

Міністерство освіти і науки України  
Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля  
Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)

*Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису*

**Скороход Катерина Сергіївна**

**УДК 547.572.1 : 542.943-92**

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**РЕАКЦІЇ 4-БРОМЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ОКСИГЕНВМІСНИХ**  
**ПОХІДНИХ З ОЗОНОМ У РОЗЧИНІ АЦЕТАТНОЇ КИСЛОТИ**

102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і тексти інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 К. С. Скороход

Науковий керівник – **Галстян Андрій Генрійович**, доктор хімічних наук,  
професор

*Ідентичність всіх примірників дисертації*

**ЗАСВІДЧУЮ**

Голова спеціалізованої  
вченої ради



**/С. Кондратов/**

Сєвєродонецьк – 2021

## АНОТАЦІЯ

Скороход 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 в оцтовокислому середовищі за наявності сполук 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 оксигенвмісних похідних проводили в скляних реакторах типу «каталітична

качка» та «колонка» з перфорованим дном для дифузії озону у кінетичних умовах. Під час дослідів кількісний вміст озону у газі визначали за допомогою спектрофотометру «СФ-46 ЛОМО». 4-Брометилбензен, його оксигеновмісні похідні та продукти їх перетворення ідентифікували методами ГРХ, ІЧ-спектроскопії. Кількісний складу реакційної маси визначали методом газорідинної хроматографії.

Вперше на прикладі реакції озону з 4-брометилбенzenом в ацетатній кислоті було встановлено, що введення в ароматичне кільце етилбензену дезактивууючого замісника (-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 протікає в основному за бензеновим кільцем з утворенням озонідів (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 оксигенвмісних 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-bromoethylbenzene and its oxygenated derivatives derivatives with ozone in acetic acid solution. - Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for Ph. D. in Specialty 102 "Chemistry" - Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, 2021.

The work is devoted to the urgent task - to study the kinetic features of the reaction of liquid-phase oxidation of 4-bromoethylbenzene by ozone in glacial acetic acid and to develop a new method for the synthesis of 4-bromoacetophenone, which is characterized by high yield and selectivity, mild conditions for the process of ozonation of 4-bromoethylbenzene in a solution of glacial acetic acid in the presence of catalysts based on salts of transition metals.

Literary sources and patent information are analyzed, the oxidation of arenes in a number of toluene and ethylbenzene by different oxidizers, modern concepts of the kinetics and mechanism of reactions of liquid-phase oxidation of ethylbenzene derivatives are presented, and the main preparative methods for the synthesis of 4-bromine are synthesized. It has been shown that the processes of ozone oxidation have been studied in some detail in a number of toluene, and the ozonation derivatives of ethylbenzene have only just begun to appear in the literature and have some systematic character. The considered methods of synthesis of 4-bromoacetophenone are characterized by high temperatures, formation of toxic wastewater and low yields. Therefore, more promising are environmentally friendly ozone technologies that occur at low temperatures and high selectivity for the target products.

On the basis of the conducted literature review the main directions of research are suggested, the purpose and tasks of the work are formulated.

Investigation of the ozonation reaction of 4-bromoethylbenzene and its oxygen-containing derivatives was carried out in glass reactors of the type "catalytic duck" and "column" with a perforated bottom for dispersion of ozone-

containing gas under conditions that allowed to work in the kinetic region. During the experiments, the quantitative content of ozone in the gas at the inlet and outlet of the reactor was recorded by spectrophotometric method. 4-Bromomethylbenzene, its oxygen-containing derivatives and their transformation products were identified by GCM, IR spectroscopy. The quantitative composition of the reaction mass was determined using GC. The concentration of peroxide compounds and the oxidized metal form in the reaction mass was determined by the iodometric method.

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

The kinetics of 4-bromoethylbenzene oxidation in the liquid phase were studied. It is shown that the reaction occurs mainly in the aromatic ring of the substrate to form aliphatic peroxides (50%) and in the ethyl group with the formation in the early stages of 1- (4-bromophenyl) ethanol, and with exhaustive oxidation to 40% of 4-bromoacetophenone and 8% of 1-bromoacetophenone - (4-bromophenyl) ethanol acetate.

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

It is established that in the process of oxidation of 4-bromoethylbenzene with ozone in the presence of catalytic impurities of SPM, in particular manganese (II) acetate, the selectivity of the reaction for the ethyl group with the formation of 4-bromoacetophenone is significantly increased, its output reaches 95.6%, which is 20% higher, than in the case of catalytic ozonation of ethylbenzene. Also 4.5% of 1- (4-bromophenyl) ethanol acetate was identified among the reaction products.

The basic stages of the catalytic cycle are studied. The role of each component of the oxidation system is clarified. Catalytic oxidation of 4-bromoethylbenzene is found to be carried out by ozone, its role is related to the generation of the active catalyst, which initiates the selective oxidation of 4-bromoethylbenzene by the side chain, and molecular oxygen is involved only at the stage of chain interaction due to the interaction of the chain.

A scheme for the catalytic oxidation of 4-bromoethylbenzene and its derivatives is proposed, which explains the experimental data obtained and deepens the theoretical understanding of the reaction of ozone with ethylbenzene derivatives in the liquid phase and allows a reasonable approach to the choice of catalyst and oxidation conditions.

Ozonolytic synthesis of 4-bromoacetophenone has been shown to have significant advantages, including reduced temperature (288-293 K), absence of toxic sewage and simplified equipment for the process, in comparison with existing technologies for its production.

Based on the obtained experimental data, the basics of the technology of synthesis of 4-bromoacetophenone by low-temperature oxidation of 4-bromoethylbenzene with ozone in a solution of glacial acetic acid were developed. The research of the developed synthesis on the enlarged laboratory unit was carried out, the engineering calculations were performed, on the basis of which a basic technological scheme of 4-bromoacetophenone production was created. The results of the dissertation were introduced into the educational process at the Institute of Chemical Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine. V. Dal (town of Rubizhne).

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

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

**СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ  
ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ**

**Публікації у наукових виданнях, які включено до міжнародних  
наукометричних баз даних:**

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).
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).
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.

**Матеріали та тези доповідей на міжнародних і всеукраїнських  
наукових конференцій:**

4. Скороход К.С. Окиснення 4-брометилбензену озоном у рідкій фазі / К.С. Скороход, А.Г. Галстян // Матеріали I Всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». – Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2018. – С. 66-67.
5. Кулешова Т. С. Окиснення етилбензену та його заміщених озоном в ацетатній кислоті / Т. С. Кулешова, А.Г. Галстян, К.С. Скороход // Матеріали III Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». – Житомир: Видавництво ЖДУ імені Івана Франка, 2019. – С. 360.
6. Кулешова Т. С. Каталітичне окиснення етилбензену та його заміщених озоном 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.

7. Скороход К.С. Вплив температури на реакцію 4-брометилбензену з озоном 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.

8. Кулешова Т. С. Рідиннофазне окиснення  $\alpha$ -фенілетанолу озоном 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.

9. Скороход К.С. Каталітичне окиснення 4-брометилбензену озоном 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.

*Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах тощо:*

Матеріали дисертації доповідались на: I Всеукраїнській науковій конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (Дніпро, 2018); III Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2019); XI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2019» (Харків, 2019); V, VI Всеукраїнській науково-технічній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів» (Рубіжне, 2019, 2020); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Хімія, біо- та нанотехнології у харчовій і косметичній промисловості» (Харків, 2019).

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>		13
<b>РОЗДІЛ 1</b>	<b>ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b>	20
1.1	Каталітичне окиснення алкілбензенів озonom у рідкій фазі	20
1.2	Каталітичне окиснення етилбензену та його заміщених у кільці молекулярним киснем	30
1.3	Прикладні методи синтезу 4-бромацетофенону	42
1.4	Висновки до розділу	44
<b>РОЗДІЛ 2</b>	<b>ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ</b>	46
2.1	Опис лабораторної установки	46
2.2	Реактори для окиснення	47
2.3	Прилад для контролю вмісту озону в газовій фазі	48
2.4	Характеристика реагентів	49
2.5	Методики аналізів	50
2.5.1	Йодометричний аналіз концентрації озону в газовій фазі	50
2.5.2	Спектрофотометричний метод визначення концентрації озону в газовій фазі	50
2.5.3	Аналіз пероксидних сполук	51
2.5.4	Аналіз продуктів окиснення 4-брометилбензену	52
2.5.5	Аналіз $\text{Co}^{3+}$ і $\text{Mn}^{4+}$	54
2.5.6	Аналіз $\text{CO}_2$ в газах на виході з реактору	55
2.6	Методики проведення дослідів	56
2.6.1	Окиснення 4-брометилбензену	56
2.6.2	Визначення констант швидкостей реакції озону з досліджуваними сполуками	57
2.7	Статистична обробка отриманих даних	60
<b>РОЗДІЛ 3</b>	<b>ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙ 4-БРОМЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ПРОДУКТІВ ЙОГО ОКИСНЕННЯ З ОЗОНОМ В АЦЕТАТНІЙ КИСЛОТІ</b>	61
3.1	Окиснення 4-брометилбензену озонокисневою сумішшю	61

		11
3.1.1	Продукти реакції і вірогідні схеми перетворень перетворень	61
3.1.2	Вплив концентрації реагентів та температури на швидкість і селективність окиснення 4-брометилбензену	68
3.2	Кінетика утворення 1-(4-бромфеніл)етанолацетата	72
3.3	Окиснення 4-бромацетофенону озонокисневою сумішшю	73
3.3.1	Продукти окиснення 4-бромацетофенону	73
3.3.2	Вплив концентрації реагентів та температури на швидкість і селективність окиснення 4-бромацетофенону	75
3.3.3	Вірогідні схеми перетворень 4-бромацетофенону	78
3.4	Кінетика реакції окиснення 4-брометилбензену та 4-бромацетофенону озonom	82
3.5	Механізм витрати озону в реакціях з 4-брометилбенzenом та 4-бромацетофеноном	88
3.6	Висновки до розділу	93
<b>РОЗДІЛ 4 ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З 4-БРОМЕТИЛБЕНЗЕНОМ ТА ЙОГО ОКСИГЕНВМІСНИМИ ПОХІДНИМИ В ПРИСУТНОСТІ СПМ</b>		95
4.1	Підбір каталізатора окиснення	95
4.2	Сучасні уявлення щодо реакції озону з манган(II) ацетатом	97
4.3	Реакції 4-брометилбензену та його кетону з манган(IV) ацетатом	98
4.4	Окиснення 4-брометилбензену та його кетону озонокисневою сумішшю в присутності манган(II) ацетату	102
4.4.1	Каталітичне окиснення 4-брометилбензену	102
4.4.2	Каталітичне окиснення 4-бромацетофенону	114
4.5	Механізм реакції окиснення 4-брометилбензену озонокисневою сумішшю в присутності манган(II) ацетату	117
4.6	Висновки до розділу	120

<b>РОЗДІЛ 5</b>	<b>ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ СИНТЕЗУ 4-БРОМ-</b>	<b>122</b>
	<b>АЦЕТОФЕНОНУ</b>	
5.1	Препаративні методи синтезу 4-бромацетофенону	122
5.2	Вибір конструкції реактора та конструкційного матеріалу для устаткування стадії озонування 4-брометилбензену	123
5.3	Принципова технологічна схема одержання 4-бромацетофенону	125
5.4	Техніко-економічний аналіз методу синтезу 4-бромацетофенону	128
5.5	Вплив факторів на вихід цільового продукту	129
	<b>ВИСНОВКИ</b>	<b>132</b>
	<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	<b>134</b>
	<b>ДОДАТКИ</b>	<b>151</b>

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Реакції окиснення алкілбензенів у рідкій фазі широко використовуються у виробництві лікарських засобів, органічних барвників, полімерних матеріалів, духмяних речовин і т. ін. Тривалий час як окисники використовувалися, переважно, нітратна кислота, перманганат калію та біхромати лужних металів, що призводило до утворення великої кількості високотоксичних, трудноутилізуємих газоподібних, рідких та твердих відходів. В останні роки ця проблема успішно вирішується застосуванням як окисника дешевого безбаластного та екологічно чистого кисню повітря. Втім, його використання, як правило, потребує високих температур і надлишкового тиску, що значною мірою ускладнює технологію та апаратурне оформлення процесів.

Дослідженнями останніх років показано, що альтернативою існуючим окиснювальним технологіям можуть бути процеси з застосуванням алотропної модифікації кисню - озону [1-4]. За своєю природою він має більш високий окиснювально-відновний потенціал, ніж молекулярний кисень (відповідно 2,04 та 1,86 мВт), що дозволяє створювати екологічно чисті низькотемпературні технології.

В результаті досліджень озонолітичних реакцій в ряду толуену було розроблено низку низько температурних процесів одержання бензилових спиртів, бензальдегідів та бензойних кислот [3]. Подібні дослідження розпочаті і в ряду етилбензену [5,6]. Наприклад, науковим колективом кафедри хімічних та фармацевтичних технологій Східноукраїнського національного університету ім В. Даля досліджена реакція озону з етилбенzenом у рідкій фазі та запропонована низькотемпературна технологія озонування етилбензену з утворенням ацетофенону.

В даній дисертаційній роботі продовжено дослідження в ряду етилбензену на прикладі реакції озону з 4-брометилбенzenом та його оксигенвмісними похідними, яке спрямоване на розширення сучасних уявлень

щодо озонолітичних перетворень аренів в ряду етилбензену та подальшу розробку маловідходних низькотемпературних окиснювальних технологій. Для вирішення цих задач визначальне значення відіграє виявлення загальних закономірностей реакції озонування, вивчення реакційної здатності 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних в реакціях з озоном, впливу концентрації реагентів та температури на кінетику та механізм процесу.

Представлена робота має важливе практичне значення, оскільки 4-бромацетофенон - продукт неповного окиснення 4-брометилбензену, є важливою сировиною для виробництва лікарських протигрибкових препаратів [7], використовується як напівпродукт у синтезі важливих хімічних речовин [8] та в аналітичній хімії для ідентифікації кислот [9].

У промисловості 4-бромацетофенон одержують ацилюванням 4-бромбензену у розчині сульфуркарбону або бромованням ацетофенону за наявності алюміній(III) хлориду при температурі 358 К, вихід цільового продукту 70-75% [8,10]. Також відомий спосіб одержання 4-бромацетофенону шляхом взаємодії бромбензену з 4-метилацетанілідом в присутності купрум броміду при температурі 358 К, вихід при цьому складає 74% [11]. Проте, аналіз цих методів показує, що вони не мають майбутнього за причин проходження синтезів при підвищених температурах, утворення сульфур- і хлоровмісних стічних вод та низьких виходів цільового продукту. Тому дослідження реакції 4-брометилбензену з озоном та розробка маловідходного, низькотемпературного синтезу 4-бромацетофенону озонуванням 4-брометилбензену в ацетатній кислоті є важливою актуальною задачею.

#### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертацію зроблено в Інституті хімічних технологій (м. Рубіжне) згідно плану науково-дослідних робіт Східноукраїнського національного університету імені В. Даля за держбюджетною тематикою «Розробка каталітичних систем, енерго- та ресурсозберігаючих технологій органічного

синтезу, нафтопереробки та спалювання пальних газів.» (ДН-08-17 номер держреєстрації – 0117U000563).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є дослідження кінетичних закономірностей реакції рідиннофазного окиснення 4-брометилбензену озonom в льодяній ацетатній кислоті та розробка нового методу синтезу 4-бромацетофенону з використанням озону.

Поставлена мета була досягнута шляхом вирішення таких завдань:

- вивчення кінетики реакцій озону з 4-брометилбенzenом та його оксигенвмісних похідних у середовищі ацетатної кислоти;
- дослідження кінетичних закономірностей та хімізму процесу окиснення 4-брометилбензену та його похідних озonom в присутності каталізаторів - СПМ;
- вивчення впливу концентрації реагентів, природи каталізатора, температури на кінетичні закономірності реакції озону з 4-брометилбенzenом та вихід продуктів його окиснення;
- розробка нового рідиннофазного методу одержання 4-бромацетофенону окисненням 4-брометилбензену озоновмісним газом.

*Об'єкт дослідження* – реакції окиснення етилбензенів озоновмісними газами у середовищі ацетатної кислоти.

*Предмет дослідження* – кінетика рідиннофазної реакції озону з 4-брометилбенzenом.

*Методи дослідження.* При виконанні експериментальних досліджень були використанні сучасні кінетичні і некінетичні методи аналізів. Вивчення реакції озонування 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних проводили в реакторі типу “каталітична качка” та у колонці з пористою перегородкою типу «Шотт» для диспергування газу. Концентрацію озону на вході і виході з реактора при виконанні експерименту контролювали за допомогою спектрофотометричного методу. Вихідний субстрат та продукти його перетворення ідентифікували методом ІЧ-спектроскопії, ГРХ. Дослідження концентрації компонентів реакційної проводили методом ГРХ.

Концентрації валентних форм металів та перекисних сполук в реакційній масі визначали йодометричним титруванням.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Досліджено реакцію окиснення 4-брометилбензену та його похідних озonom у рідкій фазі та розроблено новий метод синтезу 4-бромацетофенону.

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

Вивчено кінетику реакції окиснення 4-брометилбензену озonom у рідкій фазі. Показано, що реакція протікає в основному за бенzenовим кільцем з утворенням озонідів – аліфатичних продуктів пероксидного характеру (50%) і за бічним ланцюгом 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 бенzenовим кільцем – продуктом його руйнування є аліфатичні пероксиди, у розчині фіксуються також слідові кількості 4-бромбензойної кислоти.

Встановлено, що в процесі окиснення 4-брометилбензену озonom 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)етанолацетат.

Вивчено основні стадії каталітичного циклу. З'ясовано роль кожного компонента окиснювальної системи. Встановлено, що каталітичне окиснення 4-брометилбензену здійснюється озonom, 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 схема 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.

**Практична значення одержаних результатів.** Вперше показана можливість проведення селективного окиснення 4-брометилбензену озоном з утворенням 4-бромацетофенону. Створено каталітичний синтез 4-бромацетофенону озонуванням 4-брометилбензену при температурах 288-293 К у розчині льодяної ацетатної кислоти за наявності каталізатора.

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

Одержані експериментальні дані дозволили розробити новий метод синтезу 4-бромацетофенону шляхом окиснення 4-брометилбензену озоном у розчині льодяної ацетатної кислоти, який відрізняється низькими температурами та екологічною чистотою. Здійснено випробування розробленого методу на збільшеній лабораторній схемі, виконано матеріальні та технологічні розрахунки, що дозволило створити принципову технологічну схему виробництва 4-бромацетофенону. Результати роботи впроваджено у навчальний процес в Східноукраїнському національному університеті при викладанні дисциплін «Озон та його реакції з органічними сполуками» і «Промислова технологія синтетичних субстанцій».

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 промисловості оксигенвмісних ароматичних продуктів.

**Особистий внесок автора** є визначальним на всіх етапах виконання експериментальних досліджень і полягає у формуванні обґрунтовності мети та завдань дисертаційної роботи, що виноситься на захист. Автором проаналізовано наукову літературу щодо реакцій окиснення етилбензену та його похідних озonom і молекулярним киснем та технології одержання 4-бромацетофенону для використання її при створенні огляду літератури, в дослідках та при обговоренні одержаних результатів. Самостійно виконано експериментальні дослідження з вивчення кінетичних закономірностей реакції озону з 4-брометилбенzenом, створено аналітичні методики та новий метод одержання 4-бромацетофенону. Формулювання основних наукових положень, висновків та обговорення отриманих результатів здійснено за участю наукового керівника. Одержані експериментальні дані є основною складовою наукових праць, що опубліковано здобувачем разом з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертації апробовані на: I Всеукраїнській науковій конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (Дніпро, 2018); III Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2019); XI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2019» (Харків, 2019); V, VI Всеукраїнській науково-технічній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів» (Рубіжне, 2019, 2020); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Хімія, біо- та нанотехнології у харчовій і косметичній промисловості» (Харків, 2019).

**Публікації.** Основні матеріали дисертації викладено у 9 наукових публікаціях з них: 3 статті у наукових фахових виданнях України [126, 146, 147] (2 – у виданнях, включених до міжнародної наукометричної бази

«Scopus»), 6 – у матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій [52,127,128,132,152,153].

**Структура і об'єм роботи.** Дисертація складається з вступу, основної частини (п'яти розділів), висновків, списку використаних джерел (153 найменування) та 3 додатків. Матеріали основної частини викладені на 150 сторінках, містять 44 рисунки і 20 таблиць. Загальний обсяг дисертації - 156 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1 Каталітичне окиснення алкілбензенів озоном у рідкій фазі

Реакції рідиннофазного окиснення є надзвичайно важливими в технології органічного синтезу. З їх застосуванням у промисловості одержують велику кількість різноманітних речовин, які використовують як сировину у подальших процесах органічного синтезу чи як товарні продукти. Широке застосування реакцій рідиннофазного окиснення в хімічній технології частково пояснюється досить глибокими знаннями їх перебігу, відносною легкістю керування, часто більш скороченим технологічним циклом їх реалізації і, що є дуже важливим, можливістю застосування в окиснювальних процесах дешевого та екологічно чистого окисника – кисню повітря.

Проте, більшість процесів рідиннофазного окиснення вуглеводнів киснем повітря характеризується відносно невисокою селективністю за цільовими продуктами, низькою конверсією вихідної сировини та наявністю значного індукційного періоду за причини повільної швидкості утворення вільних радикалів [12].

На практиці для прискорення реакції окиснення створюють умови, в яких значною мірою підвищується початкова швидкість утворення вільних радикалів, що, як відомо, досягається присутністю в реакційній масі домішок речовин, здатних утворювати активні частки, зростом температури реакції та наявністю СПМ (в першу чергу кобальту, хрому, мангану чи їх суміші) [12]. Каталітична дія гомогенних каталізаторів на процес окиснення алкілбензенів пов'язана з прискоренням або гальмуванням окремих стадій та з появою нових шляхів витрати субстратів. СПМ беруть участь у всіх елементарних стадіях процесу – зародженні, продовженні, виродженому розгалуженні та обриві ланцюгів [12-14, 112].

Однак, і за умов каталізу реакції окиснення, зокрема алкілбензенів молекулярним киснем, перебігають при високих температурах (393-523 К) і надлишковому тиску [14-28].

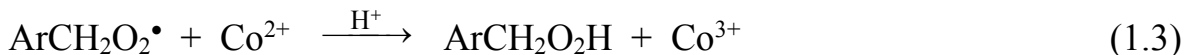
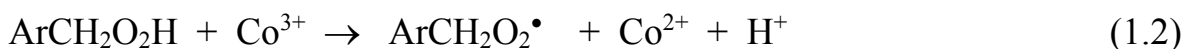
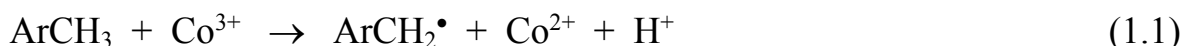
З цього приводу заслуговують на увагу дослідження останніх років [3,29-42], якими показано, що ефективним конкурентом кисню можуть бути процеси каталітичного окиснення озоном. Як і молекулярний кисень, озон є екологічно чистим окисником, але має більш високий окиснювальний потенціал (-2,076В) [40,44] і тому в певних умовах може окиснювати алкіларени при атмосферному тиску і низьких температурах (до 373 К). Дослідження у цьому напрямку на сьогодні ведуться переважно в ряду толуену та його оксигенвмісних похідних [29-43] і лише декілька робіт відносяться безпосередньо до вивчення каталізу реакції озонування етилбензену [52-54]. Заміщені етилбензену, за нашими даними, як об'єкти дослідження до цієї реакції не залучалися.

### **1.1.1 Каталіз окиснення толуену та його заміщених**

В роботах [41,42] по каталітичному окисненню толуену озоном в ацетатній кислоті було показано, що при 363 К і атмосферному тиску селективність окиснення з утворенням оксигенвмісних ароматичних продуктів збільшується в присутності СПМ. За умов каталізу кобальт(II) ацетатом основними продуктами є бензойна кислота (48,9%), пероксидні продукти деструктивного окиснення ароматичного кільця і в незначних кількостях бензальдегід. Селективність окиснення толуену за метильною групою в першому наближенні залежить від природи каталізатора, є максимальною у випадку кобальт(II) ацетату і знижується в ряду:  $\text{Co}(\text{OAc})_2 - 48,9\% > \text{Mn}(\text{OAc})_2 - 31,8\% > \text{Pd}(\text{OAc})_4 - 22,4\% > \text{Cr}(\text{OAc})_3 - 18,6\%$ .

В присутності СПМ суттєву роль відіграє двостадійне окиснення озоном: озон переважно реагує з відновленою формою металу, а окиснена форма металу відновлюється за реакціями (1.1) і (1.2) з утворенням активних

частинок. Далі процес розвивається за ланцюговим іонно-радикальним механізмом за реакціями (1.3-1.5).



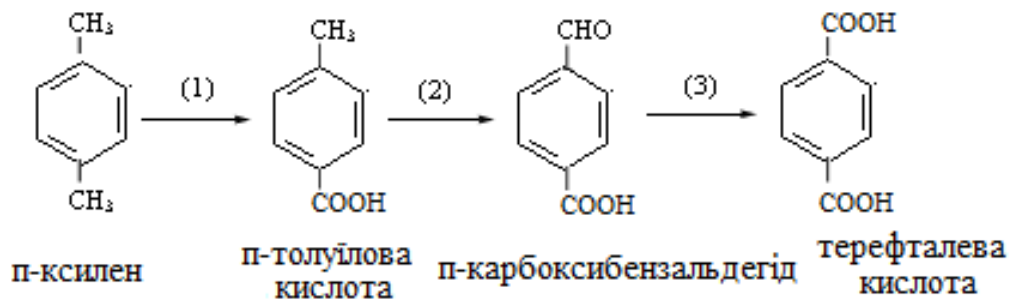
Введення в систему калій броміду в присутності кобальт(II) ацетату веде не тільки до збільшення швидкості окиснення, але і підвищує селективність окиснення за метильною групою до 72,0 % в умовах окиснення озоноповітряної сумішшю і до 91,0% при окисненні озонокисневою сумішшю. Серед продуктів реакції ідентифіковано бензойна кислота і бензальдегід, які накопичуються послідовно. Одночасно в продуктах реакції виявлені бензілбромід і «сліди» бензилового спирту, а у відходячих газах молекулярний бром.

