

## АНОТАЦІЯ

*Скорород К. С.* Реакції 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних з озоном у розчині ацетатної кислоти. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія» – Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, Сєверодонецьк, 2021.

Робота присвячена актуальній задачі – дослідженню кінетичних особливостей реакцій рідиннофазного окиснення 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних озоном в льодяній ацетатній кислоті та розробці нового методу синтезу 4-бромацетофенону, який характеризується високими виходом і селективністю, м'якими умовами ведення процесу озонування 4-брометилбензену у розчині льодяної ацетатної кислоти в присутності каталізаторів на основі солей перехідних металів (СПМ).

Проаналізовано літературні джерела та патентна інформація щодо реакцій та методів окиснення аренів в ряду алкілбензенів різними окисниками, розглянуто сучасні уявлення з кінетики та механізму реакцій рідиннофазного окиснення похідних етилбензену та наведено основні препаративні методи синтезу 4-бромацетофенону. Показано, що процеси окиснення озоном досить детально вивчено в ряду толуену, роботи щодо дослідження реакцій озонування похідних етилбензену тільки почали з'являтися в літературі і не мають певної системності. Розглянуті методи синтезу 4-бромацетофенону характеризуються підвищеними температурами, утворенням токсичних стічних вод та низькими виходами. Тому більш перспективними є екологічно чисті озонні технології, які відбуваються при низьких температурах і високою селективністю за цільовими продуктами.

На підставі здійсненого літературного огляду запропоновано основні напрямки досліджень, сформульовано мету і завдання роботи.

Дослідження реакції озонування 4-брометилбензену та його оксигеновмісних похідних проводили в скляних реакторах типу «каталітична качка» та «колонка» з перфорованим дном для диспергування озоновмісного газу за умов, що дозволяли працювати в кінетичній області. Під час дослідів кількісний вміст озону у газі на вході і виході з реактора фіксували спектрофотометричним методом. 4-Брометилбензен, його оксигеновмісні похідні та продукти їх перетворення ідентифікували методами ГРХ, ІЧ-спектроскопії. Кількісний складу реакційної маси визначали за допомогою ГРХ. Концентрацію пероксидних сполук та окисненої форми металу в реакційній масі визначали йодометричним методом.

Вперше на прикладі реакції озону з 4-брометилбенzenом в ацетатній кислоті було встановлено, що введення в ароматичне кільце етилбензену дезактивує замінника (-Br) хоча і підвищує селективність окиснення субстрату за бічним ланцюгом, але озонолітична деструкції бензенового кільця залишається переважаючим напрямком реакції.

Вивчено кінетику окиснення 4-брометилбензену озоном у рідкій фазі. Показано, що реакція перебігає переважно за ароматичним кільцем субстрату з утворенням аліфатичних пероксидів (50%) і за етильною групою з утворенням на ранніх стадіях 1-(4-бромфеніл)етанолу, а при вичерпному окисненні до 40 % 4-бромацетофенону та 8% 1-(4-бромфеніл) етанолацетату.

Знайдено, що озонування 1-(4-бромфеніл)етанолу протікає лише за бічним ланцюгом з утворенням відповідного ацетофенону. Інша кінетична картина спостерігається при окисненні 4-бромацетофенону: озон атакує за бензеновим кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів, у розчині фіксуються також слідові кількості 4-бромбензойної кислоти.

Встановлено, що в процесі окиснення 4-брометилбензену озоном в присутності каталітичних домішок СПМ, зокрема манган(II) ацетату, значно підвищується селективність реакції за етильною групою з утворенням 4-бромацетофенону, вихід його досягає 95,6%, що на 20% вище, ніж у випадку

каталітичного озонування етилбензену. Також серед продуктів реакції ідентифіковано 4,2 % 1-(4-бромфеніл)етанолацетату.

Вивчено основні стадії каталітичного циклу. З'ясовано роль кожного компонента окиснювальної системи. Встановлено, що каталітичне окиснення 4-брометилбензену здійснюється озоном, його роль пов'язана з генерацією активної форми каталізатора, яка ініціює селективне окиснення 4-брометилбензену за бічним ланцюгом, а молекулярний кисень приймає участь лише на стадії продовження ланцюгу за рахунок взаємодії з активними радикалами.

Запропонована хімічна схема реакцій каталітичного окиснення 4-брометилбензену та його похідних, яка пояснює одержані експериментальні дані та поглиблює теоретичні уявлення щодо реакції озону з похідними етилбензену у рідкій фазі і дозволяє обґрунтовано підходити до вибору каталізатора і умов окиснення для селективного утворення відповідного ацетофенону.

Показано, що озонолітичний синтез 4-бромацетофенону, порівняно з існуючими технологіями його одержання, має суттєві переваги, зокрема знижений температурний режим (288-293 K), відсутність токсичних стічних вод та спрощене апаратурне оформлення процесу.

