

ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ДОБАВКАМИ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА С АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ Со**А.М. Кашкай, О.Т. Касаикина, З.Р. Агаева**

Айбениз Мир-Али кызы Кашкай*, Зенфира Рза кызы Агаева

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАНА, пр. Г. Джавида, 113, Баку, Азербайджан, AZ-1143

E-mail: kashkay@mail.ru*

Ольга Тарасовна Касаикина

Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, Российская Федерация, 119991

Изучены кинетические закономерности окисления этилбензола (RH) и разложения α -фенилэтила гидропероксида (ROOH) в присутствии катионного поверхностно-активного вещества-цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и бис-(ацетилацетоната) кобальта (Co(acac)₂). Сочетание Co(acac)₂ (0,1 мМ) с ЦТАБ (1 мМ) представляет собой высокоэффективную синергическую каталитическую систему. Поскольку ЦТАБ содержит ион Br⁻ естественно предположить, что в основе синергического действия ЦТАБ и Co(acac)₂, лежит известный механизм кобальт-бромидного катализа. Сочетания ацетата и некоторых других солей Со(II) с бромидами щелочных металлов используются для окисления алкилароматических углеводородов в кетоны и кислоты. Для растворения катализатора и облегчения протекания ионных и окислительно-восстановительных реакций каталитического цикла окисление углеводородов кислородом воздуха осуществляется в среде уксусной кислоты. Для проверки предположения о реализации в системе ЦТАБ+Co(acac)₂ механизма кобальт-бромидного катализа, т.е. возможности осуществления в неполярной углеводородной среде электронно-ионных реакций между бромид-ионом соли четвертичного аммония и ионами Со с ацетилацетоновыми лигандами, были проведены опыты по распаду ROOH в присутствии сочетания Co(acac)₂ с тетраэтиламмоний бромидом (ТЭАБ), не образующим обращенных мицелл, добавки которого не влияют на разложение ROOH. Анализ продуктов распада гидропероксида в присутствии ЦТАБ и Co(acac)₂, добавленных вместе и взятых в отдельности (после завершения разложения), проведенный методом ГХ–МС, показал следующее. Основным продуктом разложения ROOH в присутствии ЦТАБ+Co(acac)₂ является ацетофенон (АФ). Добавка индивидуального Co(acac)₂ приводит к образованию АФ и метилфенилкарбинола (МФК). В присутствии ЦТАБ при разложении ROOH в инертной атмосфере образуются продукты, не анализируемые методом ГХ. Полученные данные свидетельствуют о том, что в присутствии сочетания ЦТАБ+Co(acac)₂ формируется каталитическая система, позволяющая селективно окислять этилбензол в АФ. С достаточной степенью вероятности можно полагать, что концентрирование ключевых реагентов ROOH, ионы брома и кобальта – в микроагрегатах, образованных ЦТАБ и ROOH типа обращенных мицелл, позволяет достичь при малых брутто-концентрациях Co(acac)₂ и ЦТАБ высоких скоростей распада ROOH. Однако концентрирование реагентов в микроагрегатах имеет и обратную сторону, поскольку усиливаются внутриклеточные реакции радикалов. Это проявляется в низком ($\epsilon=0,09$) выходе свободных радикалов при распаде гидропероксида и уменьшении скорости поглощения O₂ по сравнению с максимально возможной. Тем не менее, окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии ЦТАБ и Co(acac)₂ происходит селективно в АФ в мягких условиях с достаточно высокой скоростью.

Ключевые слова: этилбензол, цетилметиламмоний бромид, кобальтбромидный катализ

THE INFLUENCE OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES ON THE OXIDATION OF ETHYLBENZOL, CATALYSIS OF ETHYLBENZOL OXIDATION BY CETYLTRIMETHYLAMMONIA OF BROMIDE IN COMBINATION WITH ACETYLACETANATE OF COBALT

A.M. Kashkay, O.T. Kasaikina, Z.R. Agaeva

Aybeniz M. Kashkay*, Zenfira R. Agayeva

Institute Catalysis and Inorganic Chemistry named after of Academician M. Nagiyev of ANAS, H. Javid ave., 113, Baku, AZ-1143, Azerbaijan