Процес каталітичного окиснення п-ксилену озоном в ацетатній кислоті до терефталевої кислоти вивчали при 343–383К і атмосферному тиску в роботі [1]. В якості каталізатора використовували кобальт(II) ацетат. Було досліджено вплив каталізатора, температури, концентрації озону, часу реакції та наявності броміду на конверсію п-ксилену та селективність за продуктами реакції. Результати показали, що субстрат окиснюється з 76%-вою конверсією та 84%-вою селективністю за терефталевою кислотою (сх.1.6) при температурі 363 К, коли мольне співвідношення субстрат : каталізатор складає 10 : 1.

При добавці до системи калій броміду конверсія за п-ксиленом і за терефталевою кислотою досягали відповідно 96% і 84%, коли мольне співвідношення п-ксилену до КВг становило 1,84: 1. Тобто, при одночасному використанні кобальт(II) ацетату, озону і калій бромід, відмічався очевидний синергетичний ефект на реакцію окиснення п-ксилену. Підвищення

температури поступово ослабляло ефект, внаслідок підвищення швидкості розкладу озону.

Схема 1.6



Авторами запропоновано схему перетворень та наведені кінетичні константи броду з озоном (схема 1.7). Дослідження показали, що чим нижче рН середовища, тим менше утворюється  $\text{BrO}^-$ . В цьому експерименті ацетатна кислота використовується як розчинник, тому значення рН було низьким і дія іонів броду на озон в основному призводила до утворення  $\text{HBrO}_4$ . Схема механізму каталіза Co-Br представлена на схемі 1.8.

Схема 1.7

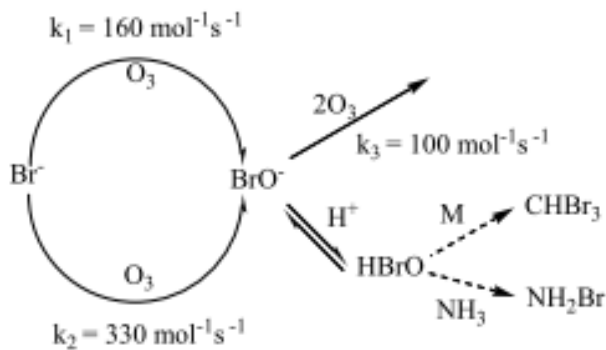
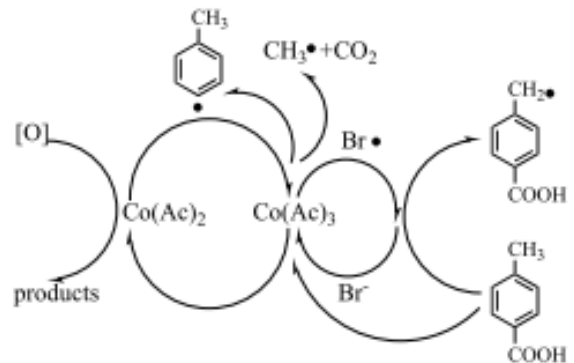


Схема 1.8



Реакція озону з м- і п-ксиленами була вивчена в роботі [3]. Окиснення вели в середовищі ацетатної кислоти при температурі до 373 К в скляному термостатованому реакторі, оснащеному барботером для подачі озонкисневої суміші і швидкохідної мішалкою.

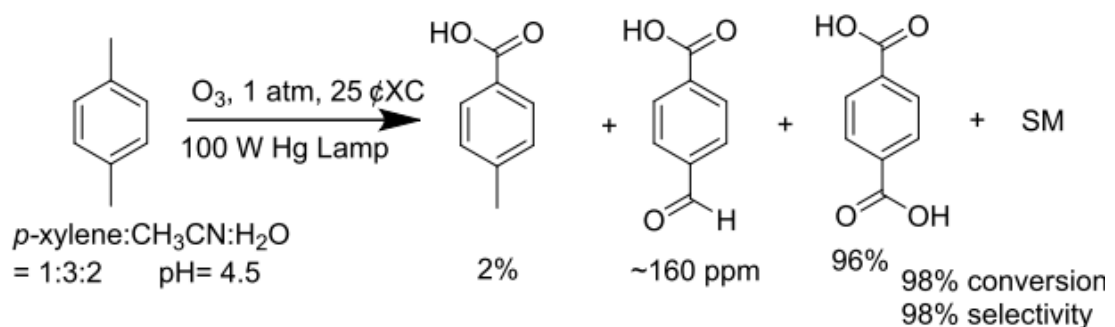
Характерно, що за умов дослідів при температурах до 373 К окиснення ксилену молекулярним киснем протікає вкрай повільно, ароматичні карбонові кислоти не утворюються. Добавка в систему кобальт(II) ацетату не призводить до суттєвого прискорення процесу. Інтенсивне окиснення

ксиленів при низьких температурах спостерігається лише при пропусканні крізь розчин субстрату озонкисневої суміші. За відсутності кобальт(II) ацетату озон, в основному, атакує ксилени за подвійними зв'язками ароматичного кільця з утворенням озонідів (озоноліз) [43-45]. Вибірковість окиснення ксиленів озonom за метильною групою істотно збільшується в присутності кобальт(II) ацетату. Вихід фталевих кислот досягає 73-74%.

При окисненні ксиленів за умов каталізу на 1 моль субстрату витрачається не 6 молей озону, як це витікає з стехіометричних розрахунків, а 2 моля. Це дає підставу вважати, що роль озону в реакції, як і в разі окиснення толуену зводиться, в основному, до генерування активних часток  $Co^{3+}$ , які і залучають вихідний вуглеводень в окиснення молекулярним киснем за схемою реакцій (1.1-1.5), яка передбачає ланцюговий механізм окиснення.

Авторам досліджень [46] вдалося знизити температурний режим процесу озонування *p*-ксилену до 293К, шляхом заміни каталізатора кобальт(II) ацетату на УФ-опромінення. Реакцію проводили у барботажному реакторі, крізь розчин субстрату пропускали озонвмісний газ і одночасно опромінювали УФ-лампкою 100 Вт при кімнатній температурі (схема 1.9).

Схема 1.9



Після барботування озonom у темряві протягом 20 год без УФ-опромінення лише 35% *p*-ксилену перетворювалося у *p*-толуїлову кислоту (30 %) та терефталеву кислоту (5%). Через 20 год одночасного опромінення і озонування 80% *p*-ксилену перетворювалося на тверді осаді, які склалися з *p*-толуїлової кислоти (60 %) та терефталевої кислоти (20 %). Контрольні



експерименти показали, що проміжні продукти окиснення п-толуїлова кислота та п-карбоксибензальдегід (сх.1.4) можуть розчинятися у водному ацетонітрилі (співвідношення 3: 2, рН = 4,5), і майже кількісно окиснюються до терефталевої кислоти при обробці озonom та одночасному УФ-опроміненні при кімнатній температурі. Звідси витікає, що спільне осадження п-толуїлової і терефталевої кислот в дослідях пов'язане з поганою розчинністю п-толуїлової кислоти та п-карбоксибензальдегіду у субстраті. Осадження проміжних продуктів призводить до зниження їх здатності до подальшого окиснення озonom. Для прискорення реакції автори запропонували проводити окиснення п-ксилену у водному розчині ацетонітрилу з метою розчинення п-толуїлової кислоти та п-карбокси-бензальдегіду і подальшого окиснення. Після 20 годинної обробки озonom та УФ-опромінення розчину п-ксилен-ацетонітрил-вода (об'ємне співвідношення 5: 3: 2) білі тверді осади все ще утворювалися, але у меншій кількості, при цьому одержували п-толуїлову (32%) та терефталеву (65 %) кислоти. У випадку розчину п-ксилен-ацетонітрил-вода (1: 3: 2) конверсія субстрату складала 98% з утворенням 96% терефталевої кислоти.

В роботах [3,30,47-51] було досліджено вплив природи розчинника та замісників в бензеновому кільці на швидкість і селективність реакції окиснення метилбензенів озonom. На прикладі озонування толуену показано, що в ацетатному ангідриді в присутності сульфатної кислоти і манган(II) ацетату основними продуктами реакції є бензилацетат (42,0%), бензилідендіацетат (17,5%), бензальдегід (30,0%) та «сліди» бензилового спирту. Введення в бензенове кільце толуену електроноакцепторних замісників підвищує селективність окиснення за ароматичним спиртом і він стає основним продуктом реакції (табл. 1.1). Аналогічні результати отримані при окисненні 4-бромтолуену та 4-толуенсульфохлориду. Селективність їх окиснення за ароматичним спиртом вища на 15-17% від толуену і наближається до значення селективності окиснення за метильною групою 4-нітротолуену (табл. 1.1) [51].

Таблиця 1.1

**Залежність селективності окиснення аренів озonom в оцтовому ангідриді в присутності манган(II) ацетату і сульфатної кислоти при 278-303 К від будови субстрату.  $[Mn(OAc)_2]_0=0,14$ ;  $[O_3]_0=4,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $[H_2SO_4]_0 = 0,8$  моль·л<sup>-1</sup>.**

Сполука	Вихід продуктів окиснення за метильною групою, %		
	Бензилацетати	Бензилідендіацетати	Бензальдегіди
Толуен	42,0	17,5	30,0
1,4-Диметилбензен	43,0	14,2	27,3
1,3-Диметилбензен	41,4	13,7	25,2
2-Нітrotолуен	48,7	10,2	-
4-Нітrotолуен	59,2	16,5	-
3,4-Динітrotолуен	68,2	22,8	-
2,4-Динітrotолуен	55,3	14,6	-
3-Бромтолуен	57,2	15,5	-
4-Толуенсульфохлорид	59,9	14,5	-

Таблиця 1.2

**Залежність селективності окиснення метилбензенів озonom від будови субстрату в присутності манган(II) ацетату при 293К.**

**$[ArCH_3]_0=0,4$ ;  $[Mn(OAc)_2]_0=0,18$ ;  $[H_2SO_4]_0=1,2$ ;  $[O_3]_0=4,0 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>.**

Сполука	Продукти реакції, моль·л <sup>-1</sup>		Селективність окиснення за метильною групою, %
	бензилацетати	бензилідендіацетати	
2-Ацетокситолуен	0,221	0,040	65,3
4-Ацетокситолуен	0,253	0,056	77,2
2-Ацетамідотолуен	0,241	0,044	71,2
3-Ацетамідотолуен	0,261	0,053	78,4
4-Ацетамідотолуен	0,280	0,062	85,6

Введення в бензенове кільце толуену електронодонорної метильної групи практично не впливає на селективність окиснення за ароматичним спиртом,

але сумарна селективність окиснення за метильною групою знижується на 6-10% (табл. 1.1).

Гідрокси- та амінотолуени в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти швидко ацилюються ще в процесі приготування розчину для окиснення і реагують з озоном у вигляді ацетокси- та ацетамідотолуенів. При каталізі манган(II) ацетатом основними продуктами реакції є відповідні ароматичні спирти і бензальдегіди у вигляді відповідних ди- та триацетатів (табл. 1.2). Важливою особливістю каталізу у цьому випадку є створення умов, за якими переважно утворюються відповідні бензилацетати, а вміст бензилідендіацетатів в реакційній суміші не перевищує 20% (табл. 1.2).

Таблиця 1.3

**Залежність селективності окиснення метилбензенів озоном в присутності манганбромідного каталізатора і сульфатної кислоти при 278-303 К від будови субстрату.  $[ArCH_3]_0 = 0,25-0,40$ ;  $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,1$ ;  $[KBr] = 0,1$ ;  $[O_3]_0 = (4,5-6,5) \cdot 10^{-4}$ ;  $[H_2SO_4]_0 = 0,8$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .**

Сполука	Вихід продуктів окиснення за метильною групою, %			
	Бензил-ацетати	Бензилідендіацетати	Бензилбромід	Бензальдегіди
Толуен	10,4	72,2	-	12,5
1,4-Диметилбензен	9,5	66,7	-	5,4
2-Нітротолуен	8,6	52,4	2,9	-
3-Нітротолуен	10,2	73,8	9,9	-
4-Нітротолуен	12,5	75,2	10,5	-
3,4-Динітротолуен	3,5	88,2	7,8	-
2,4-Динітротолуен	2,9	80,3	7,6	-
2,6-Динітротолуен	3,0	70,1	-	-
4-Бромтолуен	7,8	77,2	11,5	5,6
4-Толуенсульфохлорид	9,1	79,9	12,5	6,0
2-Ацетамідотолуен	5,8	55,3	-	3,1
4-Ацетамідотолуен	10,5	69,5	-	10,2
2-Ацетокситолуен	7,1	63,0	2,2	-
4-Ацетокситолуен	15,5	78,0	5,9	-

При введенні в систему промотора калій броміду прискорює та поглиблює реакцію окиснення озоном [50,51]. В цих умовах головними продуктами реакції вже стають відповідні ароматичні альдегіди (табл. 1.3).

Подальше поглиблення окиснення ацетокси- і ацетамідотолуенів спостерігається при заміні розчинника на льодяну ацетатну кислоту і каталізатора манган(II) ацетату на кобальт(II) ацетат [50]. В цих умовах основними продуктами реакції стають відповідні бензойні кислоти (табл.1.4).

Таблиця 1.4

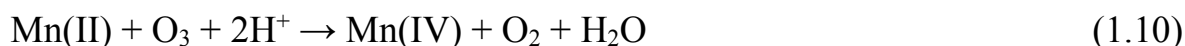
**Залежність селективності окиснення ацетамідо- та ацетокситолуенів озоном в ацетатній кислоті в присутності кобальт(II) ацетату від будови арену.  $[Co(OAc)_2]_0 = 0,14-0,18$ ;  $[O_3]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>.**

Сполука	$[ArCH_3]_0$ , моль·л <sup>-1</sup>	Селективність, %	
		вихід відповідної бензойної кислоти	окиснення ароматичного кільця
Толуен	0,45	56,0	39,3
2-Ацетамідотолуен	0,40	25,5	71,2
3-Ацетамідотолуен	0,35	32,6	65,5
4-Ацетамідотолуен	0,35	35,6	62,3
2-Ацетокситолуен	0,40	55,3	39,0
3-Ацетокситолуен	0,35	72,2	22,2
4-Ацетокситолуен	0,35	87,5	11,3

### 1.1.2 Каталіз реакції окиснення етилбензену та його заміщених

В останні роки з'явилися роботи [52-54] щодо реакції каталітичного озонування етилбензену в розчині ацетатної кислоти. Показано, що за температури 288 К окиснення етилбензену киснем у розчині льодяної ацетатної кислоти не відбувається. За наявності озону реакція розвивається швидко, вичерпне окиснення етилбензену озоні повітряною сумішшю за умов дослідів закінчується за 2,5 год. Серед продуктів реакції ідентифіковано

ароматичні продукти і озоніди. Введення в систему каталізаторів СПМ, зокрема манган(II) ацетату, в значній мірі запобігає озонолізу і окиснення вже при 288 К переважно перебігає за бічним ланцюгом з утворення ацетофенону (76,5%) та  $\alpha$ -фенілетанолацетату (11,2%), бензойна кислота ідентифікована у вигляді слідів. За думкою дослідників каталіз реакції озонування етилбензену відбувається за схемою, аналогічною схемі окиснення метилбензенів, але за неланцюговим механізмом реакції:



Дещо інша картина спостерігається при окисненні етилбензену озоні повітряною сумішшю в ацетатній кислоті із застосуванням як каталізатора кобальт(II) ацетату [38]. Показано, що за умов каталізу озон у першу чергу реагує з металом з утворенням Со(III), в присутності якого і відбувається окиснення субстрату за етильною групою. При 293 К основним продуктом зі збереженою ароматичною структурою є ацетофенон (41,4 %), бензойна кислота з'являється лише на більш глибоких стадіях окиснення. З ростом температури концентрація кетону у розчині проходить через максимум і він стає проміжним продуктом, а ароматична кислота – основним: при 373 К в продуктах реакції ідентифіковано 24,6 % ацетофенону та 62,0 % бензойної кислоти. Ефективність використання кобальт(II) ацетату при озонуванні етилбензену значною мірою підвищується в присутності фторованої ацетатної кислоти ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ). Селективність окиснення за бічним ланцюгом у цьому випадку складає 84,6% вже при 293 К, а при 333 К вона досягає 89,8 %. Однак, з підвищенням температури в продуктах реакції зростає вміст бензойної кислоти.

Серед заміщених етилбензену у літературі є окремі свідчення лише про каталітичне озонування 4-нітроетилбензену. Так у патенті [38] описане

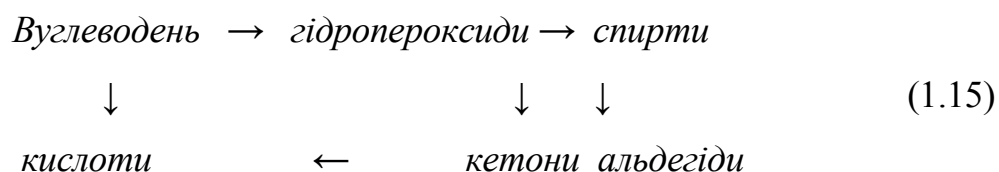
озонування 4-нітроетилбензену в ацетатній кислоті в присутності манган(II) ацетату при температурі 293 К. В цих умовах вихід 4-нітроацетофенону складає 95 %.

Відсутність системних досліджень реакції озону в ряду етилбензену може бути частково компенсовано аналізом літературних даних щодо рідиннофазної реакції етилбензену з молекулярним киснем, оскільки відомо, що механізми окиснення метилбензенів киснем або озоном мають наближену кінетичну основу. Наведений нижче аналітичний матеріал стане у нагоді при плануванні та обговоренні наукових експериментів під час виконання роботи.

## 1.2 Каталітичне окиснення етилбензену та його заміщених у кільці молекулярним киснем

Розвиток промислових процесів рідиннофазного окиснення вуглеводнів визначається, головним чином, здатністю дослідників управляти цими процесами. Одним з ефективних методів управління швидкістю і механізмом окиснення вуглеводнів у рідкій фазі є каталітичний. Каталітичне окиснення вуглеводнів має практичне значення для синтезу таких затребуваних кисневмісних сполук, як циклогексанол, циклогексанон, ацетон, ацетофенон та його заміщені у бензенове кільце, адипінова, терефталеві і бензойні кислоти, фенол, оксид пропілену, гліцерин і ряд інших продуктів [89-95].

Послідовність утворення продуктів окиснення схематично можна представити наступним чином [12]:



Як видно зі схеми, більшість продуктів окиснення вуглеводнів утворюються при подальших перетвореннях первинних продуктів окиснення – гідропероксидів, тобто гідроперокси́ди є проміжними продуктами в багатьох синтезах важливих продуктів органічного синтезу. Так, використання

гідропероксиду етилбензену лежить в основі отримання оксиду пропілену і стиrolу (так званий «халкон- процес»), а з гідропероксиду кумену - фенолу і ацетону («кумольний» процес) [91,92].

Для окиснення вуглеводнів у рідкій фазі застосовують різні окиснювачі - молекулярний кисень, деякі вільні радикали, оксиди азоту та оксиди перехідних металів у вищій ступені окиснення, , деякі кислоти (концентрована  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ), солі (гіпохлорити,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  і ін.), комплексні сполуки, пероксиди та гідропероксиди [91]. Найбільш технологічним і перспективним серед них є молекулярний кисень.

Селективне окиснення вуглеводнів молекулярним киснем (частіше повітрям) у цільові продукти є однією з найбільш складних завдань каталізу. В останні роки знайдено і запропоновано ряд каталізаторів процесу рідиннофазного окиснення алкілбензенів, таких як солі перехідних і неперехідних металів, розчинні комплекси титану, хлорид платини, комплекси V, Pd, Pt, Co, Fe, нанесені на цеоліти, системи на основі Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe і імідів, системи з розчинних сполук кобальту і хрому, мультиоксиди металів, алкілпероксидні комплекси тривалентного кобальту, суміш азотної кислоти і оцтового ангідриду, комплекси мангану з органічними кислотами, що містять ароматичні фрагменти, комплекси металів,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}$  і оксиди інших перехідних металів на носіях, комплекси металів, що містять імідні угруповання, каталітичні систем на основі Bi, V, Mo, Ag, Mn, нанесені на молекулярні сита тощо [55-87]. Необхідно відмітити, що сполуки неперехідних металів хоча і володіють у деяких випадках каталітичними властивостями, але в значно меншому ступені.

З усього спектру використовуваних для окиснення каталізаторів можна виділити два великі класи - каталізатори, що не містять і містять метал. Серед останніх, особливий інтерес представляють каталізатори на основі перехідних металів, які визнані як найбільш активні каталізатори окиснення алкілбензенів.

Так в роботі [96] показано, що системи  $\text{Cu}(\text{OAcyl})_2$  ( $\text{Acyl} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{O})-$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{O})-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})-$ ) гідропероксид трет-бутилу - кисень окиснюють С-Н-зв'язок метиленової групи етилбензену та його похідних при кімнатній температурі за ланцюговим радикальним механізмом, утворюючи відповідні ацетофенони, метилфенілкарбіноли і гідроперокси в присутності деяких О- і N-координуючих добавок. Ефективними окиснювачами виступають координовані лігандами  $\eta^2$ -пероксидні похідні  $\text{Cu}(\text{III})$ , які утворюються *in situ* в результаті радикального окисного приєднання  $\text{ButOOH}$  до діацилатів міді в присутності розчиненого у вуглеводні кисню повітря. Ці пероксиди відповідальні за активацію диоксигену. Вивчено вплив будови, складу діацилатів міді і деяких О- і N-координуючих домішок на селективність утворення продуктів окиснення.

Процес рідиннофазного каталітичного окиснення етилбензену молекулярним киснем в присутність стеарату кобальту (II) було вивчено в роботі [97]. Процес розділяють на два періоди: індукційний і розвинений. Індукційним періодом вважається початковий етап процесу, в ході якого відбувається накопичення комплексних сполук  $\text{Co}^{3+}$  і проміжних продуктів реакції, зокрема гідропероксиду етилбензену (ГПЕБ). Закінченням індукційного періоду і початком розвиненого вважають момент, коли реакції утворення проміжних продуктів врівноважуються процесами їх розпаду до кінцевих речовин, в результаті чого концентрація ГПЕБ виходить на стаціонарне значення, а концентрація іонів  $\text{Co}^{3+}$  приймає максимальне значення.

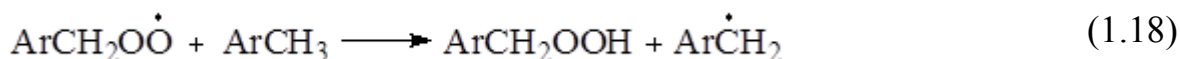
Ступінь участі СПМ у різних стадіях окиснення етилбензену залежить від природи і концентрації каталізатора, розчинника та температури. На теперішній час вплив зазначених факторів, частіше за все, розглядається на рівні впливу каталітичних систем на окремі елементарні стадії:

- зародження ланцюгів:

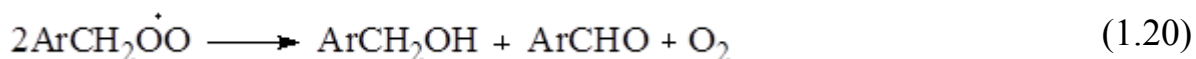




- продовження ланцюгів:



- обрив ланцюгів:



Участь каталізатора в реакції зародження ланцюгу (1.16) було вивчено на прикладі окиснення етилбензену в ацетатній кислоті в присутності Co(III) при 333 К [104]. Початкові швидкості поглинання кисню і витрати Co(III) описуються рівняннями.

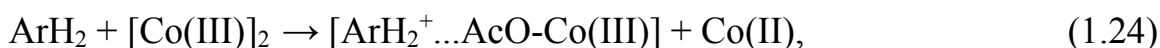
$$-d[\text{O}_3]/dt = k_{1.21} [\text{ArH}_2] [\text{Co(III)}]^2 [\text{Co(II)}]^{-1} \quad (1.21)$$

$$-d[\text{Co(III)}]/dt = k_{1.22} [\text{ArH}_2] [\text{Co(III)}]^2 [\text{Co(II)}]^{-1} \quad (1.22)$$

Рівняння (1.21) та (1.22) можуть вказувати на утворення радикалів за участю димерів  $[\text{Co(III)}]_2$ :



Дімер реагує з етилбенzenом з утворенням проміжного комплексу:



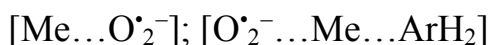
котрий розкладається з утворенням вільних радикалів:



Швидкість цих реакцій суттєво залежить від природи розчинника. Заміна ацетатної кислоти на хлорбензен веде до значного підвищення швидкості окиснення, як рахується, в результаті зниження ступеня сольватації каталізатора. Добавка води також впливає на початкову швидкість окиснення. Ефективна енергія активації окиснення  $E_{\text{сф}} = 42,3$  кДж/моль. Основними продуктами реакції є ацетофенон,  $\alpha$ -фенілетанол та його ацетат. Відношення  $[\text{кетон}] / [\text{спирт}]$  значно перевищує те, що спостерігається при некаталітичному окисненні, що може бути обумовлено підвищенням швидкості окиснення спирту в присутності каталізатора чи участю каталізатора в реакції продовження ланцюгу.

Аналогічний механізм запропоновано в роботах [105,106], в яких досліджувалась система етилбензен – Co(OAc)<sub>3</sub> у відсутності кисню.

Якщо як каталізатор застосовуються СПМ у нижчому валентному стані можливі інші шляхи ініціювання. У цьому випадку важливу роль відіграє утворення комплексів між каталізатором і киснем, а також потрійних комплексів між каталізатором, киснем та субстратом:



Кисень у цих комплексах є більш реакційноздатний, ніж у вільному стані [107]. Наприклад, при окисненні етилбензену при 393 К в присутності біс-(ацетилацетонітрилу)<sub>2</sub>Ni швидкість зародження ланцюгів  $r_i$  перевищувала на 4 порядки швидкість цієї реакції за умов некаталітичного окиснення [108]. Існування комплексів каталізатор – кисень було доведено в роботах [109,110] для сполук Rh, Ir, Pt, Co. Такі комплекси досить стійкі і можуть бути виділені із розчину в індивідуальному вигляді. Існує прямий доказ активації реакції окиснення етилбензену комплексами Rh(II)O<sub>2</sub><sup>-</sup> [111].

