

УДК 541.127: 542.943

# ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

*Вивчено реакцію озону з етилбенzenом в оцтовій кислоті. Показано, що основними продуктами реакції є пероксидні сполуки – продукти деструкції ароматичного кільця (60 %) і, у меншій мірі, продукти окиснення за бічним ланцюгом – ацетофенон (25 %) та фенілметилкарбінол (10 %). Визначені константи швидкості реакції озону з етилбенzenом. Запропоновано механізм реакції, який пояснює отримані експериментальні дані*

*Ключові слова: окиснення, етилбенzen, озон, оцтова кислота, ацетофенон, фенілметилкарбінол, пероксидні сполуки*

*Изучены реакции озона с этилбензолом в уксусной кислоте. Показано, что основными продуктами реакции являются пероксидные соединения - продукты деструкции ароматического кольца (60 %) и, в меньшей степени, продукты окисления по боковой цепи - ацетофенон (25 %) и фенилметилкарбинол (10 %). Определены константы скорости реакции озона с этилбензолом. Предложен механизм реакции, который объясняет полученные экспериментальные данные*

*Ключевые слова: окисление, этилбензол, озон, уксусная кислота, ацетофенон, фенилметилкарбинол, пероксидные соединения*

**А. Г. Галстян**

Кандидат хімічних наук, доцент\*

**О. О. Колбасюк**

Аспірант\*

**Г. А. Галстян**

Доктор хімічних наук, професор\*

**А. С. Бушуєв**

Кандидат технічних наук, доцент\*

\*Кафедра технології органічних речовин

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне)

вул. Леніна 31, м. Рубіжне,

Луганська обл., Україна, 93000

## 1. Вступ

Раніше було показано [1], що в оцтовій кислоті озон реагує з толуеном, в основному, за подвійними зв'язками ароматичного кільця з утворенням озонідів. Вихід кисневмісних ароматичних продуктів окиснення за метильною групою в цих умовах не перевищує 16 %. Дослідження впливу електронодонорних (ЕД) та електроноакцепторних (ЕА) замісників на процеси окиснення аклілбензенів озonom в середовищі оцтової кислоти були проведені у роботах [2, 3]. Показано, що в присутності ЕД (-CH<sub>3</sub>) замісників напрям атаки озonom за метильною групою практично відсутній, а наявність ЕА (-NO<sub>2</sub>) замісників підвищує селективність окиснення за метильною групою до 36 % [2, 3]. Дані щодо озонування етилбензену в оцтовій кислоті в літературі практично відсутні. Тому, дослідження реакції озону з етилбенzenом в оцтовій кислоті з метою подальшого з'ясування впливу природи замісника на селективність та склад продуктів окиснення алкіларенів є актуальними.

## 2. Методика проведення експерименту та аналізу реакційної маси Експериментальна частина

В експериментах використовували льодяну оцтову кислоту кваліфікації „ч.д.а.”, етилбенzen чистотою 99 % та 4-нітрохлорбенzen кваліфікації „ч.д.а.” без попереднього очищення. Озон синтезували з повітря у бар'єрному розряді [4].

Дослідження проводили у термостатованому реакторі типу „каталітична качка” об'ємом 0,05 л. Концентрацію етилбензену і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 1 м і діаметром 3,5 мм, заповненою носієм „Інертон-Супер”, з нанесеною на нього нерухомою фазою “FFAP” у кількості 5 % від маси носія, за наступних умов: температура термостату – за програмою 115 - 175 °С за 10 хв; швидкість газу носія (азот) – 1,8; водню – 1,8; повітря – 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували 4-нітрохлорбенzen. Визначення констант швидкості реакції озону з етилбенzenом проводили по методиці, описаній у роботі [4].

## 3. Результати та їх обговорення

З рис. 1 видно, що при температурі 15 °С та атмосферному тиску головними продуктами окиснення етилбензену є пероксиди (60 %) – продукти деструкції ароматичного кільця, і у меншій мірі, продукти окиснення за бічним ланцюгом – ацетофенон (25 %), фенілметилкарбінол (10 %) та сліди бензальдегіду.

