ -положении к функциональной группе с последующим превращением образующегося  $\alpha$ -гидропероксикетона в две молекулы карбоновой кислоты с тем же суммарным числом углеродных атомов, что и в исходном кетоне ( $\alpha$ -механизм). В реальных же процессах жидкофазного окисления имеют место существ-

венные отклонения от  $\alpha$ -механизма, обусловленные окислением кетонов по удалённым от функциональной группы связям С-Н, внутримолекулярной изомеризацией (передачей цепи) пероксильных радикалов, а также декарбонилированием или декарбоксилированием ацильных или ацилоксильных радикалов при гомолитическом распаде  $\alpha$ -гидропероксикетонов или других пероксидных интермедиатов [1,2].

Соединения металлов переменной валентности традиционно используют в качестве катализаторов для повышения, как скорости процессов окисления, так и их селективности. Механизм их воздействия на процесс окисления кетонов для солей хрома (III) и железа (III) остаётся недостаточно ясным.

Цель работы - выяснение влияния нафтенатов хрома и железа на реакцию окисления дибензилкетона, который является удобным модельным

соединением, позволяющим изучить основные каналы образования продуктов в ходе окислительных превращений кетонов, содержащих метиленовые CH-связи в обоих  $\alpha$ -положениях.

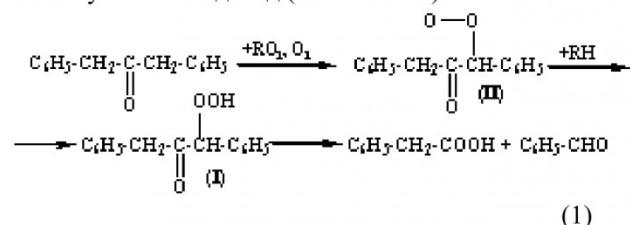
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нафтенаты железа (III) и хрома (III) получали обменным взаимодействием их сульфатов с нафтенатом натрия, взятым в 10 %-ном мольном избытке. После отмыки растворимых солей дистиллированной водой препараты сушили до постоянной массы при 100 °C в вакуум-сушильном шкафу.

Методы получения дibenзилкетона, очистки толуола, а также анализа продуктов их окисления приведены в работах [3,4]. Чистота используемого дibenзилкетона по данным ГЖХ составила не менее 99,9 %.

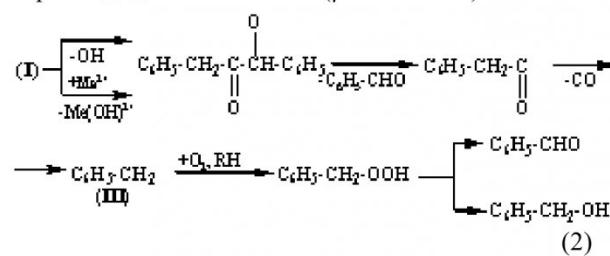
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено [5], что при окислении дibenзилкетона молекулярным кислородом помимо направления процесса, включающего образование  $\alpha$ -кетогидропероксида (I) и его распад с разрывом одной C-C-связи на фенилуксусную кислоту и бензальдегид ( $\alpha$ -механизм):

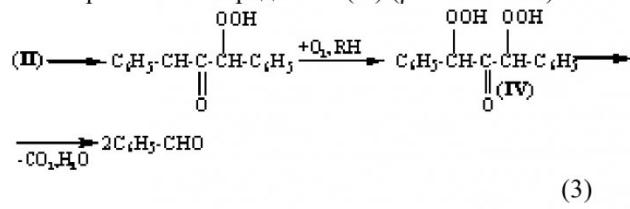


протекают реакции с разрывом двух C-C-связей.

Деструкция двух C-C-связей осуществляется как при радикальном распаде  $\alpha$ -кетогидропероксида дibenзилкетона ( $\beta'$ -механизм):



так и в результате распада  $\alpha,\alpha'$ -дигидропероксида дibenзилкетона (IV), образующегося при внутримолекулярной изомеризации (передаче цепи)  $\alpha$ -кетопероксильного радикала (II) ( $\beta''$ -механизм):



В работе [5] было показано, что оценка значений  $\alpha$ ,  $\beta'$ - и  $\beta''$ -механизмов возможна на основании данных по составу продуктов на начальных стадиях окисления дibenзилкетона.