E-mail: kashkay@mail.ru*

Olga T. Kasaikina

Institute of Chemical Physics of RAS, Kosygin st., 4, Moscow, 119991, Russia

The kinetic laws of ethylbenzene oxidation (RH) and decomposition of α -phenylethyl hydroperoxide (ROOH) in the presence of a cationic surfactant - cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and bis - (acetylacetonate) cobalt ($\text{Co}(\text{acac})_2$). The combination of $\text{Co}(\text{acac})_2$ (0.1 mM) with CTAB (1 mM) is a highly efficient synergistic catalytic system. Since CTAB contains Br⁻ ion it is natural to suggest that the synergistic action of CTAB and $\text{Co}(\text{acac})_2$ is based on the known mechanism of cobalt-bromide catalysis. Combinations of acetate and some other salts of Co (II) with alkali metal bromides are used to oxidize alkyl aromatic hydrocarbons to ketones and acids. To dissolve the catalyst and facilitate ionic and redox reactions of catalytic cycle of hydrocarbon oxidation by atmospheric oxygen are carried out in an acetic acid environment. To test the assumption about the implementation of the cobalt-bromide catalysis mechanism in the CTAB + $\text{Co}(\text{acac})_2$ system, i.e. the possibility of the implementation in the non-polar hydrocarbon environment of electron-ion reactions between the bromide ion of a quaternary ammonium salt and Co ions with acetylacetonate ligands, experiments on the decomposition of ROOH in the presence of a combination of $\text{Co}(\text{acac})_2$ with tetraethylammonium bromide (TEAB) were conducted. Tetraethylammonium does not form reversed micelles, and its additives do not affect the decomposition of ROOH. Analysis of decay products of hydroperoxide in the presence of CTAB and $\text{Co}(\text{acac})_2$, added together and taken separately (after completion of decomposition), carried out by GC – MS method, showed the following. The main decay product of ROOH in the presence of CTAB + $\text{Co}(\text{acac})_2$ is acetophenone (AP). Addition of individual $\text{Co}(\text{acac})_2$ leads to the formation of acetophenone and methyl phenyl carbinol (MPA). In the presence of CTAB during decomposition of ROOH in an inert atmosphere the products which are not analyzed by method GC, are formed. The results suggest that a catalytic system is formed in the presence of a combination of CTAB + $\text{Co}(\text{acac})_2$, enabling to oxidize ethylbenzene selectively in AP. With a sufficient probability it can be assumed that the concentration of key reagents of ROOH, bromine and cobalt ions, in micro aggregates formed by CTAB and ROOH type of reversed micelles allows achieving high rate decay of ROOH at low concentrations of $\text{Co}(\text{acac})_2$ and CTAB. However, the concentration of reagents in micro aggregates has a reverse side, since intracellular radical reactions are increased. This is manifested in low ($e = 0.09$) release of free radicals during decay of hydroperoxide and decrease of absorption rate of O_2 compared to the maximum possible. However, the oxidation of ethylbenzene with atmospheric oxygen in the presence of CTAB and $\text{Co}(\text{acac})_2$ occurs selectively in AP under mild conditions with a sufficiently high rate.

Key words: ethylbenzene, cetyltrimethylammonium bromide, cobalt-bromide catalysis

Для цитирования:

Кашкай А.М., Касаикина О.Т., Агаева З.Р. Окисление этилбензола в микрогетерогенных системах, образованных добавками цетилтриметиламмоний бромида с ацетилацетонатом Со. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 38–44

For citation:

Kashkay A.M., Kasaikina O.T., Agaeva Z.R. The influence of surface-active substances on the oxidation of ethylbenzol, catalysis of ethylbenzol oxidation by cetyltrimethylammonia of bromide in combination with acetylacetonate of cobalt. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 5. P. 38–44

Добавки ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) каталитически влияют на разложение гидропероксидов и окисление углеводов [1-5]. В присутствии ПАВ может изменяться не только скорость процесса, но и состав образующихся продуктов, т.е. направление реакции. Характер влияния различается для катионных и анионных ПАВ, зависит от природы окисляемого углеводорода и образующегося гидропероксида, а также от строения углеводородного фрагмента ПАВ [5, 6]. Процесс окисления этилбензола осуществляется в промышленности с целью получения гидропероксида и некоторых других продуктов. Кинетика и механизм процесса окисления этилбензола достаточно хорошо изучены в широком диапазоне температур, что позволяет рассматривать эту реакцию как одну из базовых моделей в теории жидкофазного окисления. Повышение глубины окисления этилбензола при сохранении высокой селективности по гидропероксиду является актуальной задачей [7-9]. На примере окисления этилбензола (RH) и разложения гидропероксида α -фенилэтила (ROOH) нами установлено, что катализ разложения ROOH в присутствии анионного ПАВ – додецил сульфата натрия (ДДС) [3] и катионного ПАВ – цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) [4] связан с их коллоидными свойствами, а именно, с образованием совместных агрегатов ПАВ-ROOH типа обращенных мицелл, в которых облегчается распад пероксидной связи. ДДС катализирует гетеролитическое разложение ROOH, тогда как ЦТАБ ускоряет распад ROOH с достаточно высоким выходом радикалов ($e = 0,2$).