На основі одержаних експериментальних даних розроблено основи технології синтезу 4-бромацетофенону низькотемпературним окисненням 4-брометилбензену озоном у розчині льодяної ацетатної кислоти. Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес в Інституті хімічних технологій СНУ ім. В. Даля (м. Рубіжне).

Досягнуті результати можуть бути підставою для подальшого поширення практичного використання озону в реакціях окиснення алкілбензенів у рідкій фазі з метою створення нових сучасних методів синтезу важливих для хімічної та фармацевтичної промисловості оксигенвісних ароматичних продуктів.

*Ключові слова:* 4-брометилбензен, 4-бромацетофенон, 1-(4-бромфеніл)-етанол, озоноліз, озонування, окиснення, пероксид, ацетатна кислота, каталізатор, кінетика.

## **ABSTRACT**

Skorokhod K.S. Reactions of 4-bromomethyl benzene and its oxygen-containing derivatives with ozone in acetic acid solution. - Qualifying scientific work as a manuscript.

Thesis for a Doctor's Degree in Philosophy, speciality 102 "Chemistry". - Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, 2021.

The work is devoted to the urgent task - the study of the kinetic features of the reactions of liquid-phase oxidation of 4-bromoethyl benzene and its oxygen-containing derivatives by ozone in glacial acetic acid and the development of a new method for the synthesis of 4-bromoacetophenone. the acetic acid in the presence of catalysts based on salts of transition metals (STM).

Literature sources and patent information on reactions and methods of arene oxidation in several alkylbenzenes by different oxidants have been analyzed, modern ideas on the kinetics and mechanism of reactions of liquid-phase oxidation of ethylbenzene derivatives have been considered and the main preparative methods of 4-bromoacetophenone synthesis have been given. It has been shown that the processes of ozone oxidation in the toluene row have been studied considerably, and the reteaches on the study of ozonation reactions of ethylbenzene derivatives have only just begun to appear and do not have a certain systematicity. The considered methods of 4-bromoacetophenone synthesis are characterized by elevated temperatures, toxic wastewater formation and low yields. Therefore, environmentally friendly ozone technologies, which occur at low temperatures and high selectivity for target products are more promising.

Based on the literature review the basic directions of the research are offered, the purpose and the tasks of the work are formulated.

The studies of the ozonation reaction of 4-bromoethyl benzene and its oxygen-containing derivatives were performed in glass reactors such as "catalytic duck" and "column" with a perforated bottom for dispersing ozone-containing gas under conditions that allow working in the kinetic region. During the experiments, the quantitative amount of ozone in the gas at the inlet and outlet of the reactor was recorded by spectrophotometric method. 4-bromomethyl benzene, its oxygen-containing derivatives and products of their conversion were identified by GRCh, IR spectroscopy. The quantitative composition of the reaction mass was determined by GRCh. The concentration of peroxide compounds and the oxidized form of the metal in the reaction mass was determined by the iodometric method.

For the first time on the example of the reaction of ozone with 4-bromoethyl benzene in acetic acid, it was found that the introduction into the aromatic ring of ethylbenzene deactivating substituent (-Br) although increases the selectivity of oxidation of the substrate by the side chain, but ozonolytic destruction of the benzene ring remains.

The kinetics of oxidation of 4-bromoethyl benzene by ozone in the liquid phase has been studied. It is shown that the reaction proceeds mainly behind the aromatic ring of the substrate with the formation of aliphatic peroxides (50%) and behind the ethyl group with the formation of 1- (4-bromophenyl) ethanol during the early stages, and when exhaustive oxidizing up to 40% of 4-bromoacetophenone and 8% of 1 - (4-bromophenyl) ethanoacetate have been produced.

It was found that the ozonation of 1- (4-bromophenyl) ethanol proceeds only along the side chain with the formation of the corresponding acetophenone. Another kinetic picture is observed while oxidizing 4-bromoacetophenone: ozone attacks the benzene ring with the formation of aliphatic peroxides, trace amounts of 4-bromobenzoic acid are also noticed in the solution.

It was found that in the process of oxidation of 4-bromoethyl benzene by ozone in the presence of catalytic impurities SPM, in particular manganese (II) acetate, the selectivity of the reaction on the ethyl group with the formation of 4-

bromoacetophenone is increased significantly, its yield reaches 95.6%, which is 20% higher, than in the case of catalytic ozonation of ethylbenzene. 4.2% of 1-(4-bromophenyl) ethanoacetate was also identified among the reaction products.

The main stages of the catalytic cycle have been studied. The role of each component of the oxidation system has been clarified. It has been established that the catalytic oxidation of 4-bromoethyl benzene is carried out by ozone, its role is related to the generation of the active form of the catalyst, which initiates the selective oxidation of 4-bromoethyl benzene along the side chain, and molecular oxygen participates only in the chain.