Системні дослідження участі СПМ в ініціюванні рідиннофазного окиснення етилбензену [112] довели, що у більшості випадків каталітичний вплив металів за рахунок їх участі в реакції зародження ланцюгів з кількісної точки зору є другорядним для процесу в цілому, оскільки вплив каталізатора на інші стадії (1.17, 1.18, 1.19, 1.20) є більш значущим. Наприклад, за вірогідним механізмом окиснення етилбензену  $k_{1.16} = 10^{-8}$ , а  $k_{1.18} = 10^4$  л/(моль·с)<sup>-1</sup>.

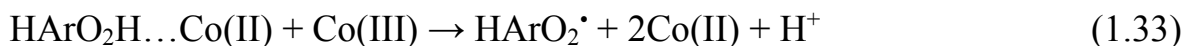
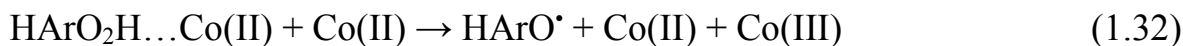
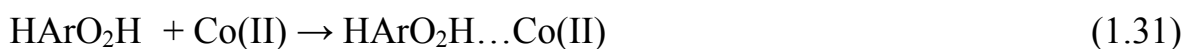
Вірогідність участі каталізаторів у реакції продовження ланцюгів при окисненні етилбензену не вивчалися. Однак, як стверджується у монографії [112] така можливість не виключається і у загальному виді може бути записана наступним чином:



Кінетичні закономірності розкладу  $\alpha$ -фенілетилгідропероксиду в присутності кобальт(II) ацетату в ацетатній кислоті були досліджені в роботі [113] і було показано, що швидкість розкладу гідропероксиду лінійно зростає з ростом її концентрації у розчині і змінюється пропорційно квадрату концентрації каталізатора:

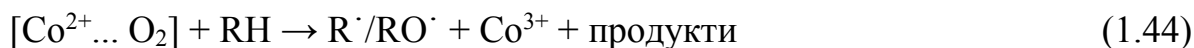
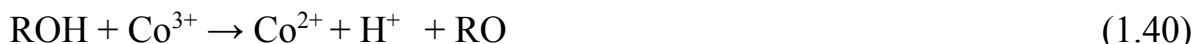
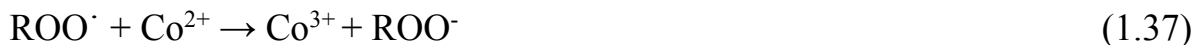
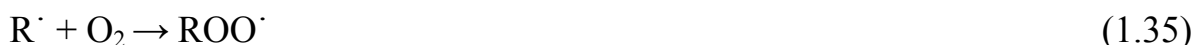
$$r = [\text{HArOOH}] [\text{Co(II)}]^2 \quad (1.30)$$

Виходячи з цієї залежності було запропоновано механізм, за яким з початку утворюється комплекс каталізатор – гідропероксид 1 : 1, а потім він реагує ще з однією молекулою каталізатора за схемою:



Утворення радикалів  $\text{HArO}^\bullet$  і  $\text{HArO}_2^\bullet$  підтверджено методом ХЛ. За цим методом було показано, що співвідношення  $\text{Co(III)} / \text{Co(II)}$  практично не залежить від вихідної концентрації каталізатора і при температурі 293 К складає менше 1%.

На даний момент, базуючись на даних [98,99], найбільш ймовірним є механізм окиснення етилбензену, представлений реакціями (1.44 - 1.23):



У розвинутий період окиснення етилбензену в присутності кобальт(II) стеарату реакцією ініціювання є розпад комплексу  $\text{Co}^{3+}$  з  $\alpha$ -фенілетанолом [100]:



Перебіг даної реакції викликає ланцюгове накопичення радикалів і подальше різке збільшення швидкості окиснення етилбензену. Саме цей момент приймається за час закінчення індукційного періоду. Отже, до моменту його закінчення в реакційній суміші повинні бути накопичені речовини-ініціатори - тривалентна форма металу-каталізатора і один з продуктів - спирт, а з речовин формуючих каталітичну систему - вуглеводень, каталізатор і кисень.

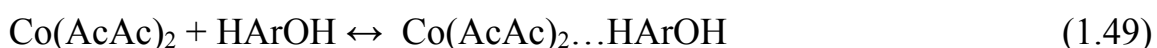
З цього приводу було цікавим дослідити існуючі уявлення щодо впливу каталізаторів СПМ на окиснення  $\alpha$ -фенілетанолу до ацетофенону. В роботах [114,115] показано, що  $\alpha$ -фенілетанол досить легко окиснюється як у полярних так і у неполярних розчинниках. При 373 К в присутності  $\text{Co}(\text{AcAc})_2$  він перетворюється в ацетофенон. Характерно, що за цих умов максимальна швидкість накопичення ацетофенону досягається на початку процесу, при цьому ступень перетворення спирту не перевищує 2-4 %. В присутності інгібітора ацетофенон не утворюється. Енергія активації реакції окиснення спирту до кетону складає 57,8 кДж/моль.

Початкова швидкість накопичення ацетофенону описується рівнянням:

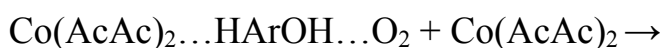
$$r_0 = k_{1.48} [\text{Co}(\text{AcAc})_2]_0 [\text{HArOH}]^{0,46} \quad (1.48)$$

Вона падає до нуля при досягненні постійного співвідношення  $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ .

Передбачається, що на першій стадії утворюється комплекс каталізатора зі спиртом:

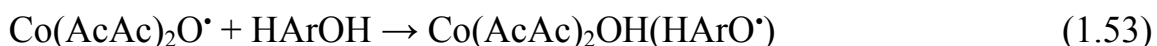
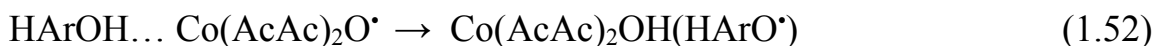


На другій стадії відбувається взаємодія комплексу з киснем:





Утворені радикали можуть перегруповуватися або взаємодіяти зі спиртом:



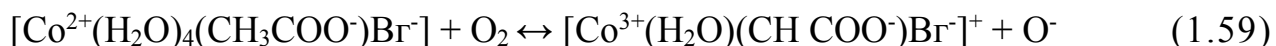
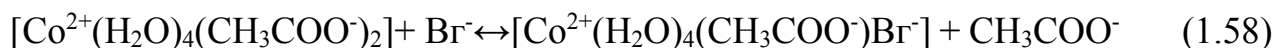
Утворення ацетофенону спостерігається і при окисненні  $\alpha$ -фенілетанолу киснем в присутності  $\text{Co}(\text{AcAc})_3$ . При 373 К окиснення характеризується наявністю періоду індукції, що пов'язують з переходом  $\text{Co}(\text{AcAc})_3$  в  $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ , який і каталізує процес. Схема переходу може бути наступною [112,116]:



Максимальна швидкість утворення кетону описується рівнянням:

$$-d[\text{ArO}]/dt = k_{1.57} [\text{Co}(\text{AcAc})_3]_0 [\text{HArOH}]^{0.50} \quad (1.57)$$

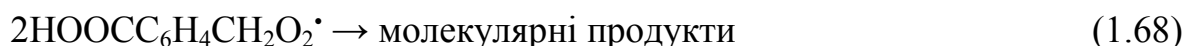
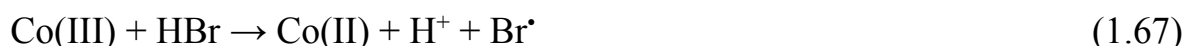
В наступній роботі [101] було досліджено вплив домішок калій броміду на формування каталітичної системи процесу рідиннофазного каталітичного окиснення алкілбензенів молекулярним киснем в присутності іонів кобальту під час індукційного періоду. Було виявлено, що основними реакціями, що приводять до формування кобальт-бромідної каталітичної системи процесу є реакції послідовного комплексоутворення металу-каталізатора із середовищем процесу – ацетатною кислотою і промотором  $\text{KBr}$  (1.58), киснем (1.59) і алкілбенzenом (1.60):



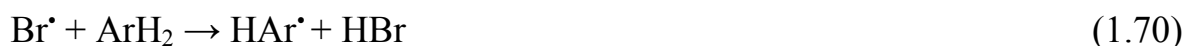
Таким чином формують каталітичну систему процесу окиснення субстрату молекулярним киснем в присутності металу-каталізатора і промотора всі його учасники. При цьому очевидними стають коливальні

взаємні перетворення валентних форм металу-каталізатора і циклічна зміна концентрації вільних іонів бромиду.

Поряд з наведеною схемою утворення каталітичної кобальтбромідної системи в літературі висловлені і інші точки зору. Наприклад, в роботі [117], присвяченій окисненню 4-толуїлової кислоти в присутності бромідів кобальту і натрію при 403 К, було запропоновано наступну схему:



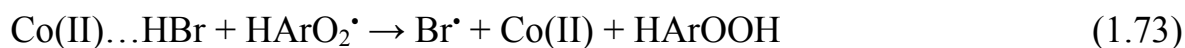
В роботі [118] запропоновано іншу схему, за якою пероксидні радикали перетворюються у гідропероксидні за рахунок участі HBr на стадії продовження ланцюгу:



З іншої точки зору [119] бромгидроген спочатку координує з Co(III):



і лише потім реагує з пероксидним радикалом:



З точки зору авторів [102] певний інтерес як каталізатори окиснення представляють органічні солі неперехідних металів. Вони дешеві, доступні, добре розчинні в ароматичних вуглеводнях, способи їх отримання залишаються найпростішими. Наприклад, карбоксилати неперехідних металів виявляють помітну каталітичну активність в реакції рідиннофазного окиснення етилбензенів і його похідних. Присутність магнію 2-етилгексаноату не змінює автокаталітичний характер неініційованої реакції

окиснення, але впливає на початкову стадію процесу. Чим вище величина концентрації  $[Mg(EG)_2]$ , тим вище швидкість накопичення гідропероксидів – первинних продуктів окиснення алкілбензенів. Дана залежність свідчить про зростання швидкості протікання першої елементарної стадії реакції окиснення зі збільшенням  $[Mg(EG)_2]$  за рахунок взаємодії вуглеводнів з каталізатором:



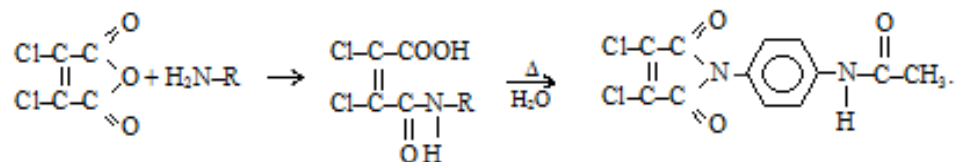
Присутність магній 2-етилгексаноату в реакційній масі зменшує індукційний період і більшість продуктів утворюються в результаті послідовних перетворень гідропероксиду. Таким чином,  $[Mg(EG)_2]$  є каталізатором не тільки окиснення етилбензену, але і каталізатором розкладу гідропероксиду до відповідних ацетофенонів, метилфенілкарбінолів та бензойних кислот. Встановлено, що для отримання максимальної кількості гідропероксиду, оптимальним є діапазон концентрацій магній 2-етилгексаноату  $1 \times 10^{-3} \div 5 \times 10^{-3}$  моль/л.

Серед каталізаторів, що не містять метал, особливий інтерес представляють іміди, особливо N-гідроксифталімід, який є визнаним як активний каталізатор окиснення алкілбензенів.

В роботі [103] провели дослідження в області реакції окиснення вторинних спиртів до кетонів в присутності N-гідроксифталіміда і показали, що утворений N-оксифталімідний радикал вибірково відриває атом водню від спиртів, приводячи до утворення кетонів. Пізніше дослідники [103] показали, що, N-гідроксифталімід може бути застосований і при окисненні похідних етилбензену для отримання відповідних кисневмісних сполук.

Автори [95] окиснювали алкілбензені в присутності каталітичних домішок - N-(п-ацетамідфеніл)іміду дихлормалеїнової кислоти, який одержували за схемою:

Схема 1.76



Ступень конверсії вихідного субстрату досягла 50-70 %, в оксидаті було ідентифіковано в початковий період реакції до 90 % відповідного гідропероксиду, який далі перетворювався у окисгенвмісні продукти. Встановлено, що N-(п-ацетамідфеніл)імід дихлормалеїнової кислоти у зазначеній реакції проявляє високу активність, каталізує розпад, наприклад, гідропероксиду кумену з утворенням ряду наступних продуктів окиснення, основними з яких є фенол, ацетофенон, 2-феніл-2-пропанол і 4-метилбензойної кислота.

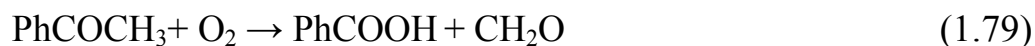
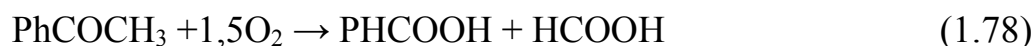
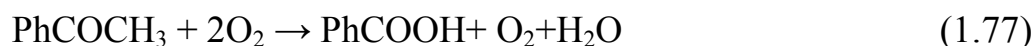
Як витікає з вище згаданого, відповідні кетони є основним продуктом окиснення заміщених етилбензенів, тому цікаво розглянути існуючі дані щодо хімізму подальшого окиснення ацетофенонів.

В роботі [96] було проведено порівняльне вивчення впливу температури на окиснення ацетофенону (АФ) і ацетофенонової фракції (АФФ), яка містила 65-80% ацетофенону до бензойної кислоти. Максимальна кількість бензойної кислоти утворилося при окисненні АФ кваліфікації «х.ч.», а мінімальна – при окисненні АФФ. Зниження кількості і швидкості накопичення кислоти у фракції при окисненні її киснем повітря в присутності каталізатора карбоксилату мангану пов'язано з присутністю в ній значної кількості етилбензену та  $\alpha$ -фенілетанолу. Для інтенсифікації процесу накопичення кислоти в процесі окиснення АФФ, що містила 79 % основної речовини і 17,9% спирту, було запропоновано вводити до складу шихти до 3% бензойної кислоти. Це дозволяло підвищити швидкість окиснення АФ і збільшити вихід одержуваної бензойної кислоти.

Автори [97] показали, що при рідиннофазному каталітичному окисненні АФ в середовищі жирних аліфатичних кислот легко утворюється бензойна кислота. Каталізаторами в цьому випадку служать органічні солі мангану або змішані кобальт-манганеві каталізатори. Окиснення АФ без



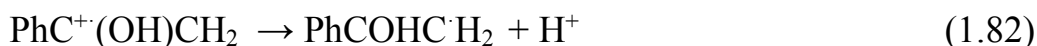
кислотного розчинника в присутності резинату мангану також веде до утворення бензойної кислоти і при цьому протікають наступні хімічні реакції:



В літературі [97,98] приводяться механізм каталітичного окиснення АФ, який містить стадію енолізації кетону:



взаємодію енолу з каталізатором в окисненій формі:



утворений радикал реагує з киснем з утворенням пероксидного радикалу:



який взаємодіє з відновною формою мангану:



На наступній стадії утворюються продукти реакції:



Розпад кетогідропероксиду може протікати і іншими шляхами, за якими утворюються бензойна кислота і побічні продукти: бензил, днфенілпропанол, дифеніл. З метильної групи кетона виходять  $\text{CO}_2$ , формальдегід, мурашина кислота.

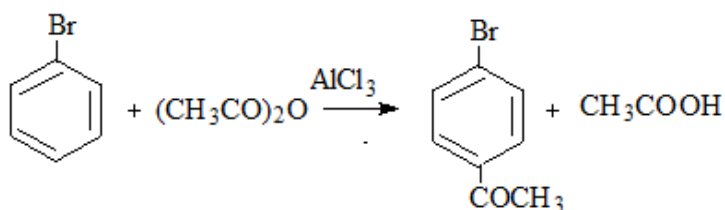
Наведені вище літературні дані показують можливість підвищення селективності та швидкості окиснення етилбензену та його заміщених молекулярним киснем в присутності різних каталітичних систем. Залежно від умов окиснення, головними продуктами реакції є відповідні ацетофенони і у

меншій мірі  $\alpha$ -фенілетаноли. Найбільш перспективною технологією є окиснення киснем в присутності СПМ. Проте, незважаючи на певні переваги реакції окиснення киснем, вони перебігають або при підвищених температурах з досить низкою селективністю, або використовуються досить складні каталітичні системи. Тому, актуальними є створення нового методу одержання 4-бромацетофенону прямим каталітичним озонуванням 4-брометилбензену. Для аналізу можливості створення цього синтезу та досягнення поставленої мети у наступному підрозділі наведено аналіз прикладних методів одержання 4-бромацетофенону.

### 1.3 Прикладні методи синтезу 4-бромацетофенону

В роботі [8] синтезовано 4-бромацетофенон ацилюванням бромбензену за схемою 1.89. У реактор додавали розраховані кількості бромбензену, розчиненому у сухому сірковуглеці, та безводного алюміній(III) хлориду. Суміш нагрівали до слабкого кипіння, після чого по краплях додавали ацетатний ангідрид. Реакція супроводжувалась значним виділенням гідрогенхлориду, якого доводилося уловлювати.

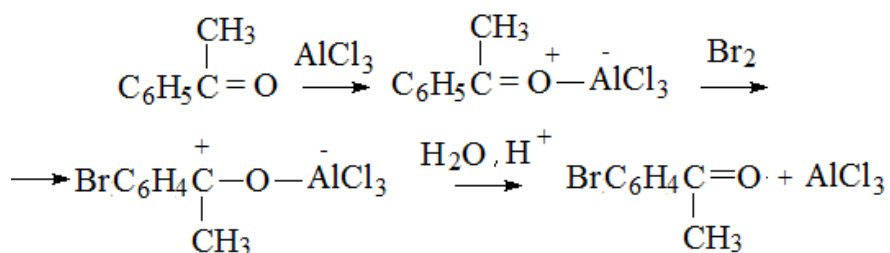
Схема 1.89



Після витримки відганяли сірководень, потім реакційну масу охолоджували і виливали на лід в присутності хлоридної кислоти. Продукти екстрагували бенzenом, сушили, фільтрували та відганяли екстрагент. Одержували 4-бромацетофенон з виходом 69-79 %.

Автори роботи [10] одержували 4-бромацетофенон за схемою 1.90:

Схема 1.90



До порошкоподібного алюміній(III) хлориду додавали ацетофенон. Температура утворення комплексу піднімала температуру суміші до 453 К, після охолодження маси до 353 К поступово додавали бром. Реакційну суміш охолоджували та змішували з льодом і хлоридною кислотою. Одержували цільовий продукт з виходом 70-74 %.

Автори [10] відмічають, що бромовання ацетофенону в етері в присутності алюміній(III) хлориду призводить до фенацилброміду, однак утворений без розчинника комплекс (1:1) блокує атаку метильної групи внаслідок появи позитивного заряду поблизу метильної групи. Друга молекула алюміній(III) хлориду значно підвищує активність броду в цьому процесі, утворюючи з ним комплекс  $\text{Br}^+[\text{AlCl}_3\text{Br}]^-$ .

Згідно патенту [11] в реактор додавали розчин бромбензену у трихлоретилені і нагрівали до 353-358 К, повільно додавали розраховану кількість метилацетанлідного розчину. Розчин кип'ятили із зворотним холодильником протягом 3-4 год, трихлоретилен відганяли, у реакційну масу додавали розчин карбонату калію, температуру маси знижували до 275-278К. Екстрагували триетиламіном 3-6 разів, триетиламіновий шар промивали розчином бікарбонату калію, триетиламін відганяли під вакуумом, збираючи дистилат 383-392 К, отримуючи блідо-жовту рідину. Температуру знижували до 279-282 К, в кінцевому рахунку отримували твердий 4-бромоацетофенон з виходом 74%.

В роботі [55] була показана можливість окиснення 4-брометилбензену до 4-бромоацетофенону трет-бутилгідроксипероксидом в присутності каталізатора - чотрьохядерного комплексу мідь ( $[\text{OCu}_4(\text{tea})_4(\text{VOH})_4][\text{BF}_4]_2$ ). Процес перебігав при температурі 323-343 К з виходом понад 90% відповідного

кетону. Подальше зростання температури призводило до зниження селективності окиснення та виходу цільових продуктів.

Таким чином, аналіз літературних даних щодо прикладних методів синтезу 4-бромацетофенону показав, що більшість з них характеризуються суттєвими недоліками: утворенням значної кількості токсичних відходів, високими температурами, досить низькими виходами цільового продукту, складними каталітичними системами та низькими ступенями конверсії, що призводить до наявності значної кількості зворотного субстрату, вимагаючи при цьому додаткових енерговитрат. Тому розробка більш досконалих екологічних, низькотемпературних технологій процесу окиснення 4-брометилбензену до 4-бромацетофенону є актуальною задачею.

## **1.4 Висновки до розділу**

1.4.1 Процеси каталітичного озонування алкілбензенів в значній мірі вивчені детально в ряду толуену. Деякі дослідження знаходяться на початковій стадії і переважно відносяться до озонування етилбензену. Вивчення впливу різних замісників у бензеновому кільці на швидкість і селективність окиснення етилбензену зовсім відсутні.

1.4.2 На відміну від процесів озонування, процеси каталітичного окиснення етилбензену та його заміщених різними окисниками в літературі розглянуто досить широко, зокрема різні каталітичні підходи до позначених реакцій та каталітичні системи для їх прискорення. Вони можуть бути корисними при плануванні та обговоренні у ході виконання дисертаційної роботи.

1.4.3 Більшість методів синтезу 4-бромацетофенону мають суттєві недоліки, зокрема характеризуються утворенням значної кількості токсичних відходів, високими температурами, досить низькими виходами цільового продукту, складними каталітичними системами та низькими ступенями конверсії субстрату.

1.4.4 Аналіз літературних даних дозволяє припустити можливість розробки основ технології каталітичного окиснення 4-брометилбензену до 4-бромацетофенону з використанням озону.

Ця мета може бути досягнута шляхом:

- вивчення кінетики реакцій озону з 4-брометилбенzenом та продуктами його перетворення у розчині ацетатної кислоти;
- дослідження кінетичних закономірностей та хімізму процесу окиснення 4-брометилбензену та його похідних озоном в присутності каталізаторів - сполук перехідних металів (СПМ);
- вивчення впливу концентрації реагентів, природи каталізатора, температури на селективність, швидкість процесу окиснення 4-брометилбензену озоном та вихід продуктів його окиснення;
- розробки препаративного методу синтезу 4-бромацетофенону.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Опис лабораторної установки

Для проведення лабораторних досліджень та вивчення кінетики процесу окиснення 4-брометилбензену та його окисненісних похідних озonom в льодяній ацетатній кислоти використовували лабораторну установку, принципову схему якої представлено на рис. 2.1. Окисненісний газ через байпасну панель подавався до ресиверу дистанційного керування (БПДК-А), потім через ротаметр «РС-3А» (5) надходив до системи осушки газу (послідовно з'єднані склянки Тищенка (1-4)), де друга - заповнена моногідратом (2), а четверта (4) — силікагелем марки «КСМ». Сухий кисень надходив до озонатора (6), який представляє собою систему послідовно з'єднаних скляних U-подібних трубок, наповнених 5 %-ним розчином  $\text{CuSO}_4$ , в які вмонтовано електроди (мідні стержні) діаметром  $1,5 \div 2,5$  мм. З трансформатора типу «НОМ-10» (11) на них подавали напругу приблизно 0,1МВ. Електричний струм надходив до схеми озонатора через стабілізатор напруги типу «С-0,9» (12). Живлення трансформатора типу «НОМ-10» регулювали лабораторним автотрансформатором (10). Озонатор занурений в акваріум (7), який постійно охолоджувався водою. Концентрація озону на виході з озонатора контролювалась регулюванням електричної напруги та витратою кисневмісного газу з використанням значень калібрувальних кривих. Живлення електродів озонатора здійснювалась при постійному витрачання газу. Впродовж досліду концентрація озону в озонкисневій сумішці залишалася постійною. Отриманий озонкисневий газ подавався у скляну колонку з перфорованим дном або у реактор (8) типу каталітична качка (рис.2.2) (рис.2.3), в залежності від необхідного експерименту.

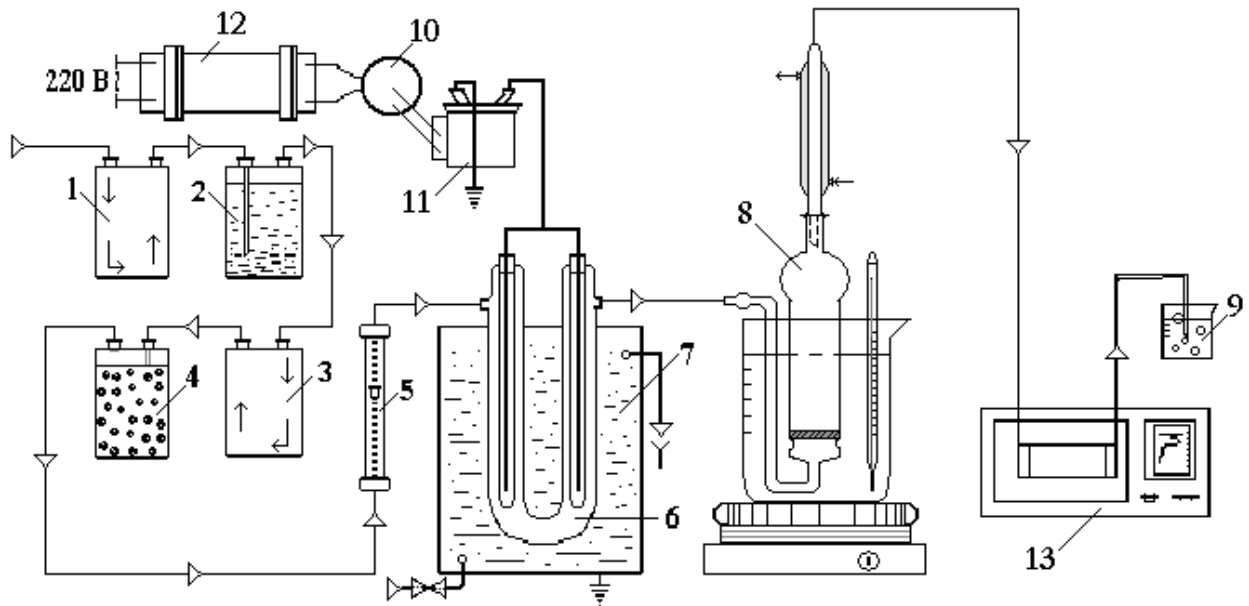


Рис. 2.1 Схема лабораторної озонаторної установки.