З підвищенням температури селективність окиснення за бічним ланцюгом збільшується, але фенілметилкарбінол та ацетофенон стають проміжними продуктами реакції, і в системі після вичерпного витрачання субстрату накопичується бен-

зойна кислота, вихід якої з підвищенням температури збільшується (табл. 1).

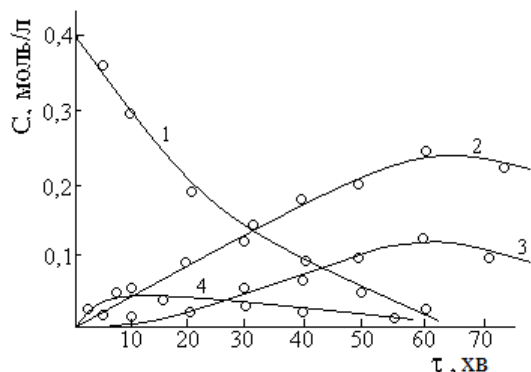


Рис. 1. Зміна концентрації етилбензену та продуктів його окиснення озonom за часом при температурі 15°C:  $[O_3]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $[ArCH_3]_0 = 0,4$  моль·л<sup>-1</sup>: 1 – етилбензен; 2 – пероксидні сполуки; 3 – ацетофенон; 4 – фенілметилкарбінол; C – концентрація етилбензену і продуктів його перетворення

Селективність окиснення етилбензену озonom за бічним ланцюгом прогнозовано перевищує селективність при озонуванні толуену [1], оскільки етильна група, на відміну від метильної, донорних властивостей практично не проявляє [5], про що свідчить зменшення константи швидкості реакції з озonom практично у шість разів (табл. 2). Бензойна кислота починає утворюватись лише при підвищених температурах (табл. 1), оскільки при 15°C проміжні продукти окиснення етилбензену - фенілметилкарбінол та ацетофенон досить стійкі до дії озону і тому відразу накопичуються у системі (табл. 2). У випадку окиснення толуену [1], бензильовий спирт і бензальдегід навіть при 15°C мають високу реакційну здатність в реакціях з озonom (табл. 2) і в момент появи швидко окиснюються до бензойної кислоти, яка є основним продуктом окиснення толуену за метильною групою.

Утворення бензойної кислоти при озонуванні етилбензену, ймовірно, відбувається за рахунок подальшого окиснення ацетофенону, або внаслідок атаки озону таутомерної форми ацетофенону [2, 3, 6] (рис. 2).

Таблиця 1

Вплив температури на селективність окиснення етилбензену озonom в оцтовій кислоті

T, °C	Вміст продуктів реакції, %			Селективність за бічним ланцюгом, %
	Ацетофенон	Фенілметилкарбінол	Бензойна кислота	
15	25,0	10,0	-	35,0
30	22,4	5,8	12,5	40,7
40	20,0	-	24,1	44,1
60	15,3	-	33,5	48,8

*Примітка:* методика визначення констант швидкості реакції озону з ароматичними сполуками пов'язана з безперервним пропусканням озонופовітряної суміші крізь термостатований реактор типу „каталітична качка”, що містив розчинник. Після насичення розчинника озonom

вводився точно визначений об'єм розчину субстрату. Змішування газової і рідинної фаз здійснювалось за рахунок коливань реактора зі швидкістю, яка дозволяла проводити експеримент у кінетичній області ( $\geq 8$  коливань за секунду). Аналіз концентрації озону в газовій фазі до реактору і після нього проводили методом, описаним в роботі [4].