В последние годы ПАВ, или как их часто называют, катализаторы фазового переноса (ФП), широко используются в различных каталитических процессах, в связи с чем появились исследования влияния индивидуальных ФП на кинетику процесса. В работе [6] представлен большой массив информации по влиянию ПАВ различного строения (катионные, анионные, неионные) на скорость поглощения кислорода при окислении тетралина, кумола и циклогексена. В присутствии большинства катионных ПАВ увеличивается скорость поглощения кислорода. Анионные ПАВ в виде кислот повышают скорость поглощения кислорода, тогда как их натриевые соли слегка ингибируют окисление. В двухфазной системе каталитическая активность катионных ПАВ сильно снижается в присутствии воды как отдельной фазы. Отмечается, что наличие гидропероксидов существенно для ФП-катализированного окисления углеводов. При этом катионные и анионные ФП реаги-

руют с более нуклеофильным (внутренним) и более электрофильным (внешним) O-атомом гидропероксида соответственно, благодаря чему облегчается гомолиз O–O связи. Неионные ПАВ влияют на скорость распада гидропероксидов благодаря образованию H-связей.

Большой интерес представляет совместное действие соединений металлов переменной валентности и ПАВ, поскольку такого рода композиции могут в широком диапазоне регулировать скорость процесса. Ряд подобных композиций был изучен применительно к эмульсионному окислению кумола и других углеводородов [7-10]. Нами исследовано совместное действие ацетилацетоната кобальта(II) ($\text{Co}(\text{acac})_2$) с анионным ПАВ – ДДС при окислении этилбензола [10]. При таком сочетании образуется новая каталитическая система разложения ROOH, действующая в отсутствие кислорода. Взятый в отдельности ДДС способствует разложению ROOH на фенол и ацетальдегид, а $\text{Co}(\text{acac})_2$ – на метилфенилкарбинол и ацетофенон. В присутствии смеси ДДС – $\text{Co}(\text{acac})_2$ в тех же условиях образуется ацетофенон и небольшое количество нового для этой системы продукта – фенилацетата.

Целью данной работы является исследование совместного действия $\text{Co}(\text{acac})_2$ и катионного ПАВ-цетилтриметиламмоний бромида на окисление этилбензола и разложение гидропероксида α -фенилэтила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление этилбензола проводили при 60 °С в реакторе барботажного типа с обратным холодильником в токе воздуха или кислорода, разложение гидропероксида – при 50-90 °С в токе азота (ос. ч.) или воздуха (1,6 л/ч). Концентрацию пероксидов определяли йодометрически. Скорость поглощения кислорода измеряли на газометрической установке при постоянном давлении O_2 , равном 0,1 МПа. Продукты окисления этилбензола и распада гидропероксида анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС). Условия анализа – аналогичны [3].

Этилбензол (ОАО Нижнекамскнефтехим) очищали по общепринятой методике [11]. Цетилтриметиламмоний бромид (Serva) использовали без дополнительной очистки. Ацетилацетонат кобальта $\text{Co}(\text{acac})_2$ (х.ч.) возгоняли в вакууме при 100 °С для освобождения от кристаллизационной воды. Для растворения ЦТАБ в углеводородной среде применяли ультразвуковой диспергатор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЦТАБ [4] и $\text{Co}(\text{acac})_2$ [12] катализируют распад ROOH с образованием свободных радикалов, поэтому добавки этих веществ в этилбензол, содержащий гидропероксил, инициируют окисление этилбензола при 60°C (рис. 4, кр. 1 и 2). При совместном введении ЦТАБ – $\text{Co}(\text{acac})_2$ (рис. 1, кр. 3) скорость поглощения кислорода значительно превышает сумму скоростей в опытах 1 и 2: $w_3/(w_1 + w_2) = 2,9$, т.е. имеет место синергический эффект.

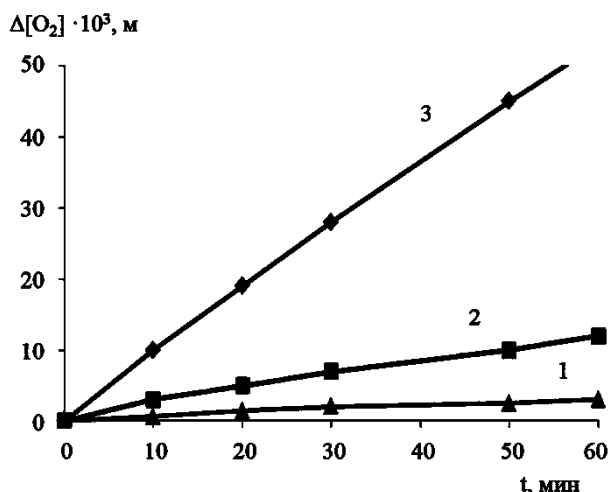


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении этилбензола в присутствии: 1 – ЦТАБ; 1,5 мМ; 2 – $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0,1 мМ; 3 – $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0,1 мМ + ЦТАБ, 10 мМ; 60°C . $[\text{ROOH}]_{10} = 60$ мМ

Fig. 1. Kinetic curves of oxygen absorption during the oxidation of ethyl benzene in the presence of: 1 – CTAB; 1.5 mM; 2 – $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0.1 mM; 3 – $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0.1 mM + CTAB, 10 mM; 60°C . $[\text{ROOH}]_{10} = 60$ mM