1–4 – склянки Тіщенка; 5 – ротаметр; 6 – лабораторний озонатор; 7 – акваріум для охолодження озонатора; 8 – скляна колонка; 9 – розчин калій йодиду; 10 – автотрансформатор; 11 – трансформатор підвищення напруги; 12 – стабілізатор напруги; 13 – спектрофотометр.

## 2.2 Реактори для окиснення

При виконанні експерименту застосовували реактор типу “каталітична качка” (рис. 2.2) і барботажну колонку (рис. 2.3).

### 2.2.1 Реактор типу “каталітична качка”

Реактор типу “каталітична качка” – це циліндрична, горизонтальна скляна ємність об’ємом 30 мл з сорочкою для нагріву або охолодження, споряджена отворами для вводу (із зануреною трубкою) та виводу газу (рис. 2.2). Перемішування здійснювали за рахунок струшування реактора, який був сполучений з електромеханічним приводом для струшування при амплітуді не менше, ніж вісім коливань за секунду ( $8 \text{ кол} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

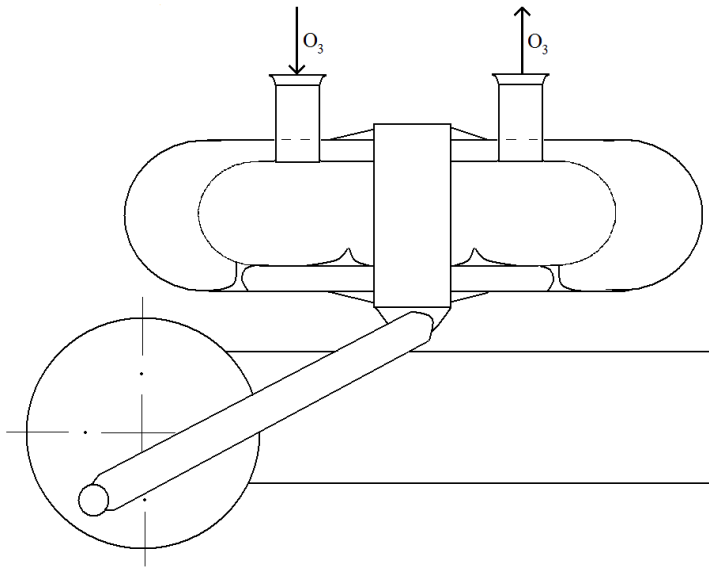


Рис. 2.2 «Каталітична качка».

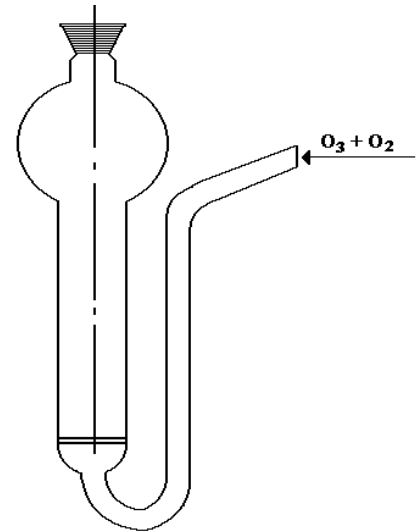


Рис. 2.3 Барботажна колонка.

### 2.2.2 Реактор типу «барботажна колонка»

Скляна колонка (рис. 2.3), що застосовувалася для вивчення кінетики окиснення 4-брометилбензену і продуктів його перетворення – це вертикальний скляний циліндричний реактор ємністю 10 мл, з пористою перетинкою для диспергування газу. У верхній частині колонки передбачено розширювач для запобігання виносу реакційної маси. Озоновмісний газ надходив до реакційної маси через нижню частину реактора, виходив з нього через верхній штуцер та потрапляв крізь зворотній холодильник на поглинання озону. В якості уловлювача в лабораторних умовах використовувався 5 %-вий розчин калій йодиду (або металеві стружки).

### 2.3 Прилад для контролю вмісту озону в газовій фазі

Для безперервного контролю поточної концентрації озону в газовій фазі використовували спектрофотометричний метод. У вимірювальну камеру спектрофотометра «СФ-46 ЛОМО» було вмонтовано тефлонову проточну



кювету з кварцовими вікнами, що дозволяло вимірювати оптичну щільність газового потоку в УФ-області.

Концентрацію озону на вході та виході з реактору визначали шляхом запису результатів на потенціометрі КСП-4 у вигляді озонограми при проходженні озонкисевого газу через кювету за довжини хвилі монохроматичного джерела світла 254-256нм. Безперервний запис результатів аналізу проводився з використанням КСП-4, який був включений в схему відліку оптичної густини спектрофотометра, замість відлікового реохорду з відградуваною шкалою оптичної густини. Прилад КСП-4 здійснював автоматичну компенсацію фотоструму із записом його величини, шкала якого відградувана в одиницях оптичної густини. Розрахунок концентрації озону здійснювався за законом Ламберта-Бугера-Бера (коефіцієнти молярної екстинції приведені в табл. 2.1). Відносна помилка аналізу не перевищувала  $\pm 5\%$ . При довжині оптичного ходу кювети від 10 до 100 мм чутливість установки складала близько  $10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup> озону.

Таблиця 2.1

### Коефіцієнти екстинції та спектри поглинання озону

Коефіцієнт екстинції, см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>		Довжина хвилі, нм
[120]	[121]	
2990	2950	250
3025	3040	254
3025	3035	255
2080	2120	270
1570	1520	274
1120	1125	280

## 2.4 Характеристика реагентів

Для проведення лабораторних досліджень використовували льодяну ацетатну кислоту фірми «Sigma» кваліфікації «Х.Ч.»; 4-брометилбензен, 4-

бромацетофенон фірми «Acros organics» кваліфікації «Х.Ч.»; ацетати металів (Mn, Co, Ni, Fe) марки «Х.Ч.» та «фармакопейний».

Перед використанням реагентів у дослідах фіксували вміст основної речовини в реактиві та його фізико-хімічні константи.

## 2.5 Методики аналізів

### 2.5.1 Аналіз концентрації озону методом йодометрії

Визначення концентрації озону здійснювали йодометричним методом [44]. Пробу з певної кількості озону додавали до 5 %-вого розчину калій йодиду з подальшим титруванням 0,05 М розчином натрій тіосульфату до знебарвлення. Поточну концентрацію озону визначали за формулою:

$$[\text{O}_3] = \frac{V_{\text{T}}}{2V_{\text{Г}}} \cdot M_{\text{T}} \cdot 10^{-3}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \quad (2.1)$$

де:  $V_{\text{T}}$  – об'єм титранту, мл;

$V_{\text{Г}}$  – витрата озоновмісного газу, л·хв<sup>-1</sup>;

$M_{\text{T}}$  - молярна концентрація натрій тіосульфату, моль·л<sup>-1</sup>.

### 2.5.2 Визначення концентрації озону в газовій фазі спектрофотометричним методом

Концентрація озону в газовій фазі визначалась спектрофотометричним методом [44], який заснований на вимірюванні оптичної густини газового потоку в ультрафіолетовій області. В умовах дослідів застосовували спектрофотометр (рис. 2.1 (поз. 13)), що описано у пункті 2.3.

Через кювету пропускали озоновмісний газ і на діаграмній стрічці потенціометру КСП-4 фіксували показники зміни оптичної густини, що

відповідало певної концентрації озону. Концентрацію озону визначали за отриманою озонограмою за відповідною формулою:

$$[O_3] = D/(\varepsilon \cdot l), \quad (2.2)$$

$[O_3]$  – поточна концентрація озону, моль·л<sup>-1</sup>;

$D$  – оптична густина;

$\varepsilon$  – коефіцієнт екстинції (табл. 2.1);

$l$  – довжина кювети  $0,10 \pm 0,01$  м.

Відносна похибка вимірів не перевищувала  $\pm 5$  %.

### 2.5.3 Аналіз аліфатичних пероксидів

Озонування 4-брометилбензену відбувається переважно за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів, які добре розчинні в ацетатній кислоті та її ангідриді. Кількісний аналіз пероксидів проводили йодометричним методом [122].

Через певний проміжок часу відбирали з реакційної маси пробу (1мл) і додавали до неї 20 мл 5 %-ного розчину калій йодиду, підкисленого 2,5 мл 0,1 М розчином сульфатної кислоти. Потім витримували протягом години (або суток) при температурі 293К, титрували 0,05 М розчином натрій тіосульфату. Розраховували концентрацію аліфатичних пероксидів за формулою:

$$[O_2] = \frac{V_T M_T}{n V_p}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \quad (2.3)$$

$V_T$  – об'єм натрій тіосульфату, мл;

$V_p$  – об'єм проби, мл;

$M_T$  - молярна концентрація титранту, моль·л<sup>-1</sup>;

$n$  – кількість переміщених електронів.

Відносна похибка вимірів складала  $\pm 8$  %.

### 2.5.4 Кількісний аналіз реакційної маси

При озонуванні 4-брометилбензену в льодяній ацетатній кислоті утворюються продукти окиснення за етильною групою - відповідні ацетофенон,  $\alpha$ -фенілетанол та його ацетат. Аналіз 4-брометилбензену та продуктів його окиснення проводили методом ГРХ на хроматографі ЛХМ-8МД з полум'яно-іонізаційним детектором. Довжина колонки ЗЮ носій – „ІНЕРТОН-Супер” (0,16-0,2 мм), нерухома фаза “FFAP” у кількості 5% від маси носія. Умови хроматографування: температура випаровувача – 503 – 533 К; швидкість швидкість повітря – 18 л·год<sup>-1</sup>, газу-носія (азот) – 1,8 л·год<sup>-1</sup>; швидкість водню – 1,8 л·год<sup>-1</sup>. Хроматографування відбувалося при температурах від 363 до 453 К за програмою, крок – 10 °С за хвилину.

В умовах некаталітичного озонування пробу в кількості 0,2мл додавали до 0,4 мл розчину внутрішнього стандарту (п-нітрохлорбензену в ацетатній кислоті). Суміш струшували, відстоювали і вводили в хроматограф.

В умовах каталітичного озонування пробу розводили у 0,4 мл води, додавали по 0,4мл екстрагенту (бензен) і внутрішнього стандарту. Суміш струшували і з органічного шару відбирали пробу і вводили в хроматограф.

Розрахунок кількісного складу реакційної проводили методом внутрішнього стандарту, враховуючи відносні поправочні коефіцієнти складових суміші. Площу піку (S) на отриманій хроматограмі обчислювали за формулою:

$$S = h \cdot b, \quad (2.4)$$

де:  $h$  – висота піку;

$b$  – ширина піку на половині його висоти (рис. 2.4).

Кількісний вміст кожного компонента реакційної маси визначали за формулою:

$$C_i = \frac{KS_i C_{ст}}{S_{ст}}, \quad (2.5)$$

де:  $S_i, S_{ст}$  – площа піку для  $i$ -того компонента та для стандарту відповідно;  
 $C_i, C_{ст}$  – кількості  $i$ -того компонента та стандарту відповідно, г.  
 $K$  – поправочний коефіцієнт (табл. 2.2).

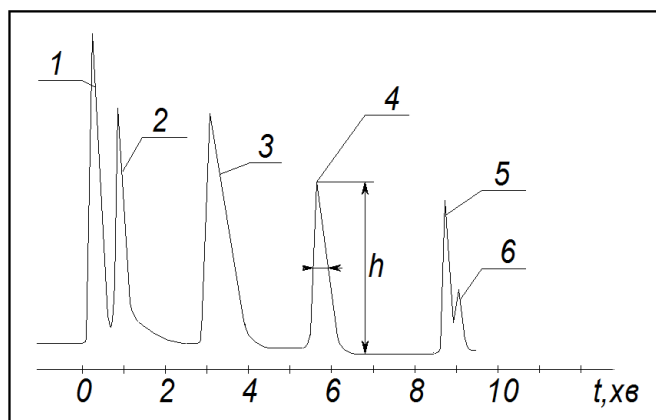


Рис. 2.4 Хроматограми всіх ідентифікованих компонентів реакційної маси (розчинників, 4-брометилбензену та продуктів його окиснення).

1 – ацетатна кислота (розчинник реакційної маси); 2 – 4-брометилбензен; 3 – 4-нітрохлорбензен (внутрішній стандарт); 4 – 4-бромацетофенон; 5 – 1-(4-бромфеніл)етанолацетат; 6 – 1-(4-бромфеніл)-етанол.

Відносні поправочні коефіцієнти компонентів реакційної маси приведені в табл. 2.2. Вони залежать від специфічної чутливості детектора до речовин та від умов хроматографічного розділення. Для визначення поправочного коефіцієнта ( $K$ ) готували розчин з відомою концентрацією 4-броетилбензену і продуктів його окиснення, додавали до нього відому кількість внутрішнього стандарту. В експериментальних умовах отриманий розчин вводили в хроматограф і розраховували площі піків. Потім, за відомими концентраціями компонентів та користуючись формулою (2.6), визначали поправочний коефіцієнт для речовини.

Відносна похибка вимірів не перевищувала  $\pm 8\%$ .

Відносні поправочні коефіцієнти визначали за рівнянням:

$$K = \frac{C_i S_{ст}}{S_i C_{ст}} \quad (2.6)$$

Таблиця 2.2

**Відносні поправочні коефіцієнти етилбензену і продуктів його окиснення при 288 К.**

Найменування сполуки	k
4-Брометилбензен	0,8
4-Бромацетофенон	1,8
1-(4-Бромфеніл)етанолацетат	2,1
1-(4-Бромфеніл)етанол	2,3

### 2.5.5 Аналіз $Co^{3+}$ і $Mn^{4+}$

Для визначення концентрації окисненої форми металу використовували йодометричне титрування. До 1мл реакційної маси додавали 10 мл 5%-вого розчину калій йодиду, підкислювали 3 мл 0,1М розчином сульфатної кислоти, поміщували у темне місце і витримували протягом 15 хвилин. Після витримки аналізований розчин титрували 0,05 М розчином натрій тіосульфату. Концентрацію  $Co^{3+}$  визначали за формулою:

$$[Co^{3+}] = V_T M_T, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad (2.7)$$

а концентрацію  $Mn^{4+}$  за формулою:

$$[Mn^{4+}] = V_T M_T / 2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad (2.8)$$

де  $V_T$  – об'єм тіосульфату, що пішов на титрування розчину йоду, мл;

$M_T$  – молярність тіосульфату, г-екв·л<sup>-1</sup>.

Розрахована відносна помилка вимірів не перевищувала 8-10%.

### 2.5.6 Методика аналізу $\text{CO}_2$ в газах на виході з реактора.

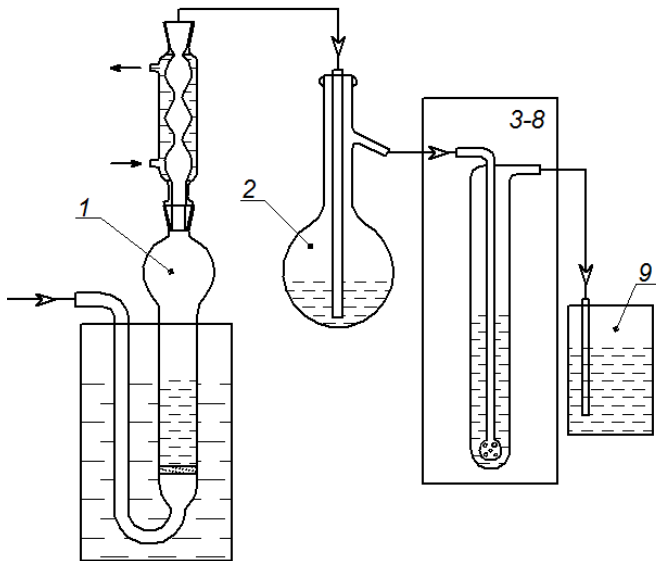


Рис. 2.5 Лабораторна схема для аналізу  $\text{CO}_2$  на виході з реактора. 1- колонка; 2 – склянка з розчином  $\text{NaOH}$ ; 3-8 – барботажні колонки; 9 – пастка озону.

Під час лабораторних досліджень газ на виході з реактора пропускали через 0,05 М лужний розчин  $\text{BaCl}_2$ , кількість якого була у 2-х кратному надлишку. На рис.2.5 представлена установка для аналізу газу, яка складалась з колонки (1), склянки з концентрованим розчином  $\text{NaOH}$  (2) (для нейтралізації ацетатної кислоти), 6-ти послідовно сполучених барботажних реакторів, наповнених лужним розчином (20 мл розчину в кожній колонці) (3-8), та колби з розчином калій йодиду для розкладу озону (9). Швидкість пропускання газу становила  $30 \text{ л}\cdot\text{год}^{-1}$ . За рахунок низької розчинності  $\text{CO}_2$  в водному розчині ( $1,45 \text{ г}/\text{дм}^3$ ) навіть з використанням 6-ти послідовно з'єднаних колонок кількість  $\text{BaCO}_3$  не перевищувала 35 % від теоретично можливих. Після закінчення досліду утворений  $\text{BaCO}_3$  відфільтровували та сушили.

При виконанні розрахунків враховувалося поглинання лужним розчином барій хлориду вуглекислого газу з повітря та часткове декарбоксілювання ацетатної кислоти (тільки у випадку окиснення 4-бромбензойної кислоти, за рахунок порівняних констант швидкості реакції з озоном та при каталітичному окисненні).

Розрахована відносна помилка вимірів не перевищувала 8-10%.

## 2.6 Методики проведення дослідів

### 2.6.1 Окиснення 4-брометилбензену

Перед початком окиснення у конічній колбі об'ємом 20 мл, спорядженій магнітним перемішувачем, розчиняли розраховану кількість 4-брометилбензену та каталізатора у 10 мл льодяної ацетатної кислоти. Одержаний розчин завантажували в термостатовану скляну колонку з перфарованим дном (рис. 2.3). Колонку з'єднували зі зворотним холодильником, термостатували за певної температури і пропускали крізь розчин озонкисневий газ. Окиснення вели до повної витрати 4-брометилбензену. Контроль кількісного складу реакційної маси здійснювали методом ГРХ, описаним в п. 2.5.4. Фізичні показники компонентів реакційної маси наведені в табл. 2.3, умови проведення дослідів – в табл. 2.4.

Таблиця 2.3

#### Фізичні характеристики вихідних, проміжних та кінцевих сполук

Найменування	Хімічна формула	Фізичні показники		
		Т пл, К	Т кип, К	Зовнішній вигляд
4-Брометилбензен	Br-Ph- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	230	477	CAS номер: 1585-07-5 світло-жовта рідина зі слабким запахом
1-(4-Бромфеніл) етанол	Br-Ph- CH(OH)CH <sub>3</sub>	309-311	392-394	CAS номер: 5391-88-8 світло-коричневий кристалічний порошок зі слабким запахом
4-Бромацетофенон	Br-Ph- C(O)CH <sub>3</sub>	322-323	528	CAS номер: 99-90-1 світло-жовтий кристалічний порошок зі слабким запахом
1-(4-Бромфеніл) етанолацетат	Br-Ph- CH(OAc)CH <sub>3</sub>	302-304	650±15	CAS номер: 14062-25-0 рідка або тверда речовина жовтоватого кольору з низьким плавленням
4-Бромбензойна кислота	Br-Ph- CO <sub>2</sub> H	524-529	573	CAS номер: 586-76-5 порошок від білого до коричньово-рожевого кольору



Таблиця 2.4

**Умови окиснення 4-брометилбензену озonom у льодяній ацетатній кислоті.  $V_{p.m.}=0,01-0,02$  л;  $V_r = 8,3 \cdot 10^{-3}$  л·с<sup>-1</sup>**

$[ArC_2H_5]_o$ , моль·л <sup>-1</sup>	$[O_3]_o \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup>	$[Mn(OAc)_2]_o$ моль·л <sup>-1</sup>	$[KBr]_o$ моль·л <sup>-1</sup>	T, К	$\tau$ , хв	Вихід 4- бромацето- фенону %
0,1-0,6	0,5-7,5	0-0,10	0-0,06	283-363	40-150	40,0-95,6

### 2.6.2 Визначення констант швидкостей реакції озону з досліджуваними сполуками

Вивчення кінетики окиснення 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних проводили у безградієнтному по газовій фазі реакторі типу “каталітична качка” (рис. 2.2) при струшуванні реакційної маси не менше, ніж вісім коливань за секунду ( $8 \text{ кол} \cdot \text{с}^{-1}$ ), що дозволяло працювати у кінетичних умовах.

Кінетику реакції вивчали методом спектрофотометрії. В умовах експерименту концентрація озону в газовій фазі по всій довжині реактора залишалася постійною, і дорівнювала концентрації озону на виході з реактора -  $[O_3]_r$ .

В реакторі між кожною бульбашкою газу і довколишнім об'ємом рідинної фази в умовах експерименту встановлюється рівновага:



де  $\alpha$  – коефіцієнт розчинності озону в рідкій фазі.

$$[O_3]_p = \alpha [O_3]_r \quad (2.10)$$

Коефіцієнт розчинності визначали спектрофотометричним методом Для цього в реактор типу «каталітична качка» (рис.2.2) завантажували 20мл розчинника і при різних температурах пропускали озонорисневу суміш. На КСП-4 знімали дані початкової і кінцевої оптичної густини ( $D_p$ ,  $D_k$ ), по різниці яких знаходили концентрацію озону:

$$[O_3]_o = \Delta D / (\varepsilon \cdot l) \quad (2.11)$$

де  $[O_3]$  - концентрація озону, моль·л<sup>-1</sup>;

$\Delta D$ - різниця оптичної густини;

$\varepsilon$  - коефіцієнт екстинкції;

$l$  - довжина кювети, 7 см.

За допомогою озонограми визначали кількість поглиненого озону (рис. 2.6) за формулою:

$$\Delta O_3 = \omega \cdot \left( [O_3]_{\text{п}} \tau - \int_0^{\tau} [O_3]_{\text{к}} d\tau \right), \text{ моль} \quad (2.12)$$

де  $[O_3]_{\text{п}}, [O_3]_{\text{к}}$  – концентрація озону відповідно на вході і виході з реактора, моль·л<sup>-1</sup>.

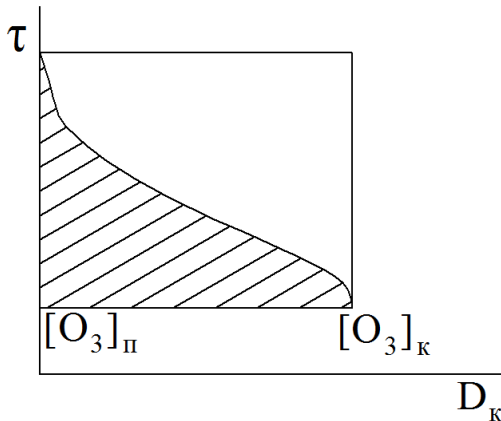


Рис. 2.6 Озонограма для визначення концентрації озону

Концентрацію озону розраховували по озонограмам графічним методом з використанням параболічної формули

Сімпсона [123].

В умовах стійкої рівноваги кожна зміна концентрації  $[O_3]_{\text{р}}$  в ацетатній кислоті відбивається на зв'язаній з нею величині  $[O_3]_{\text{г}}$  на виході з реактора.

Швидкість процесу має наступний вигляд:

$$W = k_{\text{еф.}} [O_3]_{\text{р}}^n [ArC_2H_5]^m \quad (2.13)$$

де  $k_{\text{еф.}}$  – ефективна константа швидкості, л·(моль·с)<sup>-1</sup>;  $n$  і  $m$  – порядок реакції за реагентами.

Також швидкість можна представити як функцію об'ємної швидкості і концентрацій з рівняння матеріального балансу:

$$W = \omega([O_3]_0 - [O_3]_r) \quad (2.14)$$

де  $\omega$  – питома швидкість подачі газу,  $\text{с}^{-1}$ ;

$[O_3]_0$  – концентрація озону на вході в колонку,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;

$[O_3]_r$  – концентрація озону на виході з колонки,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

З вище наведених рівнянь знаходимо  $k_{\text{еф}}$ :

$$k_{\text{еф.}} = \frac{\omega([O_3]_0 - [O_3]_r)}{[O_3]_p^n [\text{ArC}_2\text{H}_5]^m} \quad (2.15)$$

З врахуванням рівняння  $[O_3]_p = \alpha [O_3]_r$  рівняння (2.7) перетвориться в рівняння (2.16):

$$k_{\text{еф.}} = \frac{W}{[O_3]_p^n [\text{ArC}_2\text{H}_5]^m}, \quad (2.16)$$

де  $W = \frac{\omega([O_3]_0 - [O_3]_r)}{\alpha}$

Озонограми окиснення 4-брометилбензену, за якими розраховувалися константи швидкості і стехіометричні коефіцієнти за озonom, представлено на рис. 2.7.

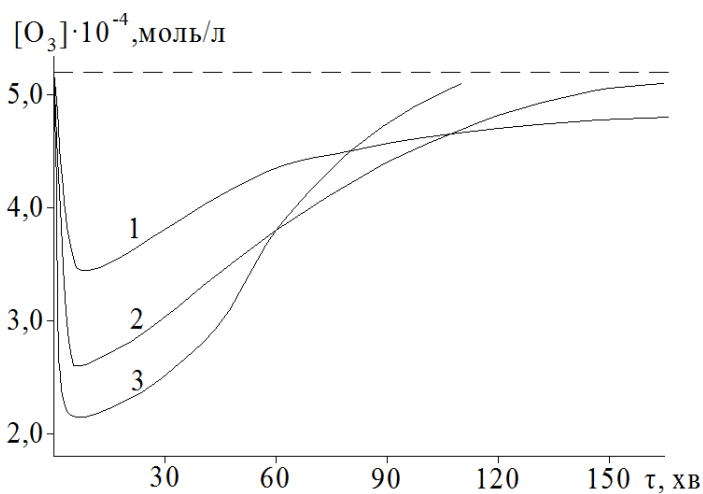


Рис. 2.7 Отримані озонограми окиснення 4-брометилбензену озonom в ацетатній кислоті при 283(1), 293(2), 303К (3).