Таблиця 2

Константи швидкостей реакції озону з ароматичними сполуками в оцтовій кислоті при температурі 15 °C

Сполука	Концентрація, моль·л <sup>-1</sup>		$k_{эф}^*$ л·(моль·с) <sup>-1</sup>
	$[ArC_2H_5]_0$	$[O_3]_0 \cdot 10^6$	
Етилбензен	0,2 – 0,4	4,0 – 6,5	0,14
Фенілметилкарбінол	0,1 – 0,4	3,0 – 6,0	0,20
Ацетофенон	0,1 – 0,4	3,0 – 6,0	0,17
Толуен	0,1 – 0,4	12,0 – 16,0	0,81
Бензильовий спирт	0,1 – 0,3	10,0 – 15,0	3,40
Бензальдегід	0,1 – 0,3	10,0 – 15,0	1,70

Ефективні константи швидкості знаходили за формулою [4]:

$$K_{эф} = \frac{\omega([O_3]_0 - [O_3]_k)}{\alpha [O_3]_k^n [ArH]_0^m}, \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1},$$

де  $\omega$  – швидкість газового потоку, л·с<sup>-1</sup>;  $\alpha$  – коефіцієнт Генрі;  $[ArH]_0$  – початкова концентрація субстрату, моль·л<sup>-1</sup>;  $[O_3]_0$  і  $[O_3]_k$  – концентрація озону у газовій фазі до і після реактору, моль·л<sup>-1</sup>; n і m – порядки реакції по компонентах.

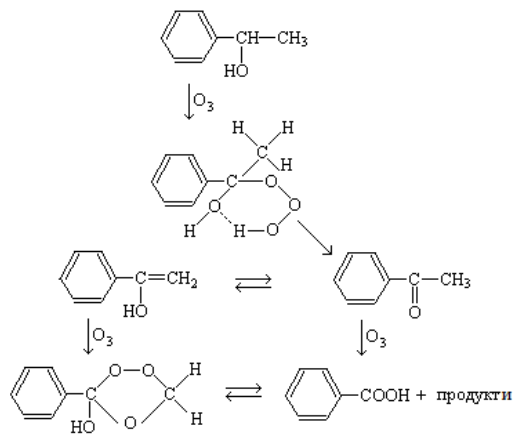


Рис. 2. Хімізм утворення бензойної кислоти при окисненні етилбензену

Таким чином, окиснення етилбензену озonom розвивається за двома напрямками: за подвійними зв'язками ароматичного кільця з утворенням аліфатичних пероксидів і етильною групою з утворенням фенілметилкарбінолу та ацетофенону (рис. 1); перший напрям є переважним (1).



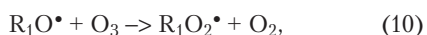
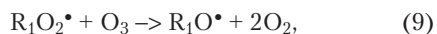
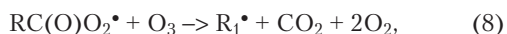
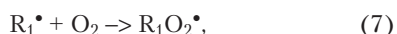
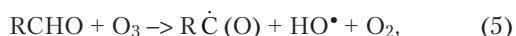


В табл. 3 наведено константи швидкостей реакцій озону з етилбенzenом при різних температурах. Вони є ефективними, оскільки враховують напрям атаки озоном як за ароматичним кільцем, так і за бічним ланцюгом. З табл. 3 видно, що константи швидкостей реакцій озонування проявляють залежність від початкових концентрацій реагентів, що стає більш помітним зі зростом температури реакції.

Така залежність  $k_{ef}$  від складу реакційної маси, а також вираз для швидкості витрати озону в реакції з етилбенzenом:

$$r_{\text{O}_3} = k_{ef} [\text{O}_3]_0^{1,5} [\text{ArC}_2\text{H}_5]_0^{0,5}, \quad (3)$$

свідчить про ланцюговий механізм окиснення озоном. Аналіз можливих шляхів ланцюгової витрати озону дозволяє припустити, що вона пов'язана з участю його в реакціях з бензальдегідом [7], або з продуктами термічного руйнування пероксидів, наприклад, з ненасиченими альдегідами [8]:



Таблиця 3

Залежність ефективної константи швидкості реакції озону з етилбенzenом від складу реакційної суміші при різних температурах;  $\omega = 0,18 \text{ c}^{-1}$