Опыты окисления дibenзилкетона воздухом в виде 0,5 М растворов в хлорбензоле при 100 °C осуществляли в присутствии  $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> нафтенатов хрома (III) и железа (III).

Кинетические кривые накопления основных продуктов реакции: пероксидных соединений, бензальдегида, бензилового спирта, бензойной и фенилуксусной кислот предstawлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1 и 2, при окислении дibenзилкетона с нафтенатами хрома и железа образуются те же продукты, что и при некатализированном окислении и в присутствии нафтенатов кобальта и марганца [5]. Поэтому для оценки  $\alpha$ -,  $\beta'$ - и  $\beta''$ -механизмов может быть использована та же схема расчёта, что ранее использовалась для опытов с нафтенатами кобальта и марганца.

Исходя из реакций (1) - (3) значение  $\alpha$ -

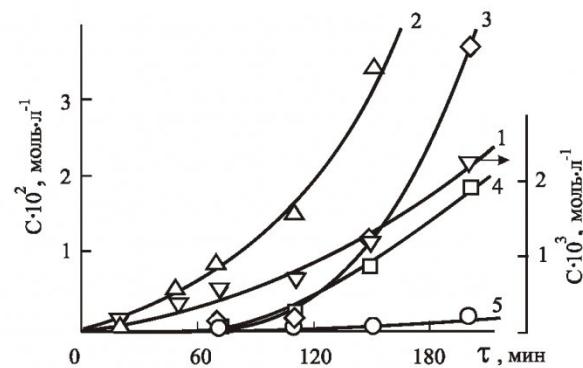


Рис.1. Кинетические кривые накопления продуктов окисления 0,5 М раствора дibenзилкетона в хлорбензоле при 100 °C в присутствии нафтената хрома;  $[Cr^{3+}] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>; 1 – пероксидные соединения, 2 – бензальдегид, 3 – бензойная кислота, 4 – фенилуксусная кислота, 5 – бензиловый спирт

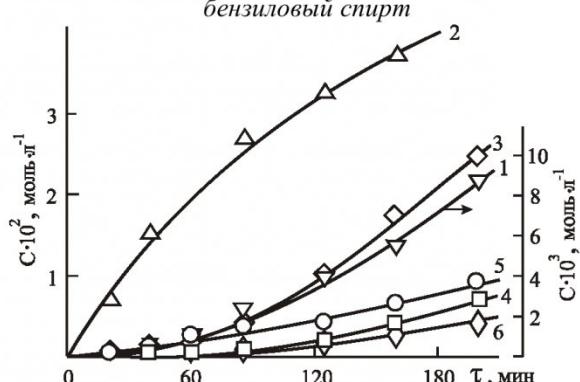


Рис.2. Кинетические кривые накопления продуктов окисления 0,5 М раствора дibenзилкетона в хлорбензоле при 100 °C в присутствии нафтената железа;  $[Fe^{3+}] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>; 1 – пероксидные соединения, 2 – бензальдегид, 3 – бензойная кислота, 4 – фенилуксусная кислота, 5 – бензиловый спирт, 6 – бензилфенилацетат

механизма  $\left( \frac{w_\alpha}{0,5w_{\Sigma}[P]} \right)$  определяется относительной скоростью образования (или выходом) фенилуксусной кислоты (%):

$$\frac{w_\alpha}{0,5w_{\Sigma}[P]} \cdot 100 = \frac{w_{\text{ФУК}}}{0,5w_{\Sigma}[P]} \cdot 100 \approx \frac{[\text{ФУК}]}{0,5\Sigma[P]} \cdot 100, \quad (4)$$

где  $w_{\text{ФУК}}$  и  $[\text{ФУК}]$  скорость накопления и концентрация фенилуксусной кислоты;  $0,5w_{\Sigma[P]}$  и  $0,5\Sigma[P]$  - скорость превращения и превращение дibenзилкетона, равные полусуммам скорости накопления и концентрации продуктов деструкции.