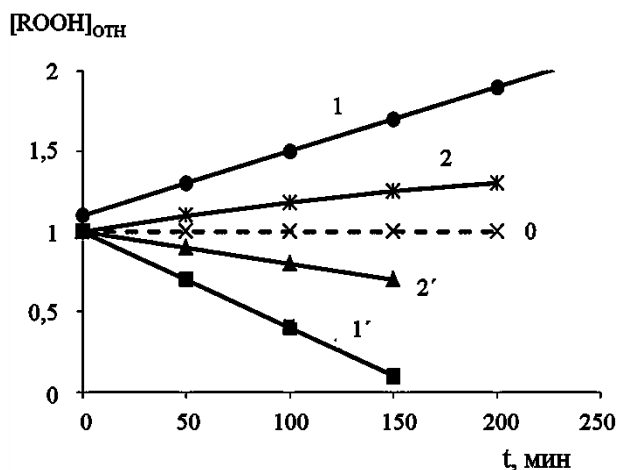


Рис. 2. Кинетические кривые накопления и расходования ROOH без добавок (0), в присутствии ЦТАБ, 10 мМ (кривые 1, 1'), $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0,1 мМ (2, 2') и сочетания $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0,1 мМ + ЦТАБ

Fig. 2. Kinetic curves of accumulation and consumption of ROOH without additions (0), in the presence of CTAB, 10 mM (curves 1, 1'), $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0.1 mM (2, 2') and a combination $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0.1 mM + CTAB

Поскольку распад гидропероксида на свободные радикалы является ключевой реакцией, определяющей скорость инициирования цепей при автоокислении углеводорода, кинетика разложения ROOH в присутствии смеси ЦТАБ и $\text{Co}(\text{acac})_2$ исследована более детально (таблица).

Сопоставление кинетических кривых изменения концентрации ROOH в инертной атмосфере и в атмосфере кислорода в присутствии ЦТАБ и $\text{Co}(\text{acac})_2$, взятых в отдельности и добавленных вместе (рис. 2), показывает, что в присутствии индивидуальных $\text{Co}(\text{acac})_2$ и ЦТАБ в инертной атмосфере (рис. 2, кр. 1', 2') скорость распада увеличивается по сравнению со скоростью распада без добавок (рис. 2, кр. 0). Можно было бы предположить, что в присутствии сочетания ЦТАБ – $\text{Co}(\text{acac})_2$ происходит гетеролитическое разложение ROOH , но опыты по поглощению кислорода (рис. 1) свидетельствуют о том, что в этой системе при распаде гидропероксида все-таки образуются свободные радикалы или происходят какие-то дополнительные реакции, приводящие к поглощению O_2 .

В области небольших концентраций $\text{Co}(\text{acac})_2$ ($\leq 0,2$ мМ) зависимость скорости распада ROOH от концентрации $\text{Co}(\text{acac})_2$ (при постоянной концентрации ЦТАБ) описывается параболическим уравнением:

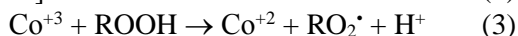
$$w/[\text{ROOH}]_0 = 0,1689[\text{Co}^{+2}]^2 + 0,0064[\text{Co}^{+2}] + 0,0002$$

Из зависимости $k_{\text{эф}} = w/[\text{ROOH}]_0$ в присутствии 10 мМ ЦТАБ + 0,4 мМ $\text{Co}(\text{acac})_2$ от температуры оценена эффективная энергия активации, которая составляет $E_{\text{эф}} = 45,5$ кДж/моль. Сопоставление полученной величины с эффективными энергиями активации термоллиза ROOH (~104 кДж/моль [12]), распада ROOH в присутствии $\text{Co}(\text{acac})_2$ (~120-190 кДж/моль [12]), и разложения ROOH в присутствии 10 мМ ЦТАБ (50,2 кДж/моль [4]) указывает на определяющую роль ЦТАБ в этой каталитической системе.

Анализ продуктов распада гидропероксида в присутствии ЦТАБ и $\text{Co}(\text{acac})_2$, добавленных вместе и взятых в отдельности (после завершения разложения), проведенный методом ГХ–МС, показал следующее. Основным продуктом разложения ROOH в присутствии ЦТАБ+ $\text{Co}(\text{acac})_2$ является ацетофенон (АФ). Добавка индивидуального $\text{Co}(\text{acac})_2$ приводит к образованию АФ и метилфенилкарбинола (МФК). В присутствии ЦТАБ при разложении ROOH в инертной атмосфере образуются продукты, не анализируемые методом ГХ и, следовательно, ГХ–МС (по-видимому, полимерного характера), а в атмосфере O_2 наряду с ROOH (рис. 2, кр. 1) получаются значительные количества АФ и МФК [4].