T, °C	$\alpha$	$[\text{ArC}_2\text{H}_5]_0$ , моль·л <sup>-1</sup>	$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^6$ , моль·л <sup>-1</sup>	$k_{ef}$ , л·(моль·с) <sup>-1</sup>	$([\text{O}_3]_0 / [\text{ArC}_2\text{H}_5]_0)^{0,5} \cdot 10^2$
15	1,82	0,35	5,51	0,14	0,11
		0,37	6,13	0,15	0,24
		0,48	5,80	0,16	0,35
		0,24	6,08	0,18	0,53
20	1,70	0,35	5,51	0,20	0,11
		0,37	6,13	0,23	0,24
		0,48	5,80	0,27	0,35
		0,24	6,08	0,32	0,53
30	1,53	0,35	5,51	0,28	0,11
		0,37	6,13	0,32	0,24
		0,48	5,80	0,41	0,35
		0,24	6,08	0,52	0,53
40	1,41	0,35	5,51	0,36	0,11
		0,37	6,13	0,45	0,24
		0,48	5,80	0,56	0,35
		0,24	6,08	0,69	0,53

Ініціювання відбувається за реакцією (4), а ланцюгове витрачання озону забезпечується чергуванням реакцій (9) і (10), які по суті є реакціями продовження ланцюгу.

На користь вищесказаного свідчить той факт, що температура, при якій стає помітним термічний розклад пероксидів, співпадає з температурою початку витрачання озону за ланцюговим механізмом (рис. 3).

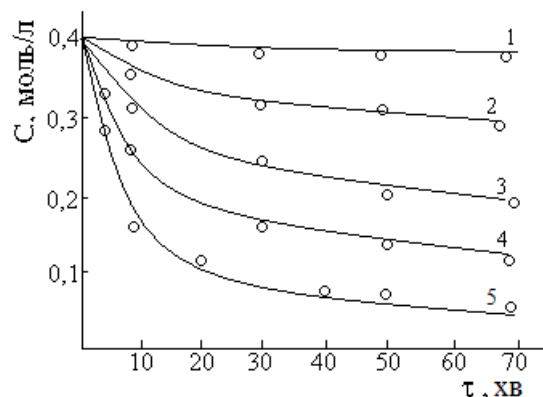


Рис. 3. Кінетичні криві термічного розкладу озонідів етилбенzenу при: T=15 °C (крива 1), T=20 °C (крива 2), T=30 °C (крива 3), T=40 °C (крива 4), T=50 °C (крива 5)

#### 4. Висновки

Таким чином показано, що заміна метильної групи на етильну в ароматичному кільці бензену сприяє підвищенню селективності окиснення за бічним ланцюгом та змінює склад продуктів реакції. Основними продуктами ароматичного характеру стають відповідний спирт та кетон, сумарний вихід яких складає 35 %; бензойна кислота накопичується тільки при підвищених температурах.

Окиснення етилбенzenу озоном в оцтовій кислоті представляє собою складний ланцюговий процес, в якому озон витрачається на стадії продовження ланцюгу в реакції з продуктами термічного розкладу озонідів.

#### Література

1. Галстян, Г. А. Изучение реакции озона с толуолом в уксусной кислоте [Текст] / Г. А. Галстян, И. М. Плужник // Вісник СХУ. - 1999. - Т.20, №4. - С.18-19.
2. 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.
3. Галстян, Г. А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном [Текст] / Г. А. Галстян, Н.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян. - Луганськ: ВУНУ им. В. Даля, 2009. - 415 с.
4. Разумовский, С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями [Текст] / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. - М.: Наука, 1974. - 322 с.