Скорость образования продуктов деструкции за счет гомолитического распада  $\alpha$ -кетогидропероксида связана со скоростью накопления бензилового спирта ( $w_{BC}$ ) выражением:

$$w\beta' = w_{BC}(1 + \alpha), \quad (5)$$

где  $\alpha$  - коэффициент, учитывающий неполноту превращения бензильного радикала (IV) в бензиловый спирт; его можно определить из опытов окисления толуола [5]:

$$\alpha = (w'_{BA} + w'_{BK}) / w'_{BC}, \quad (6)$$

где  $w'_{BA}$ ,  $w'_{BK}$  и  $w'_{BC}$  – скорости накопления бензальдегида, бензойной кислоты и бензилового спирта при катализированном окислении толуола.

Для невысоких глубин превращения кетона отношения скоростей образования продуктов пропорциональны отношениям их концентраций и поэтому:

$$\frac{w\beta' \cdot 100}{0,5w_{\Sigma}[P]} = \frac{w_{BC}(1 + \alpha) \cdot 100}{0,5w_{\Sigma}[P]} \approx \frac{[BC](1 + \alpha)}{0,5\Sigma[P]} \cdot 100, \% \quad (7)$$

где  $[BC]$  – концентрация бензилового спирта.

При расчете скорости образования продуктов через стадию внутримолекулярной передачи цепи

Таблица 1

Влияние нафтенатов хрома (III) и железа (III) на выход продуктов деструкции в опытах катализированного окисления ибензилкетона при различных уровнях их накопления 0,5 М в  $C_6H_5Cl$ , 100 °C,  $[Cr^{3+}] = [Fe^{3+}] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>)

Продукт	Выход продуктов (моль%)			
	нафтенат хрома, $\Sigma[P]$ , (моль·л <sup>-1</sup> )		нафтенат железа, $\Sigma[P]$ , (моль·л <sup>-1</sup> )	
	0,005	0,010	0,005	0,010
Бензальдегид	80,0	82,2	84,2	78,0
Фенилуксусная кислота	14,4	11,3	2,6	2,5
Бензиловый спирт	1,2	1,4	7,9	8,9
Бензойная кислота	4,4	5,1	5,3	10,6

Таблица 2

Влияние нафтенатов хрома (III) и железа (III) и превращения кетона на соотношение механизмов окислительной деструкции дibenзилкетона

Механизм деструкции	Нафтенат хрома (III), $\Sigma[P]$ моль·л <sup>-1</sup>		Нафтенат железа (III), $\Sigma[P]$ моль·л <sup>-1</sup>	
	0,005	0,010	0,005	0,010
$\alpha$ -	28	23	5	5
$\beta'$	27	27	55	62
$\beta''$	45	50	40	33

( $w\beta''$ ) необходимо учитывать, что бензальдегид образуется по реакциям (1-3) и претерпевает дальнейшее окисление в бензойную кислоту. Отсюда

$$w\beta'' = 0,5[w_{BA} + w_{BK} - w_{\text{ФУК}} - w_{BC}(1 + 2\alpha)], \quad (8)$$

где  $w_{BA}$ ,  $w_{BK}$  – скорости образования бензальдегида и бензойной кислот соответственно, и

$$\begin{aligned} \frac{100 \cdot w\beta''}{0,5w_{\Sigma}[P]} &= \frac{0,5[w_{BA} + w_{BK} - w_{\text{ФУК}} - w_{BC}(1 + 2\alpha)]}{0,5w_{\Sigma}[P]} \times \\ &\times \frac{[BA] + [BK] - [FK] - [BC](1 + 2\alpha)}{0,5\Sigma[P]} \cdot 100, \% \end{aligned} \quad (9)$$

где  $[BA]$ ,  $[BK]$ ,  $[\text{ФУК}]$  – концентрации бензальдегида, бензойной и фенилуксусной кислоты соответственно.

Обработкой кинетических кривых рис.1 и 2 получены данные по выходам продуктов окисления дibenзилкетона в присутствии нафтенатов хрома и железа для двух конверсий кетона (табл. 1).

Для определения коэффициента  $\alpha$ , характеризующего превращение бензильного радикала по уравнению (2) проведены опыты окисления толуола в сходных условиях катализа. Кинетические кривые накопления бензилового спирта, бензальдегида и бензойной кислоты при окислении толуола воздухом при 70 °C в присутствии  $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> нафтенатов хрома и железа, а также 0,02 моль·л<sup>-1</sup> азодиизобутиронитрила, который вводился для снятия периода индукции, приведены на рис.3.