Відносна помилка визначення констант швидкості реакції по описаному методу складає  $\pm 8-10\%$ .

## 2.7 Статистична обробка отриманих даних

Експериментальні дані обробляли за допомогою методів математичної статистики. Оцінку точності констант проводили за формулою (2.17) [124,125].

$$k = \bar{k} \pm \sqrt{\frac{\sum (k_i - \bar{k})^2}{n(n-1)}} \quad (2.17)$$

де:  $n$  – кількість дослідів;

$k_i$  – константа  $i$ -того дослідів;

$\bar{k}$  – середнє арифметичне значення констант.

Обробку отриманих результатів проводили методом найменших квадратів [125]. Стандартне відхилення ( $s$ ) і коефіцієнт кореляції ( $r$ ) обчислювали за формулами:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y_i)^2 - A \sum y_i - B \sum (x_i y_i)}{n-2}} \quad (2.18)$$

$$r = \frac{n \sum (x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{(n \sum (x_i)^2 - (\sum x_i)^2)(n \sum (y_i)^2 - (\sum y_i)^2)}} \quad (2.19)$$

де:  $x, y$  – змінні величини регресивного рівняння:  $y = A + Bx$ ;

$n$  – кількість пар значень  $(x_i, y_i)$ , ( $n > 2$ ).

## РОЗДІЛ 3

### ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙ 4-БРОМЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ПРОДУКТІВ ЙОГО ОКИСНЕННЯ З ОЗОНОМ В АЦЕТАТНІЙ КИСЛОТІ

В цьому розділі представлено експериментальні дослідження продуктів реакцій, кінетичні закономірності та вплив технологічних факторів на процес озонування 4-брометилбензену та продуктів його окиснення в середовищі льодяної ацетатної кислоти задля вивчення можливості окиснення за бічним ланцюгом субстрату.

#### 3.1 Окиснення 4-брометилбензену озонкисневою сумішшю

##### 3.1.1 Продукти реакції і вірогідні схеми перетворень

Окиснення 4-брометилбензену киснем за нормальних умов ( $T = 293\text{K}$ ;  $P = 0,1\text{МПа}$ ) в розчині ацетатної кислоти практично не відбувається. В присутності озону реакція протікає досить швидко і за умов дослідів (рис.3.1) закінчується за 3 години. Основними кінцевими продуктами є 4-бромацетофенон, 1-(4-бромфеніл)етанолацетат та аліфатичні пероксидні сполуки. Як проміжний продукт реакції ідентифіковано 1-(4-бромфеніл)-етанол, який виявлено у слідовій кількості. Склад продуктів реакції свідчить про наявність двох напрямів окиснення: за бічним ланцюгом і ароматичним кільцем. Вихід продуктів окиснення за бічним ланцюгом складає 48,0 %, з них 4-бромацетофенону – 40,0 %, 1-(4-бромфеніл)етанолацетату – 8,0 % (рис.3.1), що на 14 % вище ніж у випадку озонолізу етилбензену [5]. Звідси випливає, що введення в ароматичне кільце етилбензену дезактивує замінника суттєво підвищує його стійкість до дії озону, що відповідає сучасним уявленням щодо впливу природи замінників на реакційну здатність ароматичної сполуки [3]. У випадку озонолізу відбувається руйнування

бензенового кільця з утворенням озонідів – аліфатичних продуктів пероксидного характеру. Перетворення 4-брометилбензену за цим напрямком досягає 50,0%. Біля 2,0 % продуктів реакції залишилися не ідентифікованими (табл. 3.1) [126-128].

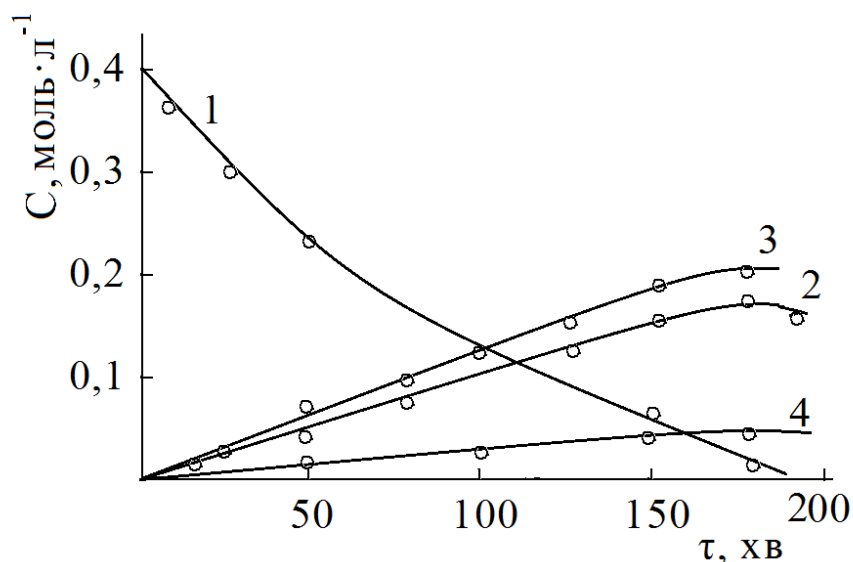


Рис. 3.1 Окиснення 4-брометилбензену озонкисневою сумішшю в ацетатній кислоті;  $T = 293 \text{ K}$ ;  $[AgH]_0 = 0,4$ ;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;  $V_{\text{ж}} = 0,01 \text{ л}$ ;  $\omega = 30 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$ ; Зміна концентрації 4-брометилбензену (1), 4-бромацетофенону (2), пероксидів (3), 1-(4-бромфеніл)етанолацетату (4).

На підставі даних дослідів (рис. 3.1) було складено матеріальний баланс окиснення 4-брометилбензену озоном в ацетатній кислоті (табл. 3.1). Як видно з табл. 3.1 серед продуктів окиснення 4-брометилбензену за етильною групою на всьому протязі реакції основним є 4-бромацетофенон та 1-(4-бромфеніл)етанолацетат. На ранніх стадіях реакції паралельно з кетоном накопичується слідові кількості 1-(4-бромфеніл)етанолу, який є проміжним продуктом окиснення 4-брометилбензену за бічним ланцюгом.

4-Бромацетофенон за умов експерименту є також проміжним продуктом озонування. Як видно з рис. 3.1, після 180 хвилин окиснення його концентрація у розчині поступово знижується, але, як буде показано далі,

утворення відповідної бензойної кислоти (згідно літературних даних щодо окиснення ацетофенону киснем [129]) за умов наших дослідів не відбувається. Однак, свідченням можливого окиснювального декарбоксілювання продуктів реакції при озонуванні 4-брометилбензену є утворення  $\text{CO}_2$  – 0,2 моль на 1 моль субстрату.

Таблиця 3.1

**Матеріальний баланс процесу окиснення 4-брометилбензену озонкисневою сумішшю за умов базового дослідів рис. 3.1.**

$\tau$ , хв.	Концентрація реагентів та сумарна концентрація, моль·л <sup>-1</sup>					
	4-БЕБ	ГП	4-БАФ	4-БЕА	$\Sigma$	неідентифіковані продукти
10	0,355	0,015	0,015	0,005	0,390	0,010
20	0,325	0,033	0,025	0,007	0,390	0,010
30	0,290	0,050	0,040	0,010	0,390	0,010
40	0,260	0,065	0,055	0,015	0,395	0,005
60	0,205	0,095	0,075	0,018	0,395	0,007
90	0,130	0,130	0,110	0,025	0,395	0,005
120	0,070	0,155	0,135	0,030	0,390	0,010
150	0,026	0,180	0,150	0,035	0,391	0,009
180	0,000	0,200	0,160	0,035	0,395	0,005
200	0,000	0,195	0,155	0,035	0,385	0,015

Ароматичні гідропероксиди з використанням застосованих методик аналізів не фіксуються. Проте, в реакційній масі в значній мірі ідентифіковано пероксиди аліфатичного характеру, які є продуктами деструкції ароматичного кільця (рис. 3.1, кр. 3). Вони є рідиною світло-жовтого кольору, розчинні в ацетатній кислоті та тетрахлоретані. З високою швидкістю реагують з КІ: за 1 годину утворюється кількість молекулярного йоду, яка відповідає одній гідропероксидній групі (табл. 3.2). Подальша витримка аналізованого розчину на протязі 24 годин не впливає на одержані результати аналізу. Таке відношення пероксидів до калій йодиду свідчить про утворення саме кінцевих гідропероксидних груп, які, взагалі, реагують з КІ протягом години, в той час, як діалкілпероксидні угруповання у багатьох випадках реагують за 20-24

години [122]. Методом об'ємного титрування, була показана у молекулі гідропероксиду однієї карбоксильної групи (сх.3.1).

Таблиця 3.2

**Вплив тривалості витримки розчинів аналізованих пероксидів 4-бром-етилбензену (умови окиснення див. рис. 3.1).**

Час окиснення, хв.	Концентрація пероксидів, моль·л <sup>-1</sup>	
	Після години витримки	Після 24 годин витримки
15	0,025	0,025
30	0,045	0,046
40	0,060	0,061
60	0,091	0,090
100	0,135	0,137
120	0,160	0,161
155	0,188	0,190
180	0,200	0,205

ІЧ-спектри пероксидів вказують на відсутність в структурі бензенових кілець та наявність смуг, характерних для карбонільних груп C=O (1705-1730 см<sup>-1</sup>) і гідропероксидних угруповувань (760, 1050, 1300 см<sup>-1</sup>). Отримані експериментальні дані, а також стехіометричний коефіцієнт за озоном, який при температурі 293 К досягає 2,7 (рис.3.2), є додатковим підтвердженням цих припущень, а також того, що аліфатичні пероксиди утворюються через озоніди і є мономерами лінійної будови.

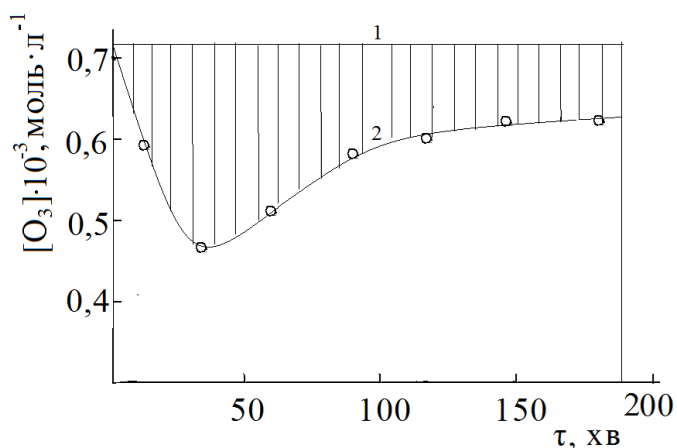
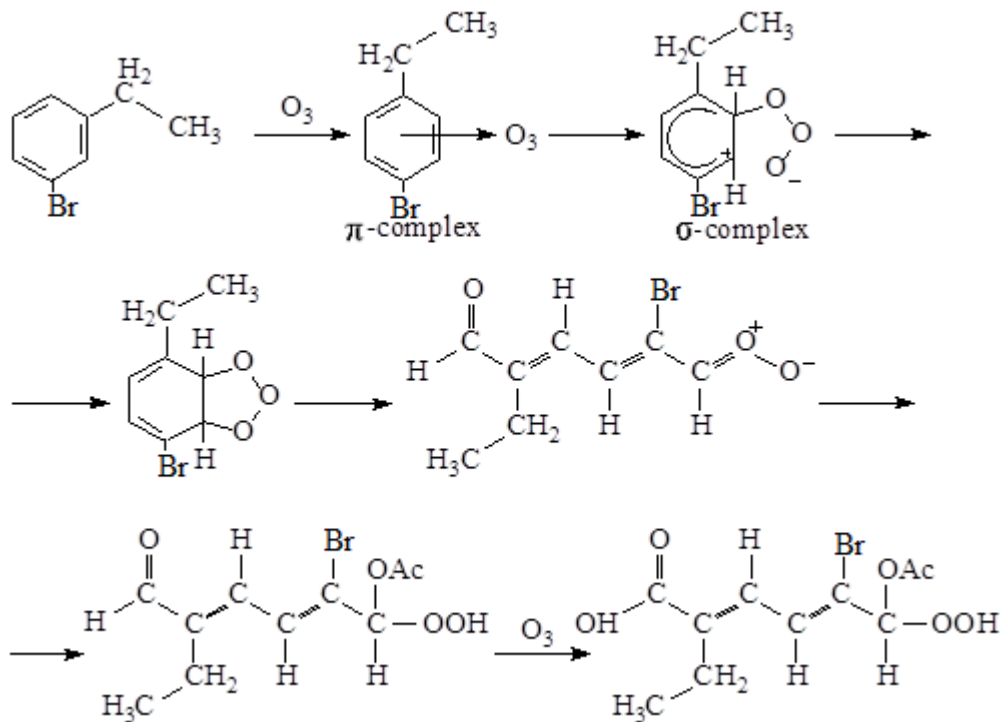


Рис. 3.2 Кінетика витрати озону на окиснення 4-брометилбензену при 293 К.  $[ArH]_0 = 0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;  $V_{\text{ж}} = 0,01 \text{ л}$ . 1 – Концентрація озону на вході у реактор; 2 – концентрація озону на виході з реактора.



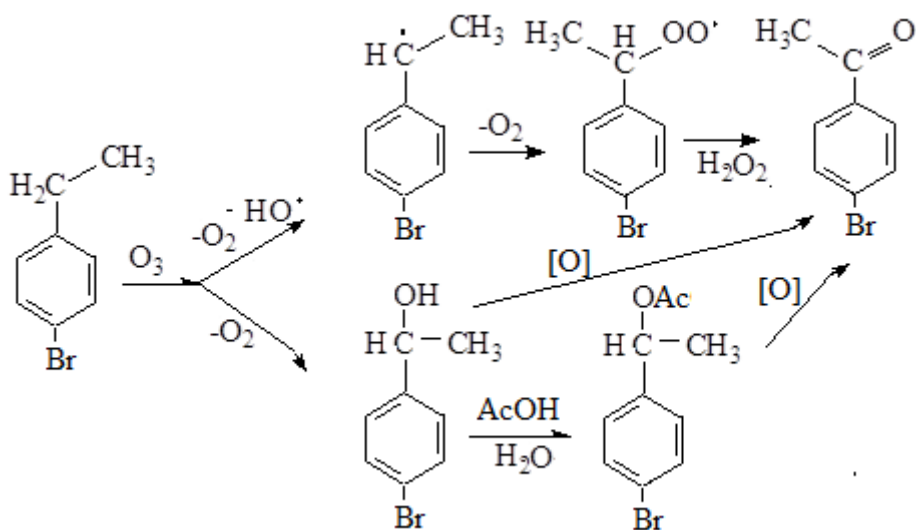
Окиснення 4-брометилбензену за ароматичним кільцем відбувається, перш за все, за відомою схемою Кріге [26]:

Схема 3.1

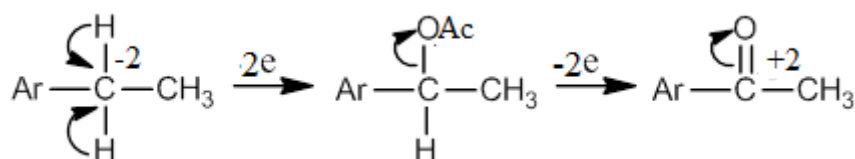


Ароматичні продукти окиснення 4-брометилбензену озонкисневою сумішшю утворюються за схемою, за якою етильна група перетворюється у відповідний пероксид, з подальшою його рекомбінацією у 1-(4-бромфеніл)етанол і 4-бромацетофенон [12]. Утворені за цією схемою спирт і кетон у свою чергу залучаються до окиснення і окиснювального декарбосилування:

Схема 3.2



На рис. 3.2 наведена кінетична крива, що характеризує витрати озону (кр.2) в реакції окиснення 4-брометилбензену при температурі 293 К. Розрахунки показують (див. розд. 2), що на окиснення 1 моль 4-брометилбензену витрачається 2,7 моль озону. З теоретичних уявлень при окисненні субстрату до 4-бромацетофенону і 1-(4-бромфеніл)етанолацетату (сх. 3.2) переміщуються відповідно 4 і 2 електрони, а при відновленні  $O_3$  – відповідно 2 і 4, тобто на утворення 1 моль 1-(4-бромфеніл)етанолацетату витрачається 1 моль озону, а 4-бромацетофенону – 2 моль озону.



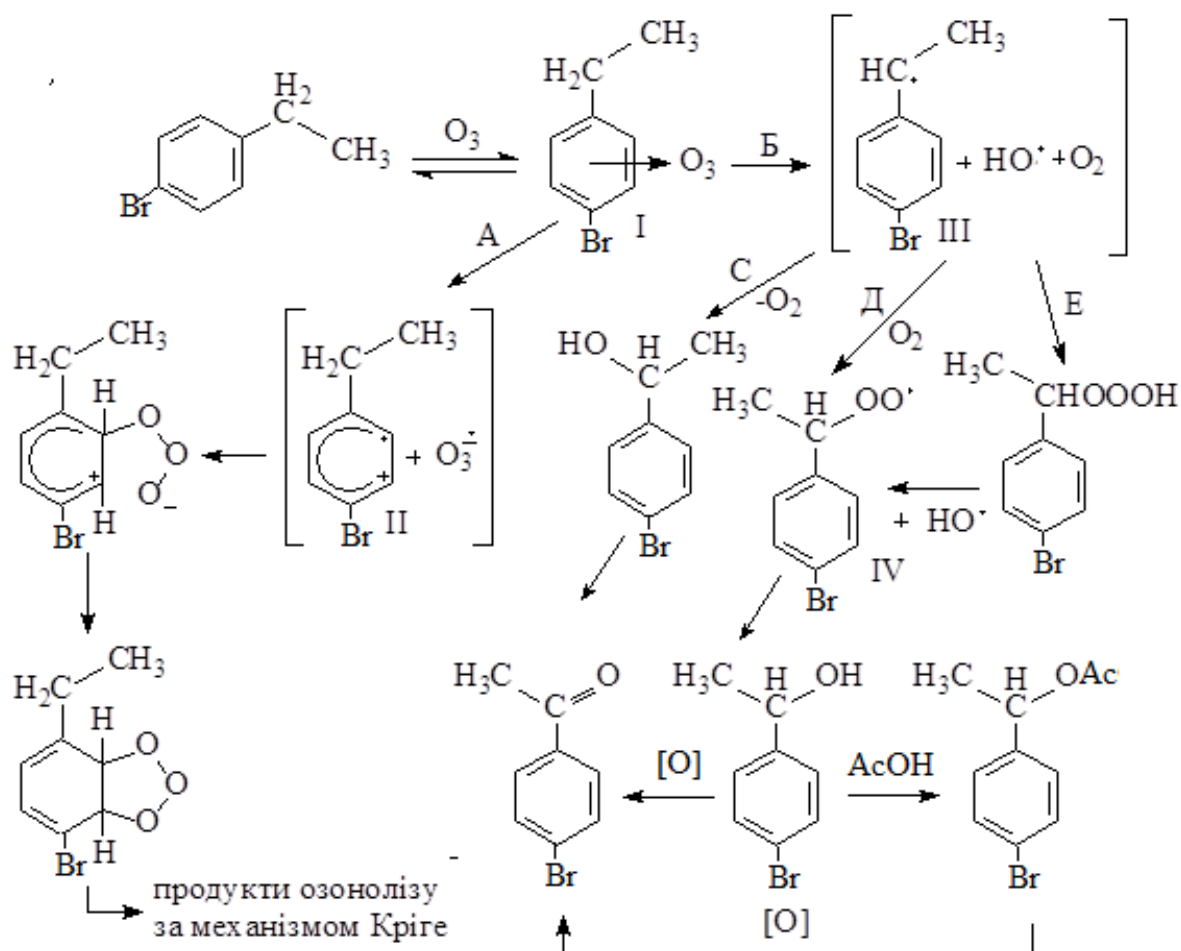
За схемою 3.1 на утворення 1 моль гідропероксиду необхідно також 2 моль озону. З урахуванням селективності за спиртом (8%) і кетоном (40%) та бензеновим кільцем (50%) розрахункова потреба в озоні складає  $1 \cdot 0,08 + 2 \cdot 0,40 + 2 \cdot 0,50 = 1,88$ , що на 0,82 моль менше практичної витрати озону озону. Звідси витікає, що озон, крім двох вище наведених шляхів, витрачається ще за іншими невідомими реакціями, що і потребує подальшого уточнення.

Загальний механізм озонування на початкових стадіях реакції може бути подібним до механізму окиснення ізопропілбензену [130,131].

Згідно схеми утворюється  $\pi$ -комплекс (I), далі - іон-радикальна пара (II) (напряма А), або радикальна пара (III) (напряма Б). Потім напряма А розвивається за схемою Кріге (сх. 3.1), а за напрямом Б при низьких температурах (приблизно 170 К) може утворюватись гідротриоксид (IV). При температурах 283-313 К гідротриоксид не ідентифікується сучасними методами аналізу за рахунок його нестійкості, і тому в умовах дослідів перетворення відбувається лише за напрямками С і Д.

Як показують одержані експериментальні та літературні дані [3] співвідношення напрямів А і Б залежить від хімічної будови субстрату. Етилбензен озонується за бічним ланцюгом на 34 % [5]. Введення в параположення бензенового кільця атома бромю сприяє підвищенню селективності

Схема 3.3



окиснення за бічним ланцюгом до 48%. Це пояснюється тим, що, по-перше, озон виступає у вивчених нами реакціях як електрофільна частинка, по-друге, атом бромю проявляє значний І-ефект, в результаті чого знижується  $\pi$ -електронна щільність не бензеновому кільці і таким чином гальмується атака озону у цьому напрямі і, по-третє, І-ефект Br-замісника у пара-положенні до етильної групи практично не впливає на електронну щільність  $\text{CH}_2$ -групи 4-брометилбензену. Такий перерозподіл електронної щільності у молекулі заміщеного етилбензену призводить до зниження швидкості реакції озону за бензеновим кільцем і підвищення швидкості його реакції за етильною групою.

### 3.1.2 Вплив концентрації реагентів та температури на швидкість і селективність окиснення 4-брометилбензену

З метою вивчення особливостей реакції 4-брометилбензену з озоном було досліджено кінетику окиснення, а саме вплив концентрації вихідних реагентів і температури на швидкість окиснення вихідної речовини та накопичення продуктів реакції.

### 3.1.2.1 Вплив концентрації 4-брометилбензену на кінетику його окиснення

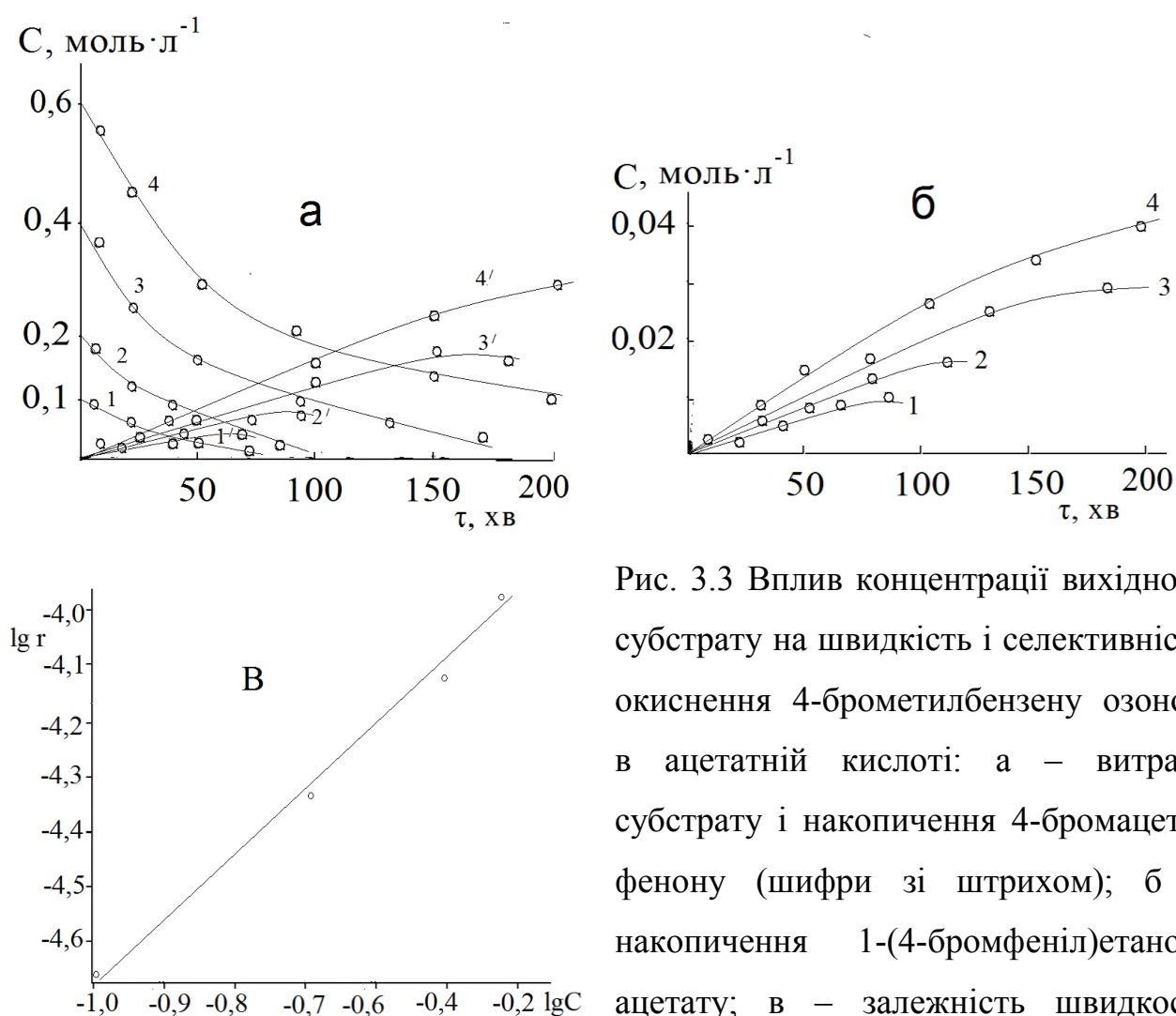


Рис. 3.3 Вплив концентрації вихідного субстрату на швидкість і селективність окиснення 4-брометилбензену озоном в ацетатній кислоті: а – витрата субстрату і накопичення 4-бромацетофенону (шифри зі штрихом); б – накопичення 1-(4-бромфеніл)етанол-ацетату; в – залежність швидкості реакції від концентрації 4-брометилбензену.