- Эфрос, Л. С. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях [Текст] / Л. С. Эфрос, И. Я. Квитко. – Л.: Химия, 1971. – 496с.
- Герчиков, А. Я. Кинетика окисления метилэтилкетона озонированным кислородом в водных растворах [Текст] / Герчиков А. Я., Курамшин Э. М., Комиссаров В. Д., Денисов Е. Т. // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, № 1. – С. 230-232.
- Герчиков, А. Я. Кинетика и продукты окисления метилэтилкетона озонированным кислородом в растворе четыреххлористого углерода [Текст] / Герчиков А. Я., Комиссаров В. Д., Денисов Е. Т., Кочемасова Г. Б. // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13, № 5. – С. 1126-1130.
- Комиссарова, И. Н. Механизм окисления бензальдегида озонированным кислородом [Текст] / И. Н. Комиссарова, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1978. - №9. – С. 1991-1996.
- Комиссаров, В.Д. Цепное разложение озона в системе  $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$  [Текст] / В. Д.Комиссаров, И. Н.Комиссарова, Г. К.Фаррахова, Е. Т.Денисов // Изв.АН СССР сер.хим.-1979, № 6.-С.1205-1212.
- Розумовський, С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками [Текст] / С. Д. Розумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало. – Луганськ: ВУНУ, 2000. – 272 с.
- Эммануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе [Текст] / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1965. – 375 с

*Встановлено, що дегідратація 2,3 диметилбутан 2,3-діолу (ДО) проходить за двома послідовними стадіями: за першою в результаті відщеплення однієї молекули води утворюється проміжний продукт – 2,3 диметилбут 3 ен 2 ол, а за другою – при відщепленні ще однієї молекули води отримують 2,3 диметилбута 1,3 дієн (ДМБ).*

*Дегідратація гексагідрату 2,3 диметилбутан 2,3-діолу протікає в присутності молекул води, в результаті чого суттєво знижується енергетичний бар'єр реакції*

*Ключові слова: 2,3-Диметилбутан-2,3-діол / 2,3-Диметилбута-1,3-дієн / Квантово-хімічні розрахунки / МОРАС2009 / Winmostar / RM1*

*Установлено, что дегидратация 2,3 диметилбутан-2,3-диола (ДО) происходит в две последовательные стадии: в первой в результате отщепления одной молекулы воды образуется промежуточный продукт – 2,3 диметилбут-3-ен-2-ол, во второй – при отщеплении ещё одной молекулы воды получают 2,3 диметилбута-1,3-диен (ДМБ).*

*Дегидратация гексагидрата 2,3 диметилбутан- 2,3-диола протекает в присутствии молекулы воды, в результате чего существенно снижается энергетический барьер реакции*

*Ключевые слова: 2,3 диметилбутан-2,3-диол / 2,3 диметилбута-1,3-диен / квантово-химические расчеты / МОРАС2009 / Winmostar / RM1*

UDC: 547.422.26, 66.093.48

## QUANTUM-CHEMICAL RESEARCH OF MECHANISM OF THE REACTION DEHYDRATION OF 2,3-DIMETHYLBUTAN-2,3-DIOL AND IT'S HEXAHYDRATE

Ya. P. Kovalskiy

Research worker\*

E-mail: yakovalskiy@polynet.lviv.ua

I. S. Kostiv

PHD student\*

E-mail: kostiv.irina@gmail.com

O. I. Marshalok

Candidate of chemical sciences, an assistant

Department physical chemistry\*\*

E-mail: ostoya@in.lviv.ua

N. M. Vytrykush

Candidate of engineering sciences, an assistant\*

E-mail: natakarpiak@mail.ru

\*Department analytical chemistry\*\*

\*\*Institute of chemistry and chemical technologies

National university Lviv Polytechnic

str. S.Bandery, 12, Lviv, Ukraine,79013

### 1. Introduction

2,3-Dimethylbuta-1,3-diene is the starting reagent and valuable monomer in organic synthesis used for the plastics producing, including metyl-rubbers. The alkylcyclohexen

derivatives, which can be widely used in chemical, perfume and food industries are received as a result of cyclization of this diene with alkylacroleins and alkylacrylics.

Both in laboratory practice and in industry the technologically perspective method of DMB receiving during