Измерением тангенса угла наклона касательных к кинетическим кривым рис.3 определены начальные скорости накопления бензальдегида ( $w'_{BA}$ ), бензилового спирта ( $w'_{BC}$ ) и бензойной кислоты ( $w'_{BK}$ ), равные (моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>· $10^6$ ): 2,5; 0,28; 0,01 с нафтенатом хрома и 1,0; 0,42; 0,01 с нафтенатом железа.

Коэффициент  $\alpha$ , рассчитанный по уравнению (6) составил 8,5 и 2,5 для нафтенатов хрома и железа соответственно.

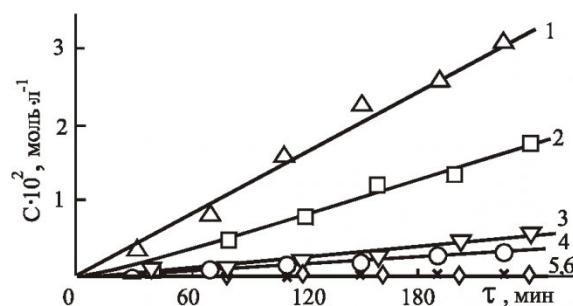


Рис.3. Кинетические кривые накопления бензальдегида (1,2), бензилового спирта (3,4) и бензойной кислоты (5,6) в опытах инициированного азодизобутиронитрилом окисления толуола при 100 °C с нафтенатами хрома (III) (1,3,5)

По данным табл.1 по формулам (4), (7) и (9) рассчитаны значения основных механизмов окислительной деструкции дibenзилкетона (табл.2).

Средние значения полученных величин, а также известные из литературы данные для этого кетона приведены в табл.3.

Из табл.3 видно, что нафтенат хрома обладает достаточно высокой селективностью по  $\alpha$ -механизму, уступая в этом лишь нафтенату марганца. При работе с ним зафиксировано и наименьшее значение доли радикального распада ( $\beta'$ -механизм), а также наибольшее значение направления, связанного с внутримолекулярной передачей цепи ( $\beta''$ -механизм). Поэтому повышенный выход фенилуксусной кислоты при окислении с нафтенатом хрома связан не с подавлением внут-

римолекулярной передачи цепи, как это наблюдается с нафтенатом марганца, а с большим значением в этом случае молекулярного распада  $\alpha$ -кетогидропероксида дibenзилкетона. Такое предположение хорошо согласуется с данными [6] о низком выходе радикалов при распаде алкилгидропероксидов под действием солей хрома.

Напротив, при работе с нафтенатом железа наблюдается низкое значение  $\alpha$ -механизма, связанное с высоким значением в присутствии этого катализатора гомолитического направления  $\alpha$ -гидропероксида дibenзилкетона ( $\beta'$ -механизм) (табл.3).

Полученные в настоящей работе данные по

Таблица 3  
Влияние природы катализатора на соотношение  $\alpha$ -,  $\beta'$ - и  $\beta''$ -механизмов при окислении дibenзилкетона

Катализатор-нафтенат	$\alpha$	$\beta'$	$\beta''$
хрома (III)	25,7	27,0	47,5
железа (III)	5,0	58,5	36,5
без катализатора*	18,3	-	-
cobальта (II)*	9,7	49,0	41,5
марганца (II)*	39,4	50,5	9,5

\* по данным работы [5]

влиянию нафтенатов хрома (III) и железа (III) могут быть полезны при выборе селективных катализаторов окисления углеводородов и их кислородных производных до карбоновых кислот.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. –Минск: Наука и техника, 1975. 334 с.
2. . Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 9.- С. 793-809.
3. Ворошилова Н.М., Ворошилов В.А., Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Орлова Т.И. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 7. С. 1568-1574.
4. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Воронина С.Г., Гинтер С.В., Фокин А.А. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 11. С. 2560-2565.
5. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Шимко Е.И., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 3. С. 592-598.
6. Денисов Е.Т. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе. «Кинетика и катализ» (Итоги науки и техники), 1981. Т.9. 158 с.

### □ Авторы статьи:

Воронина  
Светлана Геннадьевна  
-  
канд. хим. наук, доц. каф.  
технологии основного органического синтеза

Перкель Александр Львович  
-  
докт. хим. наук, проф.,  
зав. каф. технологии основного органического синтеза