$[ArH]_0$ : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,6 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$

На рис. 3.3 наведено кінетика окиснення 4-брометилбензену озонкисневою сумішшю у розчині ацетатної кислоти при температурі 293 К,

а саме вплив його вихідної концентрації на швидкість окиснення (кр.1-4) та накопичення продуктів реакції (кр. 1'-4'). Дані рис. 3.3 та табл. 3.3 показують, що швидкість окиснення 4-брометилбензену і накопичення продуктів зростають з підвищенням концентрації вихідної речовини, а селективність окиснення за бічним ланцюгом практично залишається постійною, тобто у всіх випадках вихід 4-бромацетофенону знаходиться на рівні 40,0 %.

Таблиця 3.3

**Залежність швидкостей окиснення 4-брометилбензену від вихідної концентрації субстрату при 293 К**

$[\text{ArH}]_0$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\lg[\text{ArH}]_0$	$r_o \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$\lg r_o$
0,1	-1,0	0,416	-4,68
0,2	-0,7	0,510	-4,38
0,4	-0,4	0,740	-4,13
0,6	-0,2	0,970	-3,95

З залученням даних з початкових швидкостей реакції окиснення (рис.3.3 в, табл. 3.3) знайдений порядок реакції за 4-брометилбенzenом, який при температурі 293 К дорівнює 1.

**3.1.2.2 Вплив концентрації озону в озонокисневій суміші на кінетику окиснення 4-брометилбензену**

При температурі 293 К кисень практично не окиснює 4-брометилбензен. Введення в систему озону навіть у низьких концентраціях сприяє озонолітичним перетворенням. Як видно з рис. 3.4а вже при концентрації озону у газовій суміші  $8,0 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> спостерігається вичерпне окиснення субстрату (кр.1, 1'). Підвищення концентрації озону у газі суттєво прискорює швидкість окиснення 4-брометилбензену (кр.1-4) і накопичення 4-бромацетофенону (кр. 1'-4'): при концентрації озону  $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> реакція

закінчується за 3 години, в той час як при концентрації  $0,8 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> тривалість вичерпного перетворення субстрату зростає більш ніж у 2,8 рази.

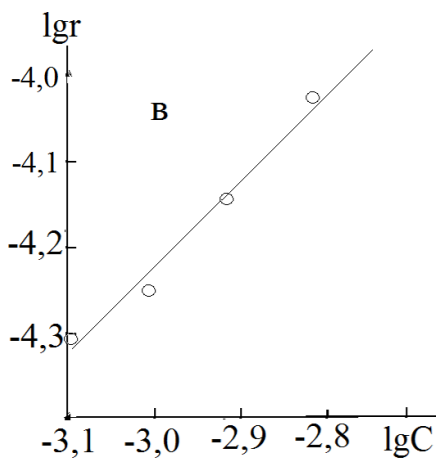
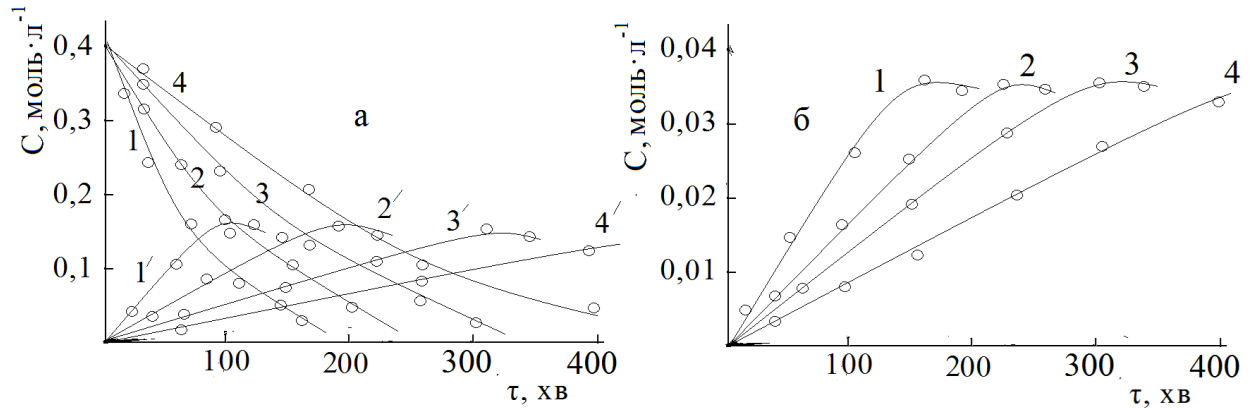


Рис. 3.4 Вплив концентрації озону на швидкість і селективність окиснення 4-брометилбензену озonom в ацетатній кислоті: а – витрата субстрату і накопичення 4-бромацетофенону (шифри зі штрихом); б – накопичення 1-(4-бромфеніл)-етанолацетату; в – залежність швидкості реакції від концентрації озону.  $[O_3]_0$ : 1– $1,6 \cdot 10^{-3}$ ; 2 – $1,2 \cdot 10^{-3}$ ; 3 – $1,0 \cdot 10^{-3}$ ; 4 – $0,8 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[ArH]_0 = 0,4$  моль·л<sup>-1</sup>

Інша залежність спостерігається для селективності окиснення за бічним ланцюгом: у вивченому концентраційному інтервалі  $[O_3]_0 = (1,6 - 0,8) \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>, вона не змінюється і досягає 48 %. Більша частина 4-брометилбензену (50%) підлягає деструктивному окисненню з утворенням аліфатичних гідропероксидів (рис.3.1).

Порядок реакції розрахований за початковими швидкостями окиснення субстрату дорівнює 1 (рис. 3.4 в). Звідси кінетичне рівняння для реакції має вигляд:

$$r = k_{\text{еф}}[ArC_2H_5]_0[O_3]_0 \quad (3.1)$$

### 3.1.2.3 Вплив температури на кінетику окиснення 4-брометилбензену

На кінетику окиснення 4-брометилбензену озonom суттєво впливає температура. З її підвищенням у вивченому інтервалі (283-333 К) спостерігається збільшення початкової швидкості окиснення 4-брометилбензену та накопичення кетону у три рази (рис. 3.5а,б, табл. 3.4). Селективність окиснення за бічним ланцюгом, тобто вихід 4-бромацетофенону майже не змінюється, і лише при температурах вищих за 303 К спостерігається поступове зниження виходу кетону. Це пояснюється тим, що 4-бромацетофенон у вивчених умовах окиснюється дуже повільно: як видно з рис. 3.6 початкова швидкість реакції окиснення втричі нижча ніж у 4-брометилбензену.

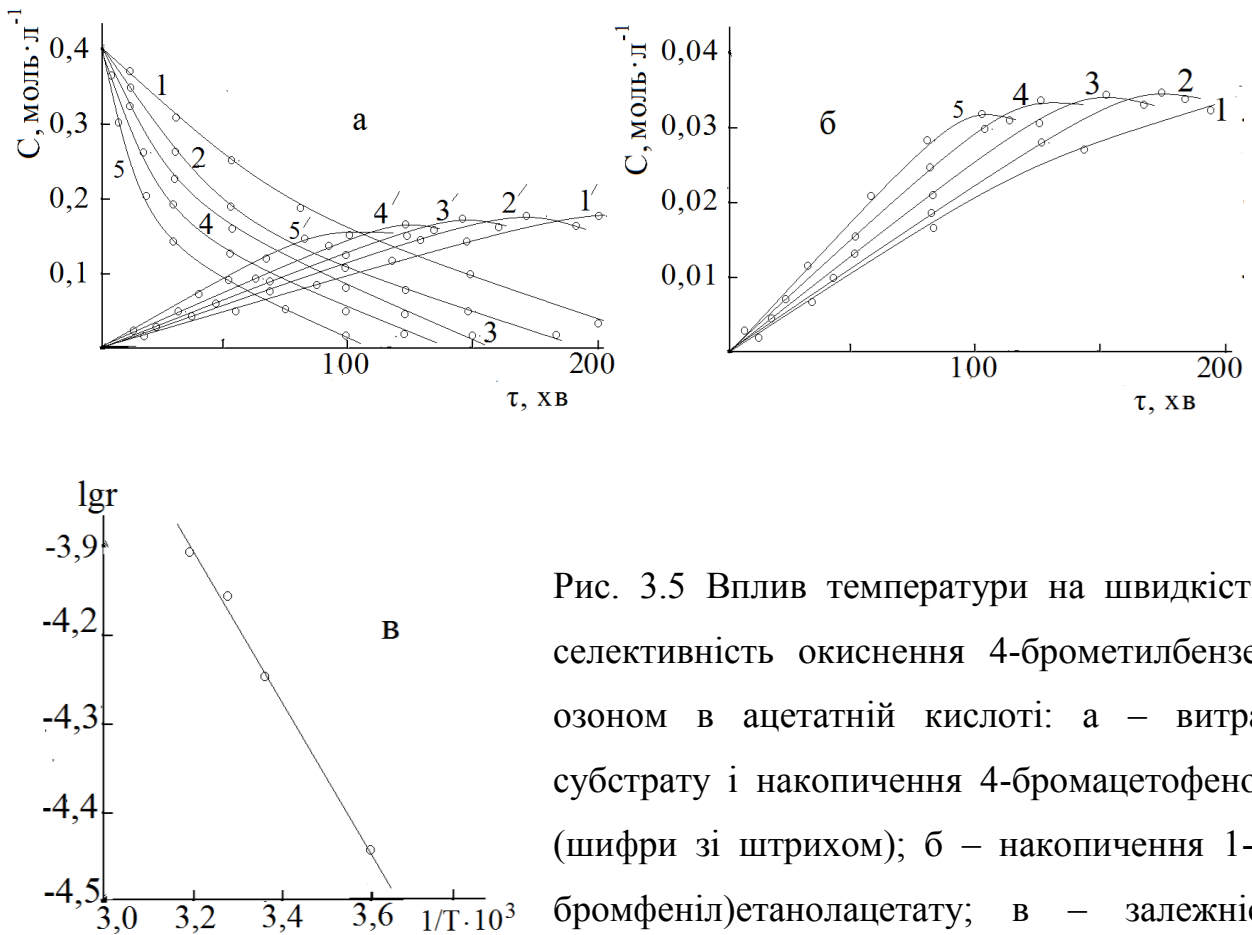


Рис. 3.5 Вплив температури на швидкість і селективність окиснення 4-брометилбензену озonom в ацетатній кислоті: а – витрата субстрату і накопичення 4-бромацетофенону (шифри зі штрихом); б – накопичення 1-(4-бромфеніл)етанолацетату; в – залежність швидкості реакції від температури.

$T$ : 1 – 283; 2 – 293; 3 – 303; 4 – 313; 5 – 333 К;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[ArH]_0 = 0,4$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$

### Кінетичні параметри окиснення 4-брометилбензену озonom в ацетатній кислоті при різних температурах (умови рис. 3.5)

T, K	$1/T \cdot 10^3$	$r_0 \cdot 10^4$ , моль · л <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>	$\lg r_0$	$E_{\text{ef}}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$A$ , кДж · моль <sup>-1</sup>
283	3,53	0,38	-4,35	25,0±2,5	2,4·10 <sup>9</sup>
293	3,41	0,72	-4,14		
303	3,30	0,83	-4,08		
313	3,19	1,03	-3,99		
333	3,00	1,33	-3,88		

Ефективна енергія активації процесу окиснення 4-брометилбензену розрахована за даними рис. 3.5в, дорівнює 25,0 кДж·моль<sup>-1</sup>.

### 3.2 Кінетика утворення 1-(4-бромфеніл)етанолацетата

Як вже відмічалось 4-брометилбензен окиснюється озonom через проміжний продукт 1-(4-бромфеніл)етанол, який за умов дослідів ідентифікується тільки у слідових кількостях ( $\approx 10^{-4}$  моль · л<sup>-1</sup>) завдяки високій схильності до перетворення у відповідний ацетат та 4-бромацетофенон (сх. 3.2).

1-(4-Бромфеніл)етанолацетат накопичується паралельно з 4-бромацетофеноном з концентрацією, яка майже у 5 разів менше за концентрацію кетону (рис.3.1), тобто селективність за ацильованим спиртом знаходиться на рівні 8 %.

Як видно з рис. 3.3б та 3.4б 1-(4-бромфеніл)етанолацетат накопичується в системі пропорційно з концентрацією кетону, швидкість його утворення зростає з підвищенням концентрації реагуючих речовин, а селективність утворення майже не змінюється у вивчених концентраційних межах реагентів.

Швидкість накопичення 1-(4-бромфеніл)етанолацетату також залежить від температури озонування 4-брометилбензену. З підвищенням її з 283 до 303



К швидкість зростає у 2 рази. Селективність окиснення за ацильованим спиртом у вивченому інтервалі температур практично не змінюється (рис.3.5б).

### **3.3 Окиснення 4-бромацетофенону озонкисневою сумішшю**

#### **3.3.1 Продукти окиснення 4-бромацетофенону**

4-Бромацетофенон порівняно з 4-брометилбенzenом є більш стійким до дії озону (табл.3.9, 3.10). Передбачається, що при озонуванні 4-брометилбензену він утворюється переважно за реакцією диспропорціювання пероксиду (сх.3.3) і є основним ароматичним продуктом реакції. Його максимальний вихід (40 %) припадає на час повної конверсії 4-брометилбензену (180 хв), після чого він починає далі окиснюватись.

Для визначення шляхів перетворення 4-бромацетофенону було вивчено кінетику його реакції з озоном.

Проведені дослідження показали, що за умов дослідів в температурному інтервалі 283-333 К молекулярний кисень 4-бромацетофенон практично не окиснює. Озон, як більш потужний окисник (1,86 і 2,04 В) за цих умов піддає кетон окисненню, але досить повільно: реакція перебігає тривалий час з постійною швидкістю і закінчується за 11,5 годин за умов повної витрати кетону (рис. 3.6). Серед продуктів реакції ідентифіковано, переважно, пероксиди – продукти руйнування бензенового кільця (77,0 %) та невеликі кількості 4-бромбензойної кислоти (рис. 3.6), а у відходячих газах значні кількості CO<sub>2</sub>. Характерно, що відсутність бензойної кислоти відзначалося і при озонуванні ацетофенону [132]. Гідропероксид 4-бромацетофенону за β-атомом карбону бічного ланцюга за умов окиснення і застосованих методик не визначається.

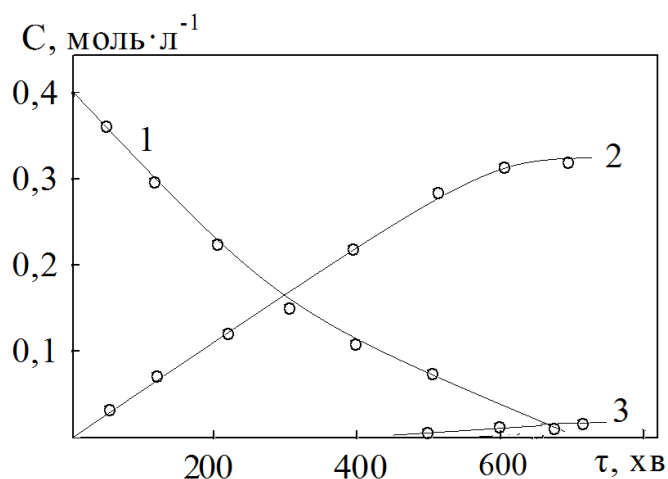


Рис. 3.6 Окиснення 4-бромацетофенону озонкисневою сумішшю в ацетатній кислоті: витрата 4-бромацетофенону (1); накопичення аліфатичних пероксидів (2) та 4-бромбензойної кислоти (3).  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $[ArC(O)CH_3]_0 = 0,4$  моль·л<sup>-1</sup>,  $T = 293$  К;  $\omega = 30$  л·год<sup>-1</sup>,  $V_p = 10$  мл.

Таблиця 3.5

**Вплив тривалості витримки розчинів аналізованих пероксидів 4-бромацетофенону (умови окиснення див. рис. 3.6).**

Час окиснення, хв.	Концентрація пероксидів, моль·л <sup>-1</sup>	
	Після години витримки	Після 24 годин витримки
30	0,05	0,05
60	0,10	0,11
150	0,18	0,18
240	0,21	0,22
330	0,23	0,23
420	0,27	0,28
510	0,28	0,28
600	0,29	0,29
690	0,31	0,31

Аліфатичні пероксиди, тобто продукти руйнування бензенового кільця, залишаються після відгону розчинника у вигляді в'язкої рідини світло-жовтого кольору, розчинні у дихлоретані, ацетатній кислоті, реагують з калій йодидом на протязі однієї години, що свідчить про наявність в їх молекулі однієї гідропероксидної групи (табл.3.5) (див. розд. 3.1.1).

### 3.3.2 Вплив концентрації реагентів та температури на швидкість і селективність окиснення 4-бромацетофенону

Початкова швидкість окиснення 4-бромацетофенону залежить як від вихідних концентрацій реагуючих речовин, так і температури реакції.

На рис. 3.7 наведено кінетичні криві витрачання кетону при різних концентраціях озону в озонкисневій суміші. З даними рис. 3.7а видно, що початкова швидкість витрати кетону зростає з підвищенням концентрації озону у газовій фазі. Порядок за озonom, знайдений із застосуванням початкових швидкостей реакції дорівнює 1 (рис. 3.7б).

Швидкість окиснення 4-бромацетофенону за умов дослідів змінюється пропорційно його початковій концентрації (рис. 3.8а). При початкових концентраціях кетону в інтервалі  $0,1-0,4$  моль·л<sup>-1</sup> основними продуктами реакції є аліфатичні пероксиди, вміст яких в окисдаті практично не змінюється (77,0 %). Порядок реакції за 4-бромацетофеноном, розрахований за початковими швидкостями дорівнює 1 (рис.3.8б).

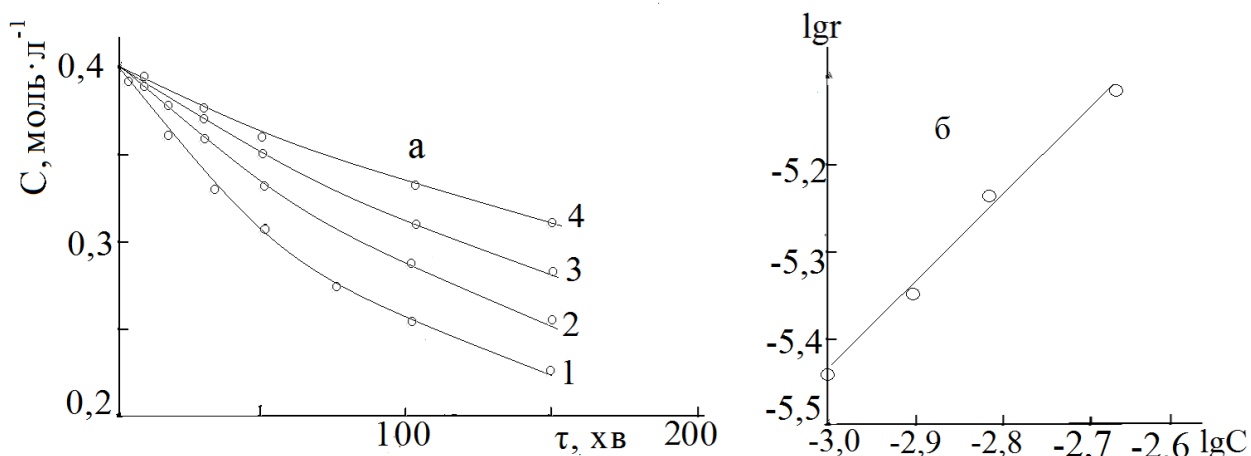


Рис. 3.7 Вплив концентрації озону на швидкість і селективність окиснення 4-бромацетофенону озonom в ацетатній кислоті: а – витрата 4-бромацетофенону; б – залежність швидкості реакції від концентрації озону.  $[O_3]_0$ : 1 –  $1,6 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $1,4 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $1,2 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[ArH]_0 = 0,4$  моль·л<sup>-1</sup>;  $T = 293K$ .

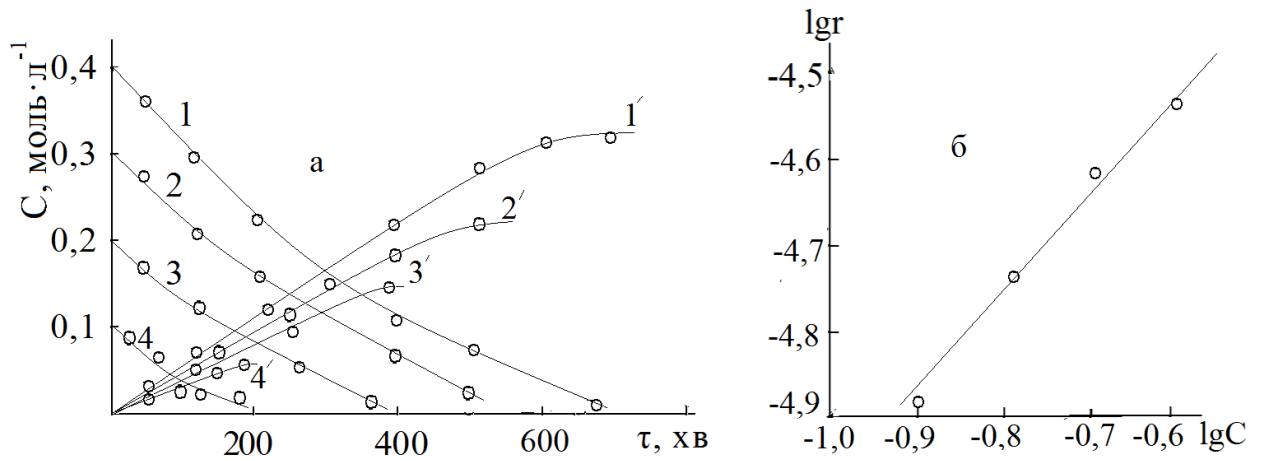


Рис. 3.8 Вплив концентрації субстрату на швидкість і селективність окиснення 4-бромацетофенону озonom в ацетатній кислоті: а – витрата субстрату і накопичення аліфатичних пероксидів (шифри зі штрихом); б – залежність швидкості реакції від концентрації 4-бромацетофенону.  $[ArH]_0$ : 1 – 0,4; 2 – 0,3; 3 – 0,2; 4 – 0,1 моль·л<sup>-1</sup>;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $T = 293$  К.

З отриманих даних рівняння для початкової швидкості окиснення 4-бромацетофенону має наступний вигляд:

$$r = k_{\text{ef}}[ArC(O)CH_3]_0[O_3]_0 \quad (3.2)$$

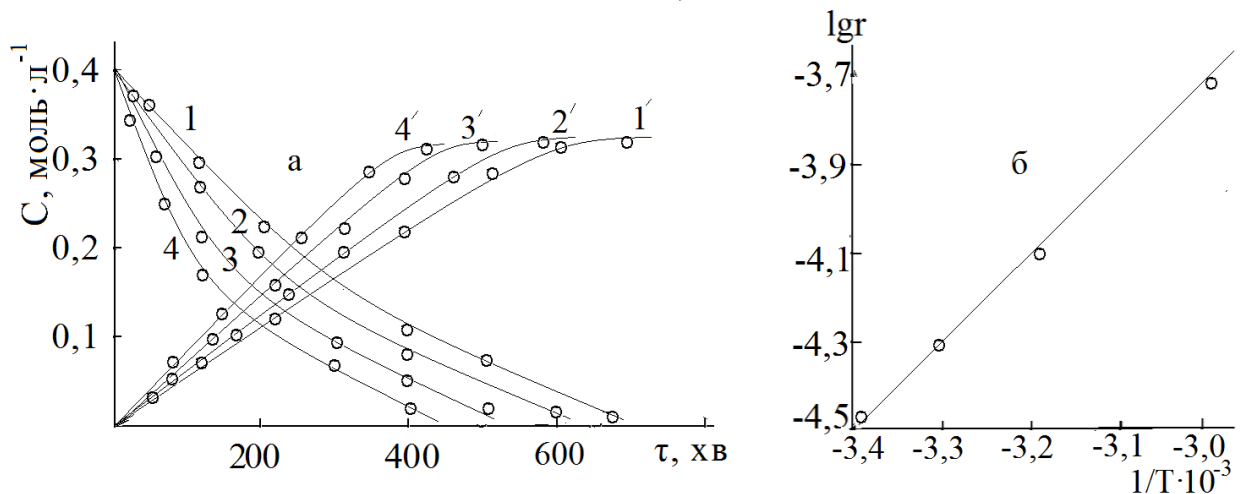


Рис. 3.9 Вплив температури на швидкість і селективність окиснення 4-бромацетофенону озonom в ацетатній кислоті: а – витрата субстрату і накопичення пероксидів (шифри зі штрихом); б – залежність швидкості реакції від температури.  $T$ : 1 – 293; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 333 К;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[ArH]_0 = 0,4$  моль·л<sup>-1</sup>

Початкова швидкість окиснення 4-бромацетофенону суттєво залежить від температури (рис. 3.9). З підвищенням її з 293 до 333 К швидкість зростає у 4 рази. При цьому час, за яким кетон цілком витрачається скорочується з 11,5 до 8 годин. В заданому температурному інтервалі ідентифікуються лише пероксиди – продукти руйнування бензенового кільця. Ступень руйнування ароматичної системи майже не залежить від температури і коливається у межах 77,0 %. Кількість фіксованого у газовій фазі  $\text{CO}_2$  повільно зростає. При температурі 293 К на моль субстрату утворюється приблизно моль  $\text{CO}_2$ , а при 333 К на 17 % більше.

За даними рис. 3.9б з використанням початкових швидкостей окиснення була розрахована енергія активації реакції озонування 4-бромацетофенону –  $34,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  (табл. 3.6), що є дещо вищою за енергію активації реакції озонування 4-брометилбензену ( $25,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , табл.3.4).

