

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.314.2 : 541.49

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

III. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СТИРОЛА В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ
ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, В. П. КУКОЛЕВ, Н. А. БАЛЮШИНА и Л. Н. МЕЛКОНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 28 V 1981

Исследовано каталитическое окисление стирола в воде в присутствии водорастворимого фосфинового комплекса палладия и различных добавок. Показано, что процесс протекает селективно и приводит исключительно к образованию ацетофенона.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Каталитическому окислению стирола солями палладия посвящен ряд работ [1, 2]. Процесс протекает в присутствии Pd^{2+} солей в среде сильных кислот (HCl , HClO_4) и, как правило, приводит к образованию смеси продуктов окисления—фенилуксусного альдегида, бензальдегида, ацетофенона и др. Детальное исследование процесса окисления стирола хлористым палладием показало, что соотношение основных продуктов реакции—фенилуксусного альдегида и ацетофенона составляет 10 : 1 [3].

В недавно опубликованной работе показано, что сульфированные фосфиновые комплексы переходных металлов хорошо растворимы в воде, стойки к действию кислорода и окислителей и обладают заметной каталитической активностью в воде, в частности, олигомеризуют ацетилены в водной среде [4]. Представлялось интересным исследовать возможность окисления стирола в присутствии водорастворимого фосфинового комплекса в водной среде.

В результате проведенных исследований было установлено, что окисление стирола в присутствии $(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot \text{PdCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ протекает селективно с образованием ацетофенона*, причем в отличие от вышеуказанных работ процесс может осуществляться в нейтральных и слабощелочных (рН 5—6) водных растворах.

С целью выявления оптимальных условий реакции было исследовано влияние различных факторов на характер протекания окислительного процесса (табл.).

Как видно из данных табл., окисление стирола комплексом палладия в отсутствие добавок приводит к сравнительно низкому выходу ацетофенона, что связано с быстрым восстановлением комплекса до метал-

* Идентификацию проводили методом ГЖХ, а также по температуре плавления соответствующих 2,4-динитрофенилгидразонов.

лического палладия. Введение в реакционную смесь таких добавок как CuCl_2 и хинон приводит к стабилизации комплекса и к увеличению выхода ацетофенона. Использование в реакции ПАВ (катамин и дьюпанол) не меняет избирательности процесса, оказывая лишь незначительное влияние на выход продукта окисления.

Таблица

Каталитическое окисление стирола в присутствии
 $(\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot \text{PdCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 100°

Время реакции, ч	Наименование добавок	Количество добавок	Выход ацетофенона, %
2	—	—	следы
2	$\text{CCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5 молей на 1 моль кат.	10
4	$\text{CCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	15
2	$\text{CCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	следы
2	$\text{CCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ катамин**	5 молей на 1 моль 0,1% р-ра	12
2	$\text{CCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Дьюпанол***	5 молей на 1 моль 0,1% р-ра	11
2	Хинон	5 молей на 1 моль	10
	Дьюпанол	0,1% раствора	

Температура реакции 80° .

** Диметилалкил (C_{12} — C_{18}) бензиламмонийхлорид (катамин АВ).

*** Додецилсульфонат натрия (дьюпанол).

Нами исследована также возможность окисления стирола в присутствии водорастворимого фосфинового комплекса родия, а также некоторых водорастворимых хелатных комплексов палладия. В первом случае окисления стирола не происходит, в то время как использование водорастворимых хелатных комплексов палладия приводит к селективному образованию ацетофенона с незначительными выходами—1 и 3%, соответственно.

Экспериментальная часть

В двухгорловую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 0,5 г катализатора, 1,62 г свежеперегнанного стирола, необходимое количество добавок и наливают 50 мл дистиллированной воды. При непрерывном перемешивании реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане, в смесь дифундируют кислород через газовую бюретку. По окончании реакции смесь охлаждают и из водного раствора экстрагируют органические продукты эфиром (3×30 мл). Эфирные вытяжки соединяют и сушат над безводным сульфатом магния 5—6 ч. Затем эфирный раствор фильтруют и отгоняют эфир. Остаток после удаления эфира анализируют хроматографически на колонке, содержащей 5% диоктисебагината + 5% полиэтиленгликолядишпината на носителе ИНЗ-600, при 100° .

ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ
ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

III. ՋՐԱԼՈՒԹ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԱՌԿԱՑՈՒԹՅԱՄԸ
ՍՏԻՐՈԼԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՋՐՈՒՄ

Գ. Ա. ԶՈՒԽԱՋՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ, Ն. Ա. ԲԱԼՅՈՒՇԻՆԱ և Լ. Ն. ՄԵԼԿՈՆԻԱՆ

Հետազոտվել է ջրալուծ պալադիումի ֆոսֆինային կոմպլեքսի և տարբեր հալվելիությունների առկայությամբ ստիրոլի կատալիտիկ օքսիդացումը ջրում: Ցույց է տրված, որ պրոցեսն ընթանում է ընտրողական և բերում է հիմնականում ացետոֆենոնի առաջացմանը:

CATALYTIC CONVERSIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS
IN AQUEOUS MEDIA

III. CATALYTIC OXIDATION OF STYRENE IN AQUEOUS SOLUTIONS
IN THE PRESENCE OF WATER-SOLUBLE PALLADIUM COMPLEXES

G. A. CHUKHAJIAN, V. P. KUKOLEV, N. A. BALLYUSHINA
and L. N. MELKONIAN

The catalytic oxidation of styrene in water in the presence of a water-soluble phosphine complex of palladium and various additives has been studied.

The process has been shown to proceed selectively leading mainly to acetophenone formation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Hafner, R. Ilza, J. Seldmeyer, J. Smitt, Chem. Ber., 95, 1575 (1962).
2. РЖХ I (II) 1981 1Н110П.
3. Л. М. Захарова, М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев, Л. А. Кацман, Изв. АН СССР, сер. хим., 3, 700 (1970).
4. Г. А. Чухаджян, Т. С. Элбакян, Л. Н. Саградян, Арм. хим. ж., 34, 163 (1981).

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 369—375 (1982 г.).

УДК 547.513.4.322±542.944.1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ
НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

II. ПОВЕДЕНИЕ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ У ДВОЙНОЙ СВЯЗИ
2-БУТЕНОВ ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Г. Г. МКРЯН, С. К. АКОПЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 28 VII 1981

Изучено жидкофазное низкотемпературное хлорирование 2-хлор-, 1,2-дихлор- и 2,3-дихлор-2-бутенов в диметилформамиде. Показано, что во всех случаях наряду с продуктами аномального и аддитивного присоединения хлора образуются продукты сопряженного хлорирования—иммониевые соли. Полученные соли гидролизуются в хлоркетоны и формоксипроизводные. Исследовано термическое расщепление солей.

Библ. ссылок 13.