Поскольку ЦТАБ содержит ион Br⁻, естественно предположить, что в основе синергического действия ЦТАБ к Co(acac)₂ лежит известный механизм кобальт-бромидного катализа [13-16]. Сочетания ацетата и некоторых других солей Co(II) с бромидом щелочных металлов используются для окисления алкилароматических углеводородов в кетоны и кислоты [13-15]. Для растворения катализатора и облегчения протекания ионных и окислительно-восстановительных реакций каталитического цикла окисление углеводородов кислородом воздуха осуществляется в среде уксусной кислоты.

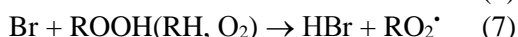
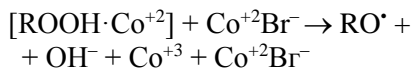
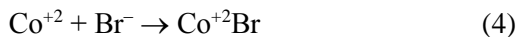
Известно, что распад гидропероксида под действием ионов металлов переменной валентности, в том числе и кобальта, происходит в каталитическом цикле с попеременным участием восстановленного и окисленного иона металла [12, 14, 15]. В случае гидропероксида α-фенилэтила и соединений Co⁺² этот процесс описывается совокупностью реакций:



и кинетическим уравнением [12, 17]

$$d[\text{ROOH}]/dt = \text{const}[\text{ROOH}]_0 \cdot [\text{Co}^{+2}]^2$$

Роль ионов брома в кобальт-бромидном катализе состоит в том, что ионы брома облегчают восстановление Co⁺³ в Co⁺² [13-17]:



Для проверки предположения о реализации в системе ЦТАБ+Co(acac)₂ механизма кобальт-бромидного катализа, т.е. возможности осуществления в неполярной углеводородной среде электронно-ионных реакций (4-7) между бромид-ионом соли четвертичного аммония и ионами Co с ацетилацетонными лигандами, были проведены опыты по распаду ROOH в присутствии сочетания Co(acac)₂ с тетраэтиламмоний бромидом (ТЭАБ), не образующим обращенных мицелл, добавки которого не влияют на разложение ROOH [4] (рис. 3, кр. 1).

Кинетическими особенностями кобальт-бромидного катализа окисления углеводородов являются высокие скорости поглощения кислорода, близкие [14] или превышающие [15, 16] максимально возможную скорость цепного жидкофазного окисления с квадратичным обрывом цепей, равную [14, 15, 18]:

$$w(\text{O}_2)_{\text{max}} = (e k_p^2 [\text{RH}]^2) / (2k_t),$$

где e – выход радикалов при распаде гидропероксида; k_p – константа скорости продолжения цепи, 2k_t – константа скорости квадратичного обрыва цепей. В системе устанавливаются квази-стационарные концентрации [ROOH] и [RO₂[·]]: скорость образования радикалов равна скорости квадратичного обрыва цепей

$$e k_{\text{эф}} [\text{ROOH}] = 2k_t [\text{RO}_2^{\cdot}]^2,$$

а скорость образования гидропероксида равна скорости его распада:

$$k_p [\text{RO}_2^{\cdot}] \cdot [\text{RH}] = k_{\text{эф}} [\text{ROOH}]$$

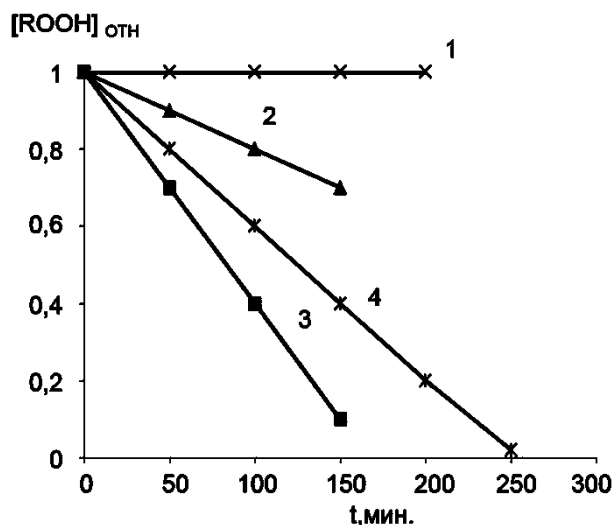


Рис. 3. Кинетические кривые разложения ROOH в атмосфере N₂ в присутствии: 1 – ТЭАБ, 10 мМ, 2 – Co(acac)₂, 0,1 мМ, 3 – ТЭАБ + Co(acac)₂, 4 – ЦТАБ, 10 мМ

Fig. 3. Kinetic curves of decomposition of ROOH in atmosphere of N₂ in the presence of: 1 - TEAB, 10 mM, 2 - Co(acac)₂, 0.1 mM, 3 - TEAB + Co(acac)₂, 4 - CTAB, 10 mM