Таблиця 3.6

**Кінетичні параметри окиснення 4-бромацетофенону озonom в ацетатній кислоті при різних температурах (умови рис. 3.9)**

T, K	$1/T \cdot 10^3$	$r_0 \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$\lg r_0$	$E_{\text{эф}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	A, кДж·моль <sup>-1</sup>
293	3,41	0,30	-4,50	34,5±3,4	1,3·10 <sup>12</sup>
303	3,30	0,51	-4,29		
313	3,19	0,78	-4,10		
333	3,00	1,30	-3,88		

Таким чином, характерним для озонування 4-бромацетофенону є

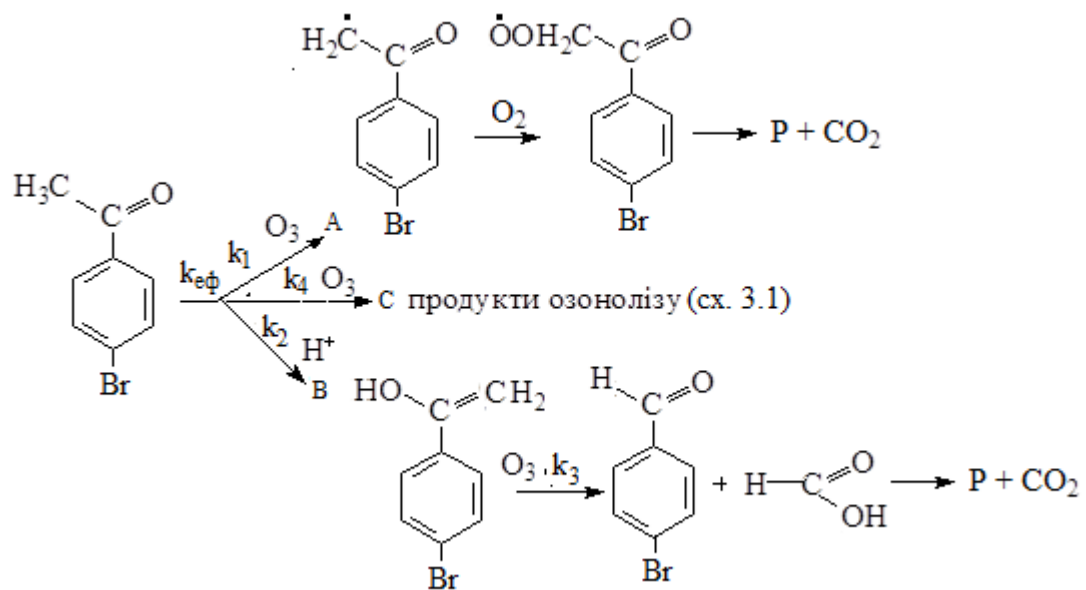
- низька швидкість реакції, яка у 6 разів менша ніж у випадку 4-брометилбензену;
- переважним є утворення пероксидів – продуктів руйнування бензенового кільця;
- гіпотетично, лише 23 % кетону може окиснюватись за бічним ланцюгом;

- відсутність у продуктах реакції гідропероксиду 4-бромацетофенону;
- утворення 1 моль діоксиду карбону на моль витраченого 4-бромацетофенону.

### 3.3.3 Вірогідні схеми перетворень 4-бромацетофенону

Виходячи з вище наведених і літературних даних [44,45,133] озонування 4-бромацетофенону можна описати схемою:

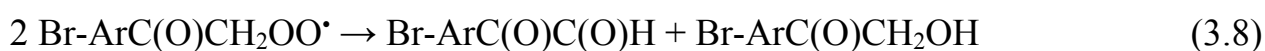
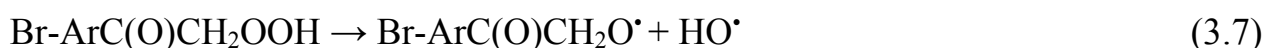
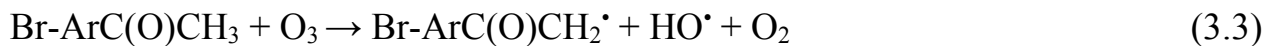
Схема 3.5



де  $k_{\text{эф}}$  – ефективна константа швидкості окиснення 4-бромацетофенону, яка включає усі напрямки окиснення,  $\text{л}\cdot(\text{моль}\cdot\text{с})^{-1}$ .

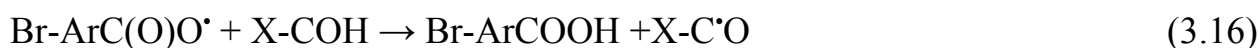
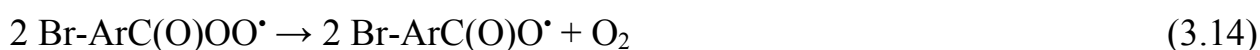
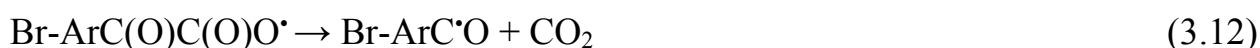
Наведена схема 3.5 передбачає вірогідні три напрямки окиснення: А – за кетоформою, В – за енольною формою і напрям С – за бензеновим кільцем. За цією схемою  $k_{\text{эф}} = k_1 + (k_2+k_3) + k_4$ . Припускається, що в початковий період реакції продукти утворюються у незначних кількостях і тому майже не впливають на розвиток процесу, а складові  $k_{\text{эф}}$  є пропорційними вмісту певних продуктів реакції:  $k_4 = 0,009 \cdot 0,77 = 6,9 \cdot 10^{-3}$ , а  $k_1 + (k_2+k_3) = 0,009 \cdot 0,23 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ л}\cdot(\text{моль}\cdot\text{с})^{-1}$ . Розглянемо можливі схеми перетворення кетону окремо за кожним напрямом.

Напряг А стосується окиснення 4-бромацетофенону через кетоформу. За умов, коли гідропероксид кетону не утворюється, схему окиснення можна представити класичним перетворенням [12,134], в якому реакціями (3.6) і (3.7)



нехтують, оскільки пероксидний радикал, утворений в реакції (3.5), вочевидь, швидше рекомбінує за реакцією (3.8). Наприклад, при  $T = 293 \text{ K}$ ,  $k_{3,3} + k_{3,4} = 0,009 \cdot 0,23 = 2,1 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_{3,8} \approx 2 \cdot 10^6$  [134] л·(моль·с)<sup>-1</sup>. За умов стаціонарності концентрації радикалів  $r_{3,3+3,4} = r_{3,8}$ ;  $[\text{ArOO}\cdot] = (r_{3,3+3,4} / r_{3,8})^{1/2} = 0,82 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>, тоді  $r_{3,6} = 0,05 \cdot 0,82 \cdot 10^{-6} \cdot 0,4 = 1,6 \cdot 10^{-8}$  моль ·(л·с)<sup>-1</sup>, а  $r_{3,8} = 2 \cdot 10^6 \cdot (0,82 \cdot 10^{-6})^2 = 1,34 \cdot 10^{-6}$  моль ·(л·с)<sup>-1</sup>, тобто  $r_{3,8} / r_{3,6} = 1,34 \cdot 10^{-7} / 0,16 \cdot 10^{-7} = 84$ .

Утворення  $\text{CO}_2$  і слідових кількостей 4-бромбензойної кислоти можна описати гіпотетичною схемою перебігу реакцій (3.3-3.5-3.8) і далі [12,112,134]:



де X- будь-який радикал.

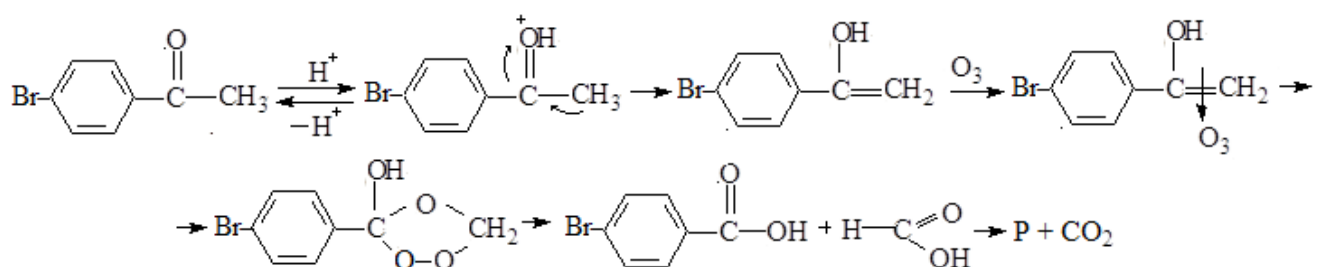
За приведеною схемою пероксидні радикали рекомбінують з утворенням 4-бромфенілглюксалевого ангідриду (3.8). Але його відсутність серед продуктів реакції свідчить про його швидке окиснення (3.9) з подальшою рекомбінацією відповідного пероксиду з перетворенням його до оксокарбонільного, фенілкарбонільного радикалів та  $\text{CO}_2$  (3.11, 3.12). Подальше окиснювальне перетворення фенілкарбонільного радикалу веде до продуктів, серед яких можуть бути  $\text{CO}_2$  (3.15), 4-бромбензойна кислота (3.16) та бромфенільні радикали (3.15) з подальшою їх конденсацією між собою (3.17).

Для підтвердження основних шляхів утворення  $\text{CO}_2$  було проведено озонування 4-бромбензальдегіду та 4-бромбензойної кислоти і показано, що альдегід на 49 % перетворюється у відповідну бензойну кислоту, при цьому на моль окисненого альдегіду виділяється 0,85 моль  $\text{CO}_2$ . 4-Бромбензойна кислота також озонується з виділенням  $\text{CO}_2$  у мольному співвідношенні 1:1.

Продукти конденсації не ідентифікуються, але зафіксовано на внутрішній поверхні реактора оливоподібної плівки.

Напряв В передбачає окиснення через енольну форму 4-бром-ацетофенону, оскільки відомо, що кетони (у тому числі і 4-бромацетофенон) енолізуються у присутності кислот, особливо мінеральних [135]. Наприклад [133,134], ацетофенон в ацетатній кислоті при температурі 403 К за наявності манган(II) ацетату окиснюється киснем та енолізується з однаковою швидкістю, тобто швидкість окиснення ацетофенону лімітується швидкістю його енолізації. Озонування 4-бромацетофенону через його енольну форму може бути описано схемою [135,136]:

Схема 3.6





Кінетичний аналіз особливостей окремих стадій цієї схеми показує, що утворення ідентифікованих продуктів реакції через енолізацію займає незначне місце у загальному процесі окиснення кетону оскільки:

1) льодяна ацетатна кислота за низького ступеня іонізації ( $\alpha \rightarrow 0$ , у 1N розчині  $\alpha = 0,016$  [135]) не може помітно каталізувати кето-єнольне перетворення, наприклад, 4-бромацетофенон за відсутності каталізу може енолізуватися з постійною швидкістю  $10^{-7} \text{ с}^{-1}$  (прийнято за даними по ацетоацетатному естеру  $k_1 = 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ , при 288 K), а вміст єнольної форми не може перевищувати  $10^{-5} \%$  [137];

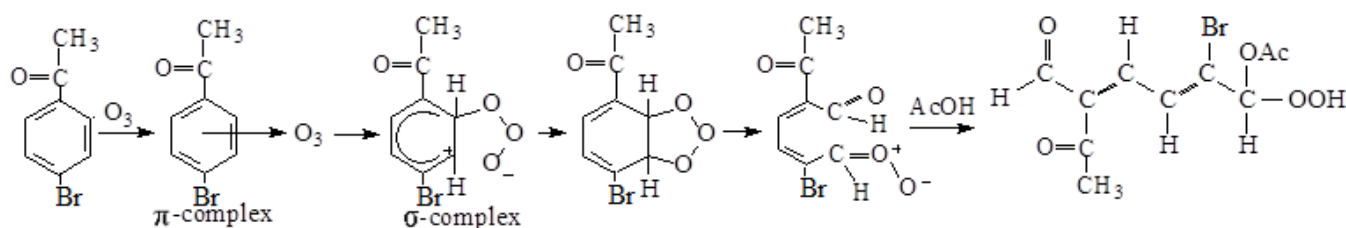
2) співвідношення значень  $r_2$  і  $r_3$  показує, що лімітуючою стадією окиснення 4-бромацетофенону озonom є стадія енолізації ( $r_2 = 0,4 \cdot 0,23 \cdot 7,7 \cdot 10^{-7} = 0,71 \cdot 10^{-7}$ ;  $r_3 = 0,09 \cdot 0,4 \cdot 0,23 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с);

3) з наведеного вище витікає, що 4-бромацетофенон за умов його енолізації повинен озонуватись з  $r_2 = 0,71 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с), в той час як в експерименті він реагує за бічним ланцюгом з набагато вищою швидкістю  $r_3 = 1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с).

Таким чином, склад продуктів реакції (незначні кількості 4-бромбензойної кислоти та  $\text{CO}_2$ ) показує на те, що напрям В не відіграє помітну роль в процесі озонування 4-бромацетофенону за бічним ланцюгом.

За кінетичними даними рис. 3.1 основним напрямом озонування 4-бромацетофенону є озоноліз (напрямок С). Механізм озонування за цим напрямом не вивчався, але за аналогією [45] його можна представити наступним чином:

Схема 3.7



### 3.4 Кінетика реакції окиснення 4-брометилбензену та 4-бромацетофенону озonom

Вивчення кінетики реакції озону з 4-брометилбенzenом та його кетоном в ацетатній кислоті проводили за методикою, наведеною у розд. 2 при струшуванні реактору типу “каталітична качка” зі швидкістю не менше 9 коливань за секунду (рис. 3.10). Для визначення ефективної константи швидкості реакції озону з вихідною речовиною застосовували методику, за якою готували розчин субстрату певної концентрації в ацетатній кислоті. Точний об'єм розчину вводили в реактор, що містив певний об'єм льодяної ацетатної кислоти, після чого при струшуванні термостатованого реактора пропускали озонорисневу суміш. Кінетичні закономірності реакції вивчали, за допомогою спектрофотометричного методу (див. розділ 2).

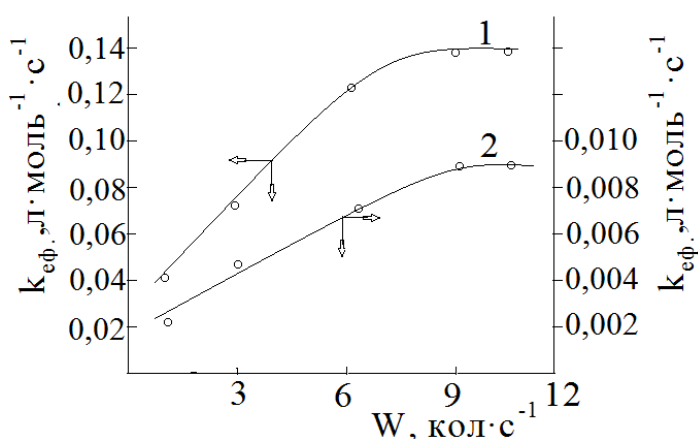


Рис. 3.10 Залежність ефективної константи швидкості реакції озону з 4-брометилбенzenом (1) та 4-бромацетофенонem (2) в ацетатній кислоті від числа коливань реактора при 293 К.

Реакція озону з 4-брометилбенzenом та 4-бромацетофенонem при температурі до 293 К має перший порядок за реагентами (рис. 3.3,3.4,3.7,3.8), а вираз для швидкостей цих реакцій має вигляд (рів. 3.1, 3.2).

Знайдені константи швидкості витрати озону з даними ароматичними сполуками є ефективними (табл.3.7) і характеризують сумарну швидкість реакції озону за усіма напрямми (сх. 3.3,3.5). Для уточнення механізму взаємодії озону з 4-брометилбенzenом і 4-бромацетофенонem та їх заміщеними були визначені ефективні константи швидкості деяких реакцій з заміщеними в р- та m-положення бензенового кільця Як видно з рис. 3.11 між

реакційною здатністю субстрату в реакції з озоном і природою замісника існує лінійна залежність, що описується рівнянням Гамета. Визначене значення  $\rho$  для серії етилбензенів дорівнює -1,25 (рис.3.11а), а для ацетофенонів – -1,76 (рис.3.11б), що вказує на електрофільні механізм взаємодії озону з алкілбензенами.

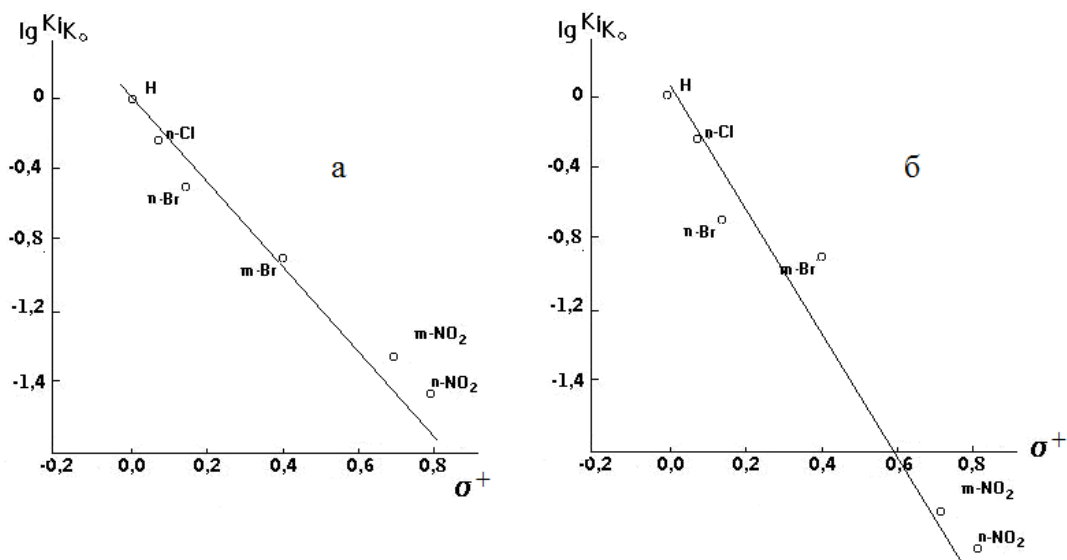


Рис. 3.11 Залежність ефективної константи швидкості реакції озону з заміщеними етилбензеном (а) та ацетофеноном (б) в ацетатній кислоті при 293 К від величини  $\sigma^+$ .

Таблиця 3.7

**Константи швидкості реакції озону з 4-брометилбензеном та його кетоном в розчині ацетатної кислоти при 293К.**

Сполуки	$[O_3]_0 \cdot 10^3$ моль·л <sup>-1</sup>	$[ArH]_0 \cdot 10^2$ , моль·л <sup>-1</sup>	$k_{\text{еф}}, \text{л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$
Етилбензен	0,8÷1,6	0,1÷0,6	0,4±0,04
4-Брометилбензен	0,8÷1,6	0,1÷0,6	0,14±0,01
4-Нітроетилбензен	1,0÷1,6	0,1÷0,6	0,015±0,001
Ацетофенон	0,8÷1,6	0,1÷0,4	0,042±0,003
4-Бромацетофенон	0,8÷1,6	0,1÷0,4	0,009±0,0007
4-Нітроацетофенон	0,8÷1,6	0,1÷0,4	0,0006±0,00006

Для проведення оціночних розрахунків співвідношення  $(k_1+k_2)$  для напрямку А і Б до  $k_{oz}$  припускалося, що на початку реакції відношення продуктів реакцій за цими напрямками є пропорційним кількості поглиненого озону (табл. 3.8).

Таблиця 3.8

**Розрахункові значення констант швидкості реакції озону за бічним ланцюгом і бензеновим кільцем при 293 К**

Сполуки	Селективність окиснення за бічним ланцюгом, %	Константи швидкості, л·(моль·с) <sup>-1</sup>			
		$k_{ef}$	$k_1$	$k_{Oz}$	$k_1/k_{oz}$
4-Брометилбензен	48,0	0,140	0,067	0,073	0,92
4-Бромацетофенон	23,0	0,009	0,0021	0,0069	0,30

Визначення констант швидкості реакції озону з реагентами проводили із застосуванням методик для незворотних реакцій псевдопершого порядку за умов, коли  $[O_3]_o = \text{const}$  або  $[ArH]_o \gg [O_3]_o$ . Як приклад, на рис. 3.12 наведені графічні дані реакції озону з 4-брометилбенzenом при температурі 303 К, побудовані з використанням формули:

$$\lg[C]_i = \lg[C]_o - 0,434kt \quad (3.18)$$

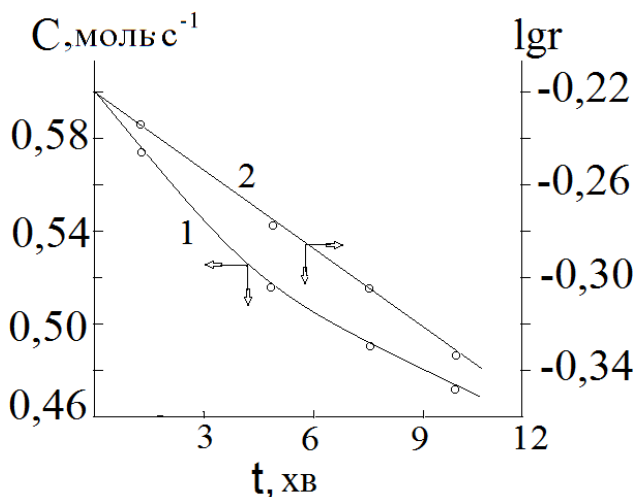


Рис. 3.12 Кінетична крива окиснення 4-брометилбензену озonom при 303 К (1) та її напівлогарифмічна анаморфоза (2).

Одержане за формулою (3.18) значення  $k_{ef}$  для температури 303 К – 0,26 л·(моль·с)<sup>-1</sup> перевірялося із застосуванням формули:

$$k' = (2,303/\tau) \lg([C]_o/[C]_i) \quad (3.19)$$

$$k_{ef} = k' / [O_3]_o \quad (3.20)$$

де  $[O_3]_o$  – концентрація озону у газовій фазі, моль·с<sup>-1</sup>;  $[C]_o$  – поточна концентрація 4-брометилбензену, моль·с<sup>-1</sup>;  $[C]_i$  – текуча концентрація 4-брометилбензену, моль·с<sup>-1</sup>.

Ефективні константи швидкості озонування 4-брометилбензену і 4-бром-ацетофенону за різних умов наведені в таблицях 3.9 та 3.10.

Як видно з табл. 3.9, 3.10 і рис. 3.13-3.16 за певних температур перший порядок реакції за реагентами відтворюється при температурах до 293 К, при більших температурах встановлюється нова лінійна залежність  $k_{\text{еф}}$  від  $([O_3]_o/[ArH]_o)^{0,5}$ :

$$k_{\text{еф}} = k' + k'' ([O_3]_o/[ArH]_o)^{0,5} \quad (3.21)$$

За цих умов швидкість витрати озону описується рівнянням:

$$r = k'[O_3]_o[ArH]_o + k''[O_3]_o^{1,5} [ArH]_o^{0,5} \quad (3.22)$$

де  $k'$  - ефективна константа швидкості неланцюгової,  $k''$  - ланцюгової реакції.

Таблиця 3.9

**Кінетичні параметри реакції озону з 4-брометилбенzenом в ацетатній кислоті.  $[O_3]_o = (0,8-1,6) \cdot 10^{-3}$ ;  $[ArH]_o = (0,1 - 0,6)$  моль·л<sup>-1</sup>**

Т, К	$([O_3]_o/[ArH]_o)^{0,5}$	$k_{\text{еф}}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k'$	$k''$	$E'$	$E''$	$A'$	$A''$
			л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		кДж·моль <sup>-1</sup>		л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	
288	3,65	0,12	0,12	-	15,7	19,7	82,5	$5,1 \cdot 10^3$
	5,17	0,13						
	5,50	0,11						
	6,32	0,12						
	7,07	0,12						
	8,94	0,13						
	10,95	0,12						
12,65	0,11							
293	3,65	0,14	0,13	-	15,7	19,7	82,5	$5,1 \cdot 10^3$
	5,17	0,12						
	5,50	0,14						
	6,32	0,12						
	7,07	0,14						
	8,94	0,13						
	10,95	0,14						

303	3,65	0,22	0,16	2,20				
	5,17	0,26						
	5,50	0,26						
	6,32	0,27						
	7,07	0,32						
	8,94	0,36						
	10,95	0,41						
	12,65	0,43						
313	3,65	0,29	0,20	2,90				
	5,17	0,36						
	5,50	0,36						
	6,32	0,41						
	7,07	0,40						
	8,94	0,45						
	10,95	0,52						
	12,65	0,54						

Таблиця 3.10

**Кінетичні параметри реакції озону з 4-бромацетофеноном в ацетатній кислоті.  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[ArH]_0 = (0,1 - 0,6)$  моль·л<sup>-1</sup>**

Т, К	$([O_3]_0/[ArH]_0)^{0,5}$	$k_{\text{эф.}}$ л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k'$	$k''$	$E'$	$E''$	$A'$	$A''$
			л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		кДж·моль <sup>-1</sup>	л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		
293	5,17	0,0090	0,0090	-	44,8	16,5	$7,0 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^2$
	6,32	0,0087						
	8,94	0,0092						
	12,65	0,0090						
303	5,17	0,062	0,0125	1,02	44,8	16,5	$7,0 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^2$
	6,32	0,077						
	8,94	0,103						
	12,65	0,150						
313	5,17	0,091	0,0250	1,37	44,8	16,5	$7,0 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^2$
	6,32	0,110						
	8,94	0,150						
	12,65	0,210						
333	5,17	0,120	0,0500	1,75	44,8	16,5	$7,0 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^2$
	6,32	0,160						
	8,94	0,210						
	12,65	0,270						

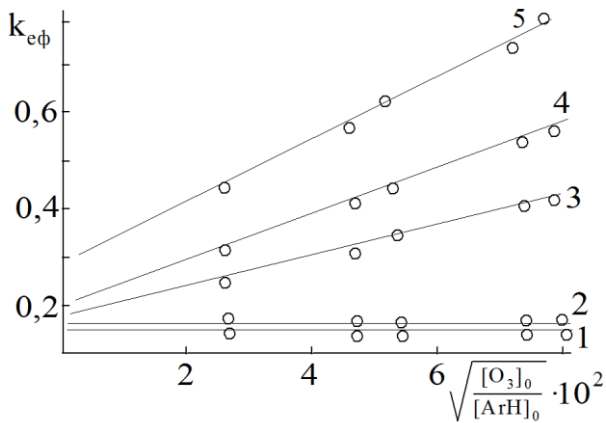


Рис. 3.13 Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації реагентів при температурах 288 (1), 293 (2), 303 (3), 313 (4), 333 К (5).