A chemical scheme of catalytic oxidation reactions of 4-bromoethyl benzene and its derivatives is proposed, which explains the obtained experimental data and deepens theoretical ideas about the reaction of ozone with ethylbenzene derivatives in the liquid phase and allows a reasonable approach to the choice of catalyst and oxidation conditions for the selective formation of the corresponding acetophenone.

It is shown that the ozonolytic synthesis of 4-bromoacetophenone, in comparison with the existing technologies of its production, has significant advantages, in particular reduced temperature (288-293 K), the absence of toxic wastewater and simplified process design.

Based on the obtained experimental data, the basics of the technology of synthesis of 4-bromoacetophenone by low-temperature oxidation of 4-bromoethyl benzene by ozone in a solution of glacial acetic acid have been developed. The results of the thesis have been introduced into the educational process of the Institute of Chemical Technologies of Volodymyr Dahl East Ukrainian National University (Rubizhne).

The achieved results can be the basis for the further practical use of ozone in oxidation reactions of alkylbenzenes in the liquid phase to create new modern methods of synthesis of oxygen-containing aromatic products important for the chemical and pharmaceutical industry.

Keywords: 4-bromoethyl benzene, 4-bromoacetophenone, 1- (4-bromophenyl) -ethanol, ozonolysis, ozonation, oxidation, peroxide, acetic acid, catalyst, kinetics.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ НА ТЕМУ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Galstyan A. Oxidation of 4-brommetylbenzene by ozone acetic acid / A. Galstyan, E. Skorochood, G. Galstyan // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – V. 95, №5. – P. 44-50. (Міжнародна індексація Scopus). *(Дисертанткою виконано частину експериментального дослідження, узагальнено отримані результати, підготовлено статтю до друку).*

2. Галстян А.Г. Дослідження кінетики реакцій каталітичного циклу в процесі окиснення етилбензену озоном / А.Г. Галстян, К. С. Скороход, Т.М. Галстян // Питання хімії та хімічної технології. – 2020. - №4. – С. 38-42. (Міжнародна індексація Scopus). *(Дисертанткою виконано синтетичну експериментальну частину, підготовлено статтю до друку).*

3. Скороход К. С. Кінетика каталітичного окиснення 4-брометилбензену озоном в оцтовій кислоті / К. С. Скороход, А.Г. Галстян // Каталіз та нафтохімія. – 2020. – №30. – С. 83-89. *(Дисертанткою виконано частину експериментального дослідження, узагальнено отримані результати, підготовлено статтю до друку).*

4. Скороход К.С. Окиснення 4-брометилбензену озоном у рідкій фазі / К.С. Скороход, А.Г. Галстян // Матеріали І Всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». – Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2018. – С. 66-67. *(Дисертанткою виконано експериментальне дослідження, підготовано тези до друку).*

5. Кулешова Т. С. Окиснення етилбензену та його заміщених озоном в ацетатній кислоті / Т. С. Кулешова, А.Г. Галстян, К.С. Скороход // Матеріали ІІІ Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». – Житомир: Видавництво ЖДУ імені Івана Франка, 2019. – С. 360. *(Дисертанткою виконано експериментальне дослідження щодо окиснення 4-брометилбензену).*



6. Кулешова Т. С. Каталітичне окиснення етилбензену та його заміщених озonom у рідкій фазі / Т. С. Кулешова, А.Г. Галстян, К.С. Скороход // Матеріали XI Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2019». – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2019. – С. 86. *(Дисертанткою виконано експериментальне дослідження щодо окиснення 4-брометилбензену).*

7. Скороход К.С. Вплив температури на реакцію 4-брометилбензену з озonom в оцтовій кислоті / К.С. Скороход, А.Г. Галстян // Матеріали V Всеукраїнської наукової-технічної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів». – Рубіжне: ІХТ СХУ ім. В. Даля, 2019. – С. 34. *(Дисертанткою виконано експериментальне дослідження, підготовано тези до друку).*

8. Кулешова Т. С. Рідиннофазне окиснення  $\alpha$ -фенілетанолу озonom до ацетофенону / Т. С. Кулешова, А.Г. Галстян, К.С. Скороход // Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Хімія, біо- та нанотехнології у харчовій та косметичній промисловості». - Харків: НТУ «ХП», 2019. – С. 62-64. *(Дисертанткою виконано експериментальне дослідження щодо окиснення  $\alpha$ -фенілетанолу).*

9. Скороход К.С. Каталітичне окиснення 4-брометилбензену озonom в льодяній ацетатній кислоті / К.С. Скороход, А.Г. Галстян // Матеріали VI Всеукраїнської наукової-технічної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів». – Рубіжне: ІХТ СХУ ім. В. Даля, 2020. – С. 49-50. *(Дисертанткою виконано експериментальне дослідження, підготовано тези до друку).*