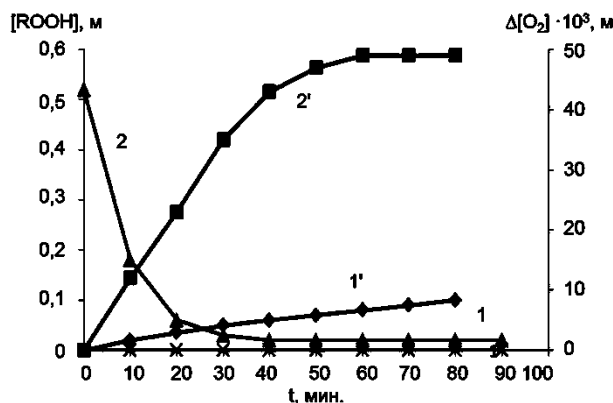


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода (1', 2') и изменения концентрации ROOH (1,2) при окислении этилбензола: 60 °С в присутствии сочетания ЦТАБ, 1,5 мМ + Co(acac)₂, 0,1 мМ; 2,2' – [ROOH]₀ = 60 мМ; 1,1' – [ROOH]₀ = 0,7 мМ

Fig. 4. Kinetic curves of oxygen absorption (1', 2') and changes in concentration of ROOH (1,2) during oxidation of ethylbenzene: 60 °C in the presence of a combination of CTAB, 1.5 mM + Co(acac)₂, 0.1 mM; 2.2' - [ROOH]₀ = 60 mM; 1,1' - [ROOH]₀ = 0.7 mM

На рис. 4 сопоставлены кинетические кривые поглощения O_2 и расходования $ROOH$ при окислении этилбензола в присутствии ЦТАБ + $Co(acac)_2$ кислородом воздуха при $60\text{ }^\circ C$ без (кр. 1 и 1') и с добавкой $53\text{ mM } ROOH$ (кр. 2 и 2'). Без специальной добавки $ROOH$ ($[ROOH]_0 = 0,7\text{ mM}$) поглощение O_2 (кр. 1') происходит практически с самого начала с постоянной скоростью $2,2 \cdot 10^{-6}\text{ Mc}^{-1}$, а концентрация гидропероксида возрастает до $0,8\text{ mM}$ и далее сохраняется постоянной. Добавленный перед началом окисления гидропероксид в ходе окисления расходуется (кр. 2) до стационарной концентрации, равной $0,8\text{ mM}$. Поглощение O_2 в этом случае (кр. 2') начинается с высокой скоростью ($1,6 \cdot 10^{-5}\text{ Mc}^{-1}$), которая затем уменьшается и выходит на стационарное значение, равное $2,2 \cdot 10^{-6}\text{ Mc}^{-1}$. Анализ продуктов показал, что в обоих случаях селективно образуется АФ. При $60\text{ }^\circ C$ величина $k_p/(k_t)^{0,5}$ для этилбензола равна $6,0 \cdot 10^{-4}\text{ (Mc)}^{-0,5}$ [12], следовательно, $v(O_2)_{max} = ek_p^2[RH]^2/(2k_t) = e \cdot 2,42 \cdot 10^{-5}\text{ Mc}^{-1}$. Поскольку скорость поглощения O_2 при установившейся стационарной концентрации $ROOH$ равна $2,2 \cdot 10^{-6}\text{ Mc}^{-1}$, выход радикалов при распаде $ROOH$ составляет

$$e = 2,2 \cdot 10^{-6} / 2,42 \cdot 10^{-5} = 0,09.$$

Полученные данные свидетельствуют о том, что в присутствии сочетания ЦТАБ+ $Co(acac)_2$ формируется каталитическая система, позволяющая селективно окислять этилбензол в АФ. С достаточной степенью вероятности можно полагать, что концентрирование ключевых реагентов $ROOH$, ионы брома и кобальта – в микроагрегатах, образованных ЦТАБ и $ROOH$ типа обращенных мицелл, позволяет достичь при малых брутто-концентрациях $Co(acac)_2$ и ЦТАБ высоких скоростей распада $ROOH$. Однако концентрирование реагентов в микроагрегатах имеет и обратную сторону, поскольку усиливаются внутриклеточные реакции радикалов. Это проявляется в низком ($e = 0,09$) выходе свободных радикалов при распаде гидропероксида и уменьшении скорости поглощения O_2 по сравнению с максимально возможной. Тем не менее, окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии ЦТАБ и $Co(acac)_2$ происходит селективно в АФ в мягких условиях с достаточно высокой скоростью [19, 20].

ЛИТЕРАТУРА

1. Агаева З.Р., Кашкай А.М., Гаджиева С.Р. Экологический анализ некоторых антропогенных факторов загрязнения биосферы. Баку: Полиграф. 2018. 301 с.
2. Карташева З.С., Максимова Т.В., Ковержанова Е.В., Касаикина О.Т. Влияние поверхностно-активных веществ на окисление этилбензола. Ингибирование окисления этилбензола додецилсульфатом натрия. *Нефтехимия*. 1997. Т. 37. № 2. С. 153.
3. Кругов Д.А., Писаренко Л.М., Кондратович В.Г., Шеголихина А.Н., Касаикина О.Т. Катализ окисления лимонена катионными поверхностно-активными веществами в сочетании с ацетилацетонатами переходных металлов. *Нефтехимия*. 2009. Т. 49. № 2. С. 45-49.
4. Kasaikina O.T., Kortenska V.D., Kartasheva Z.S., Kuzinetsova G.M., Maximova T.V., Sirotova T.V., Yanishlieva N.N. Hydrocarbon and lipid oxidation in micro heterogeneous systems formed by surfactants or nano-dispersed Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 . *Colloid Surf. A. Physicochem. Eng.* 1999. V. 149. N 1–3. P. 29.
5. Кашкай А.М. Влияние ПАВ на окисление углеводородов. Материалы V междунар. науч. конф. «Экология и охрана жизнедеятельности». Баку. 2004. С. 128.
6. Касаикина О.Т. Сложение сложных многокомпонентных систем. Про и антиокислительное действие ПАВ. В Сб. Окисление, окислительный стресс и антиоксиданты. М.: Изд-во РУДН. 2006. С. 48-62.
7. Максимова Т.В., Сирота Т.В., Ковержанова Е.В., Касаикина О.Т. Влияние поверхностно-активных веществ на окисление этилбензола. 3. Совместное действие додецилсульфата натрия и ацетилацетоната кобальта на распад гидропероксида а-фенилэтила. *Нефтехимия*. 1999. Т. 39. № 4. С. 284.

REFERENCES

1. Agayeva Z.R., Kashkay A.M., Gadjeva S.R. Ecological analysis of some anthropogenic factors of pollution of the biosphere. Baku: Polygraf. 2018. 301 p. (in Russian).
2. Kartasheva Z.S., Maksimova T.V., Koverzenova E.V., Kasaikina O.T. Influence of surfactants on the oxidation of ethylbenzene. Inhibition of oxidation of ethylbenzene by sodium dodecyl sulfate. *Neftekhimiya*. 1997. V. 37. N 2. P. 153 (in Russian).
3. Kruglov D.A., Pisarenko L.M., Kondratovich V.G., Shegolikina A.N., Kasaikina O.T. Catalysis of oxidation of limonene by cationic surfactants in combination with acetylacetonates of transition metals. *Neftekhimiya*. 2009. V. 49. N 2. P. 45-49 (in Russian). DOI: 10.1134/S0965544109020030.
4. Kasaikina O.T., Kortenska V.D., Kartasheva Z.S., Kuzinetsova G.M., Maximova T.V., Sirotova T.V., Yanishlieva N.N. Hydrocarbon and lipid oxidation in micro heterogeneous systems formed by surfactants or nano-dispersed Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 . *Colloid Surf. A. Physicochem. Eng.* 1999. V. 149. N 1–3. P. 29. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00852-8.
5. Kashkay M.A. Influence of surfactants on the oxidation of hydrocarbons. Proc. V Int. Conf. "Ecology and protection of vitality". Baku. 2004. P. 128 (in Russian).
6. Kasaikina O.T. Addition of complex multicomponent systems. Pro-and antioxidative effects of surfactants. Sat. Oxidation, oxidative stress and antioxidants. M.: Izd-vo RUDN. 2006. P. 48-62 (in Russian).
7. Maksimova T.V., Sirotova T.V., Koverzenova E.V., Kasaikina O.T. the Influence of surfactants on the oxidation of ethylbenzene. 3. The combined effect of sodium dodecyl sulfate and acetylacetonate of cobalt on the decomposition of hydroperoxide a-phenylethyl. *Neftekhimiya*. 1999. V. 39. N 4. P. 284 (in Russian).

8. **Кашкай А.М., Гасангулиева Н.М.** Структурно-химические пути антиокислительной стабилизации органических веществ с использованием ПАВ. Матер. Всерос. конф. с междунар. уч. «Совр. пробл. хим. науки и формации, посв. 50-летию ЧГУ им. И.Н. Ульянова». Чебоксары. 2017. С. 47.
9. **Трунова Н.А., Картасева З.С., Максимова Т.В., Богданова Ю.Г.** Распад гидропероксида кумила в системе прямых и обращенных мицелл, образованных катионными ПАВ. *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69. № 5. С. 697-701.
10. **Писаренко Л.М., Максимова Т.В., Касаикина О.Т.** Особенности распада гидропероксида α -фенилизопропила, катализированного бромидом цетилтриметиламмония. *Изв. АН. Сер. Хим.* 2005. № 8. С. 1802-1807.
11. **Трунова Н.А., Круговов Д.А., Шеголихина А.Н., Касаикина О.Т.** Мицеллярные инициаторы свободно-радикальных процессов. *Вестн. МГХ. Сер. хим.* 2008. № 4. С. 260-264.
12. **Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Т.И.** Химическая кинетика. М.: Химия. 2000. 566 с.
13. **Сумм Б.Д.** Основы коллоидной химии. М.: Академия. 2006. 240 с.
14. **Gupta R., Muralidhara H.S., Davis H.T.** Structure and Phase Behavior of phospholipids-based micelles in nonaqueous media. *Langmuir.* 2001. V. 17. N 17. P. 5176-5183. DOI: 10.1021/la0103721.
15. **Кашкай А.М., Литвишков Ю.Н.** Ингибирующее действие серосодержащих полифенолов и аминифенолов в процессах окисления углеводородов. *Sci. World.* 2014. V. III. № 5. P. 102.
16. **Kashkay A.M., Kasaikina O.T., Hasanguliyev N.M.** Mechanism of mutual influence and interrelated antioxidant action of amino-, phenol- and sulfur-groups. *Az. Chem. J.* 2017. N 4. P. 89-94.
17. **Кашкай А.М.** Влияние катионного ПАВ-цетилтриметиламмоний бромид на распад гидропероксида α -фенилэтила(1). Ученые записки. Баку: Азербайджан. техн. ун-т. 2017. № 1. С. 148-151.
18. **Kasaikina O.T., Kashkay A.M., Maximova T.V.** New polyfunctional high effective antioxidants. *Oxid. Comm.* 2000. V. 23. N 3. P. 383.
19. **Кашкай А.М., Касаикина О.Т.** Полифункциональные антиоксиданты. Реакционная способность. Механизм ингибирования. М.: Изд-во «Викинг». 2001. 138 с.
20. **Liu W., Guo R.** Interaction betflavonoid, Quercetin and surfactant aggregates with different charges. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 302. P. 625-632. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.06.045.
8. **Kashkay M.A., Gasanguliev N.M.** Structural-chemical ways antioxidative stabilization of organic substances with the use of surfactants. Proc. All-Russia Conf. "Sovr. probl. khim. nauki and formatsii, posv. 50 anniversary of ChSU. I. N. Ulyanov". Cheboksary. 2017. P. 47 (in Russian).
9. **Trunova N.A., Kartasheva Z.S., Maksimova T.V., Bogdanova Yu.G.** Disintegration of the hydroperoxide of kumil in the system of direct and obrasacred micelles formed by cationic surfactants. *Colloid. Zhurn.* 2007. V. 69. N 5. P. 697-701 (in Russian). DOI: 10.1134/S1061933X07050183.
10. **Pisarenko L.M., Maksimova T.V., Kasaikina O.T.** Peculiarities of decomposition of hydroperoxide of α -phenylisopropyl, catalyzed tion of the bromide of cetyltrimethylammonium. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2005. N 8. P. 1802-1807 (in Russian).
11. **Trunova N.A., Krugovov D.A., Shegolikhin A.N., Kasaikina O.T.** Micellar initiators of free-radical processes. *Vestn. MGKh. Ser. Khim.* 2008. N 4. P. 260-264 (in Russian).
12. **Denisov E.T., Sarkisov O.M., Liechtenstein T.I.** Chemical kinetics. M.: Khimiya. 2000. 566 p. (in Russian).
13. **Sums B.D.** Fundamentals of colloidal chemistry. M.: Academiya. 2006. 240 p. (in Russian).
14. **Gupta R., Muralidhara H.S., Davis H.T.** Structure and Phase Behavior of phospholipids-based micelles in nonaqueous media. *Langmuir.* 2001. V. 17. N 17. P. 5176-5183. DOI: 10.1021/la0103721.
15. **Kashkay A.M., Litvishkov Yu.N.** Inhibitory effect of sulfur-containing polyphenols and aminophenols in the oxidation of hydrocarbons. *Sci. World.* 2014. V. III. N 5. P. 102.
16. **Kashkay A.M., Kasaikina O.T., Hasanguliyev N.M.** Mechanism of mutual influence and interrelated antioxidant action of amino-, phenol- and sulfur-groups. *Az. Chem. J.* 2017. N 4. P. 89-94 (in Russian).
17. **Kashkay A.M.** Influence of cationic surfactants-cetyltrimethylammonium bromide at the disintegration of the hydroperoxide of α -phenylethyl(1). *Uchenye Zapiski.* Baku: Azerbajjan. Tekhn. Un-t. 2017. N 1. P. 148-151 (in Russian).
18. **Kasaikina O.T., Kashkay A.M., Maximova T.V.** New polyfunctional high effective antioxidants. *Oxid. Comm.* 2000. V. 23. N 3. P. 383.
19. **Kashkay A.M., Kasaikina O.T.** Multifunctional antioxidants. Reactivity. Mechanism of inhibition. M.: Izd-vo "Viking". 2001. 138 p. (in Russian).
20. **Liu W., Guo R.** Interaction betflavonoid, Quercetin and surfactant aggregates with different charges. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 302. P. 625-632. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.06.045.

Поступила в редакцию 31.05.2018
Принята к опубликованию 20.03.2019

Received 31.05.2018
Accepted 20.03.2019