Для 4-брометилбензену:

$$k' = 0,8 \cdot 10^2 \cdot \exp(-15700/RT);$$

$$k'' = 5,1 \cdot 10^3 \cdot \exp(-19700/RT).$$

Для 4-бромацетифенону:

$$k' = 7,0 \cdot 10^5 \cdot \exp(-44800/RT);$$

$$k'' = 7,2 \cdot 10^2 \cdot \exp(-16500/RT).$$

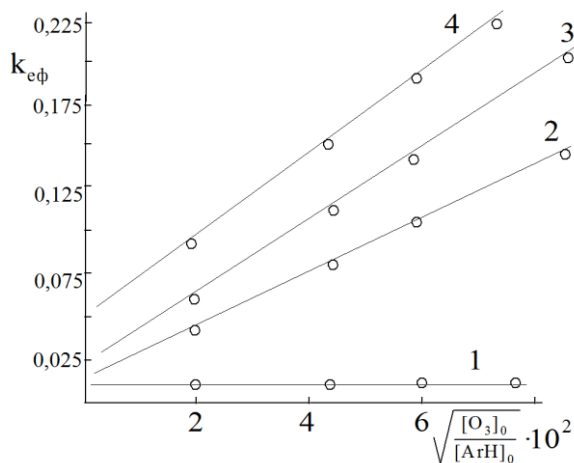


Рис. 3.14 Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і 4-бромацетифенону при температурах 293 (1), 303 (2), 313 (3), 333 К (4).

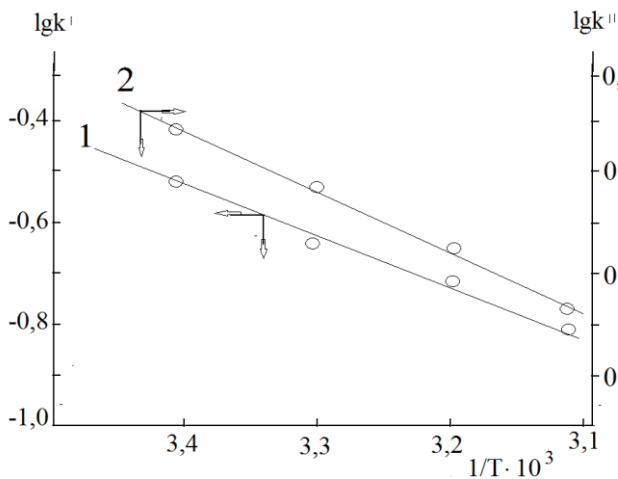


Рис. 3.15 Залежність  $k'$  (1) і  $k''$  (2) від температури при окисненні 4-брометилбензену озonom а ацетатній кислоті.

За даними табл. 3.9, 3.10 були побудовані залежності  $k'$  і  $k''$  від температури в Ареніусовській системі координат (рис. 3.15, 3.16). З табл. 3.9

видно, що для 4-брометилбензену температурні залежності неланцюгового і ланцюгового напрямків реакції мало відрізняються один від одного. У випадку озонування 4-бромацетофенону енергія активації неланцюгової реакції майже у три рази вища за енергію активації ланцюгової реакції.

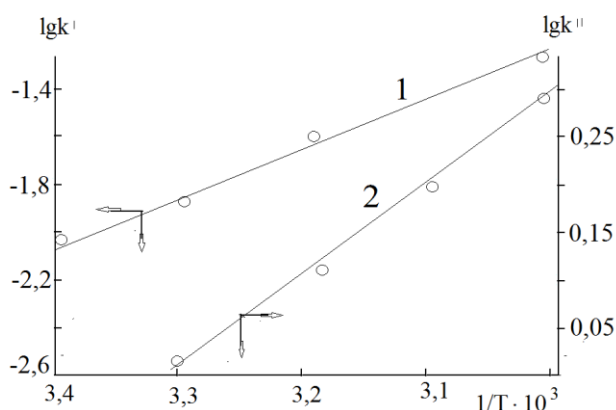


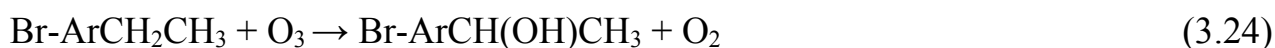
Рис. 3.16 Залежність  $k'$  (1) і  $k''$  (2) від температури при окисненні 4-бромацетофенону озonom а ацетатній кислоті.

### 3.5 Механізм витрати озону в реакціях з 4-брометилбенzenом та 4-бромацетофеноном

Вигляд рівняння (3.22) свідчить про існування двох механізмів витрати озону в реакціях з 4-брометилбенzenом та його кетоном: іоно-радикального неланцюгового, коли  $r' = k' [O_3]_o [ArH]_o$ , і іоно-радикального ланцюгового, коли  $r'' = k'' [O_3]_o^{1,5} [ArH]_o^{0,5}$  [12]. Неланцюговий механізм реалізується при температурах до 293К. При більш високих температурах поряд з неланцюговим витрачанням озону спостерігається ланцюгове витрачання. Вихідні субстрати у досліджуваному інтервалі температур окиснюються виключно за неланцюговим механізмом.

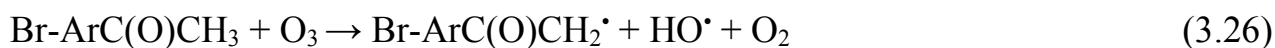
Неланцюговий механізм реакції окиснення, вірогідно, має місце у первинних схемах:

Для 4-брометилбенzenу



Для 4-бромацетофенону

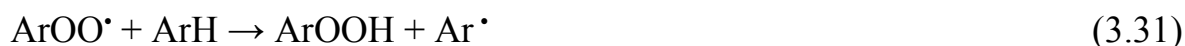




Реакції (3.25) і (3.28) стосуються атаки арену озоном за бензеновим кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів. За схемою (3.23) озон атакує бічний ланцюг 4-брометилбензену з утворенням радикалів, які виходять з клітки розчинника в реакційній об'єм [12]. Утворення відповідного спирту можливе у випадку, коли радикали реагують між собою до виходу в об'єм розчинника (3.24).

При окисненні 4-бромацетофенону озон атакує бічний ланцюг за  $\beta$ -C-атомом (3.26) при цьому, також можливі два варіанти: перший – з утворенням радикалів (3.26) і другий – відповідного спирту (3.27).

Утворені за наведеними реакціями радикали можуть далі перетворюватись за класичною схемою [12]:



Отримані кінетичні дані свідчать про неможливість ланцюгового окиснення аренів у діапазоні вивчених температур. Про це свідчать і наближені розрахунки, проведені для  $T = 288 \text{ K}$ ,  $[\text{ArH}]_0 = 0,4$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ; за умов стаціонарності концентрацій

– для 4-брометилбензену:  $k_{3.29} = 0,12$ ;  $k_{3.31} = 0,36$  [12];  $k_{3.32} \approx 1,9 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$ ; коли  $r_{3.29} = r_{3.32} [\text{ArOO}\cdot]$ ;  $[\text{ArOO}\cdot] = [(0,12 \cdot 0,4 \cdot 0,4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}) / 1,9 \cdot 10^7]^{0,5} = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Звідси  $r_{3.31} = 0,36 \cdot 0,8 \cdot 10^{-6} \cdot 0,4 \approx 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$ ;  $r_{3.32} = 1,9 \cdot 10^7 \cdot (0,8 \cdot 10^{-6})^{0,5} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$   $v = r_{3.32} / r_{3.31} = 100$ .

– для 4-бромацетофенону:  $k_{3.29} = 0,006$ ;  $k_{3.31} = 5 \cdot 10^{-2}$  [134];  $k_{3.32} \approx 2 \cdot 10^6$  [134]  $\text{л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$ ; коли  $r_{3.29} = r_{3.32} [\text{ArOO}\cdot]$ ;  $[\text{ArOO}\cdot] = [(0,006 \cdot 0,23 \cdot 0,4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}) / 2,6 \cdot 10^7]^{0,5} = 0,66 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Звідси  $r_{3.31} = 0,05 \cdot 0,66 \cdot 10^{-6} \cdot 0,4 \cdot 0,23 \approx 0,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$ ;  $r_{3.32} = 2 \cdot 10^6 \cdot (0,66 \cdot 10^{-6})^{0,5} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$   $v = r_{3.32} / r_{3.31} = 570$ .

З вище наведеного витікає, що за умов окиснення 4-брометилбензену і 4-бромацетофенону утворені ароматичні пероксиди при 288К переважно рекомбінують за реакцією (3.32), вклад реакції продовження ланцюгу (3.31) незначний ( $r_{3.32} \gg r_{3.31}$ ) і тому процес окиснення перебігає за іоно-радикальним неланцюговим механізмом, за яким відповідні гідропероксиди не утворюються, оскільки відповідні пероксидні радикали швидко рекомбінують з утворенням молекулярних продуктів.

Залежність константи швидкості витрачання озону у вивчених реакціях від співвідношення  $([O_3]_o/[ArH]_o)^{0,5}$  свідчить про існування поряд з неланцюговим ланцюгового механізму витрачання озону. Рівняння  $r'' = k'' [O_3]_o^{1,5} [ArH]_o^{0,5}$  або  $r'' = k'' [O_3]_o (r_i)^{0,5}$ , де  $r_i \sim [O_3]_o [ArH]_o$  – швидкість ініціювання процесу, є типовим рівнянням для швидкості витрачання субстрату (у даному випадку озону) у лімітуючій стадії продовження ланцюга і стадії його квадратичного обриву [12].

На наявність ланцюгового механізму витрати озону при підвищених температурах вказують і деякі експериментальні дані:

1. З підвищенням температури стехіометричний коефіцієнт за озоном (n) підвищується (рис. 3.2, 3.17, табл. 3.11), що свідчить про існування інших каналів витрати окисника, доля яких зростає із підвищенням температури.

2. Знайдені порядки реакції за реагентами при температурах до 293 К близькі до 1 (рис. 3.3, 3.4, 3.7, 3.8), але із зростанням температури змінюються (рис. 3.13,3.14), і рівняння для швидкості реакції окиснення прагне до класичного вигляду, характерного для реакцій, що перебігають за ланцюговим механізмом ( $r'' = k'' [O_3]_o^{1,5} [ArH]_o^{0,5}$ ).

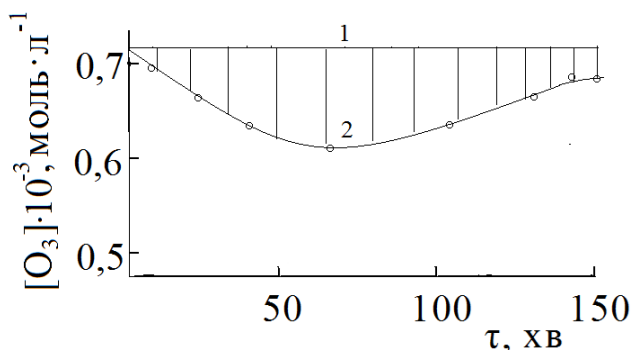


Рис. 3.17 Витрати озону на окиснення 4-бромацетофенону при 293 К.  $[ArH]_o = 0,4$  моль·л<sup>-1</sup>;  $V_{ж} = 0,01$  л. 1 – Концентрація озону на вході у реактор; 2 – концентрація озону на виході з реактора.

Як вже відмічалось в роботах [12, 136] ланцюгова витрата озону в реакціях з гідроксильними радикалами, що утворюються в схемах 3.3 та 3.23 є мало вірогідними. У першому випадку  $k_{(\text{HO}^\bullet + \text{ArCH}_2\text{CH}_2)} / k_{(\text{HO}^\bullet + \text{O}_2)} \approx 1$  [44], а  $[\text{ArH}]_0$  на 3-4 порядки перевищує концентрацію озону. За другим варіантом за причини коли  $[\text{O}_2]_0 / [\text{O}_3]_0 \approx 10^2$ , як в умовах в наших дослідів, ароматичні радикали повинні реагувати у першу чергу з молекулярним киснем.

Таблиця 3.11

**Залежність стехіометричного коефіцієнту за озоном від температури у реакціях з 4-брометилбенzenом та 4-бромацетофеноном.**

Сполука	Температура, К	n (моль O <sub>3</sub> / моль ArH)
4-Брометилбензен	293	2,71
	303	2,94
	313	3,22
4-Бромацетофенон	293	2,68
	303	2,73
	313	2,99

З цього приводу звертає на себе увагу результати наших досліджень, за якими температура, з якої стає помітним ланцюгове розкладання озону, співпадає з температурою початку розпаду пероксидів – продуктів руйнування ароматичного кільця (сх.3.1). Як видно з табл. 3.12 пероксиди 4-брометилбензену досить стійкі. Проте, з підвищенням температури вони розкладаються з утворенням аліфатичних альдегідів і кислот [45], причому чим вищі температура ти швидше швидкість їх розкладання.

При цьому значення енергії активації ланцюгової реакції  $E''$  (19,7 кДж·моль<sup>-1</sup>, табл. 3.9) і реакції термічного розкладу пероксидів  $E_T$  (23,4 кДж·моль<sup>-1</sup>, табл. 3.12) досить близькі за значеннями. Одержані температурні залежності можуть свідчити на те, що ланцюговий механізм витрати озону в реакціях з аренами відбувається за рахунок участі його в реакціях з аліфатичними сполуками, які утворюються після розкладу пероксидів –

наприклад, з аліфатичними альдегідами, оскільки відомо, що останні окиснюються тільки за ланцюговим механізмом [12].

Таблиця 3.12

**Зміна концентрації пероксидів 4-брометилбензену за часом при різних температурах. [Пероксиди]<sub>0</sub> = 0,2 моль·л<sup>-1</sup>**

τ, хв	С, моль·л <sup>-1</sup>					E <sub>т</sub> , кДж·моль <sup>-1</sup>
	288 К	293 К	303 К	313 К	333 К	
0	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	23,4±2,3
5	0,200	0,200	0,195	0,193	0,185	
10	0,200	0,200	0,190	0,183	0,150	
20	0,200	0,200	0,185	0,168	0,115	
40	0,200	0,200	0,182	0,155	0,075	
60	0,200	0,200	0,175	0,135	0,060	

З експериментальними і літературними даними [45, 138,139] механізм витрати озону можна відобразити наступним чином:



Швидкість ланцюгової реакції витрачання озону за вище наведеною схемою записується рівнянням (3.42):

$$r = k''[O_3]_0^{1,5} [RCHO]_0 \quad \text{або} \quad (3.42)$$

$$r = k''[\text{O}_3]_0(r_i)^{0.5}, \quad (3.43)$$

вигляд яких вказує на участь озону у лімітуючій стадії продовження ланцюгів (3.38) і (3.39) і квадратичному обриві ланцюгів (3.41). Наявність реакції (3.38) підтверджується фіксуванням  $\text{CO}_2$  при пропусканні газів, що відходять з реактора.

Наявність ланцюгового витрачання озону, без сумніву, не обмежуються лише розглянутою схемою. Наприклад, можливе додаткове витрачання озону в реакціях з радикалами, утворення яких розглянуто під час обговорення механізмів окиснення 4-брометилбензену та його похідних.

### 3.6 Висновки до розділу

3.6.1 Проведені дослідження реакції озону з 4-брометилбенzenом та 4-бромацетофеноном дозволили сформулювати основні закономірності озонування вихідних речовин та продуктів їх окиснення, запропонувати загальну схему реакцій, що задовольняє експериментальним даним.

3.6.2 При температурах до 293 К озон реагує за двома конкуруючими напрямками за бензеновим кільцем (50 %) і бічним ланцюгом (48 %). Основними продуктами деструктивного окиснення бензенового кільця є мономерні гідропероксиди лінійної будови, в структурі яких міститься карбоксильна група. Серед продуктів ароматичного характеру ідентифіковано 4-бромацетофенон – 40 %, 1-(4-бромфеніл)етанолацетат – 8% та слідові кількості 1-(4-бромфеніл)етанолу.

3.6.3 Швидкість окиснення 4-брометилбензену озонокисневою сумішшю прямо пропорційна концентрації реагентів, при цьому селективність окиснення за бічним ланцюгом залишається не змінною. Температура реакції впливає на кінетику інакше: з її підвищенням швидкість окиснення субстрату зростає, а вихід кетону при температурах до 303К майже не змінюється, а при більш високих – повільно знижується. Це пояснюється низькою швидкістю подальшого окиснення 4-бромацетофенону, в результаті чого за умов дослідів

лише при підвищених температурах становиться помітним його витрачання у часі.

3.6.4 4-Бромацетофенон окиснюється значно повільніше за 4-брометилбензен (відповідно  $k = 0,009$  та  $0,14 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$ ). Серед продуктів реакції ідентифіковано переважно продукти руйнування бензенового кільця (77 %), слідові кількості 4-бромбензойної кислоти, а у відходячих газах  $\text{CO}_2$ . Швидкість окиснення 4-бромацетофенону і накопичення гідропероксидів прямо пропорційна концентрації реагуючих речовин і температурі.

3.6.5 При температурах до 293 К швидкість реакції озону з 4-брометилбенzenом та його кетоном має перший порядок за реагентами і озон витрачається за неланцюговим механізмом. З підвищенням температури порядок з неланцюговим стає помітним ланцюгове витрачання озону в реакціях з продуктами термічного розкладу гідропероксидів, при цьому 4-брометилбензен та 4-бромацетофенон окиснюється лише за неланцюговим механізмом.

## РОЗДІЛ 4

### ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З 4-БРОМЕТИЛБЕНЗЕНОМ ТА ЙОГО ОКСИГЕНВМІСНИМИ ПОХІДНИМИ В ПРИСУТНОСТІ СПМ

У попередньому розділі показано, що при 293-333 К сумарна селективність окиснення 4-брометилбензену озonom за бічним ланцюгом не перевищує 48 %, а вихід 4-бромацетофенону при 293 К складає лише 40 %.

В розділі 4 представлено експериментальні дані реакції окиснення 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних озонкисневою сумішшю в присутності каталізаторів – СПМ, оскільки відомо, що їх наявність сприяє підвищенню селективності реакції окиснення аренів озonom за бічним ланцюгом [3]. Наведено результати досліджень щодо підбору оптимального каталізатора для процесу озонування 4-брометилбензену, вивчено кінетичні закономірності каталізу та механізму елементарних каталітичних реакцій, які відіграють визначальну роль у загальному хімізмі синтезу 4-бромацетофенону, вплив концентрації реагентів та температури на швидкість і селективність реакції окиснення.

#### 4.1 Підбір каталізатора окиснення

Підбір каталізатора для селективного окиснення 4-брометилбензену озonom в ацетатній кислоті проводили при температурі 293 К. У досліджах як каталізатори використовували ацетати кобальту, мангану, феруму та нікелю. Каталітична ефективність СПМ визначалася за швидкістю окиснення 4-брометилбензену та селективністю за 4-бромацетофеноном.

Відомо [3,6], що каталітична активність СПМ в реакціях озонування аренів визначається величиною редокс-потенціалу пари  $Me^{(n+1)+}/Me^{n+}$ , здатністю до окиснення озonom і спроможністю окиснювати арен за алкільною групою. Одержані нами експериментальні дані показали, що ці властивості залишаються визначальними і для 4-брометилбензену.

На рис. 4.1 та в табл. 4.1 наведено дані щодо швидкості окиснення 4-брометилбензену в присутності різних СПМ. Видно, що вона залежить від величини редокс-потенціалу пари  $Me^{(n+1)+}/Me^{n+}$ : в ряду  $Co > Mn > Ni > Fe$ . В присутності солей  $Ni$  та  $Fe$  вихід 4-бромацетофеноном залишається на рівні некаталітичного озонування, проте він зростає за умов каталізу ацетатами кобальту (80,2 %) і мангану (95,6 %).

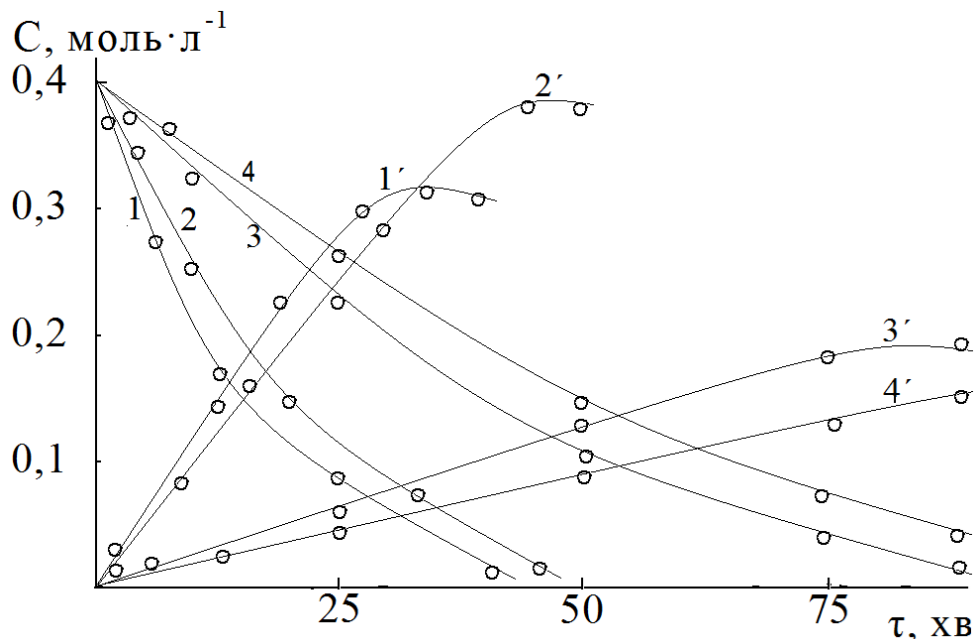


Рис. 4.1 - Вплив природи СПМ на процес окиснення 4-брометилбензену озонкисневою сумішшю: 1 –  $Co(OAc)_2$ ; 2 –  $Mn(OAc)_2$ ; 3 –  $Ni(OAc)_4$ ; 4 –  $Fe(OAc)_2$ . Цифри зі штрихом – накопичення 4-бромацетофенону.

$[Me(OAc)_x] = 0,1$ ;  $[ArCH_2CH_3]_0 = 0,4$ ;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $V_p = 0,01$  л,  $\omega = 30$  л·год<sup>-1</sup>;  $T = 293$  К.

Таблиця 4.1

**Вплив природи каталізатора на швидкість окиснення 4-брометилбензену та вихід 4-бромацетофенону при 293 К.  $[ArC_2H_5]_0 = 0,4$ ;  $[Kt]_0 = 0,1$  моль·л<sup>-1</sup>**

Каталізатор	$E_p^{298}$ $Me^{(n+1)+}/Me^{n+}$ [140]	Швидкість окиснення 4-брометилбензену ( $\tau_0 \cdot 10^4$ , моль(л·с) <sup>-1</sup> )	Вихід 4-бромацетофенону, %
$Co(OAc)_2$	1,808	3,9	80,2
$Mn(OAc)_2$	1,509	2,9	95,6
$Ni(OAc)_4$	0,987	1,5	41,5
$Fe(OAc)_2$	0,771	0,9	40,1



На відміну від швидкості реакції, селективність окиснення за кетоном в присутності манган(II) ацетату вища ніж у випадку окиснення в присутності кобальт(II) ацетату. Вірогідно, це пояснюється більш високим редокс-потенціалом кобальту, що сприяє не тільки високій швидкості окиснення 4-брометилбензену в ряду вивчених каталізаторів (рис. 4.1), але і створює умови для подальшого окиснення кетону.

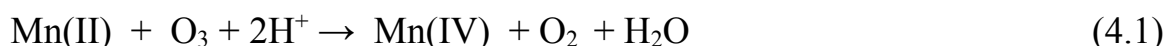
Таким чином, з метою подальшого поглиблення уявлень щодо кінетики і механізму каталізу СПМ нижче наведено результати досліджень реакцій окисної форми мангану з 4-брометилбенzenом і озону з 4-брометилбенzenом в присутності манган(II) ацетату, найефективнішого, як показано вище, каталізатора реакції окиснення субстрату до 4-бромацетофенону.

#### 4.2 Сучасні уявлення щодо реакції озону з манган(II) ацетатом

Реакція окиснення манган(II) ацетату озоном в ацетатній кислоті вивчена досить детально. В роботах [3,137,141] показано, що на першій стадії проходить швидке перетворення Mn(II) у Mn(IV), а на другій - повільне каталітичне окиснення розчинника.

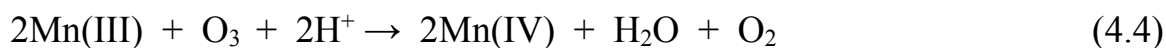
Реакція має перший порядок як за металом, так і за озоном. Ефективна константа швидкості процесу при 294К дорівнює  $4,7 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$ . Стехіометричний коефіцієнт за озоном мало залежить від концентрації реагуючих речовин і дорівнює  $1,15 \pm 0,13$  моль озону на моль манган(II) ацетату.

З огляду на вищевикладене, окиснення Mn(II) в ацетатній кислоті може бути описано в рамках двохелектронного механізму:



Окиснення Mn(III) може перебігати в рамках як одно-, так і двох-електронного механізмів:





Як було показано в роботі [3], порядок реакції за озоном і за Mn(II) у широкому температурному інтервалі (278-303 K) дорівнює 1, що підтверджує ймовірне протікання реакції окиснення Mn(II) озоном саме за схемою (4.1)-(4.4).

Взаємодія озону з манганом(II) при температурах до 373 K відноситься до високошвидкісних реакцій (табл. 4.2). Ефективна константа на 3-4 порядки перевищує константу швидкості реакцій озону з субстратом (табл.3.7), що є важливим на користь застосування манган(II) ацетату як каталізатора селективного окиснення озонокисневою сумішшю.

Таблиця 4.2

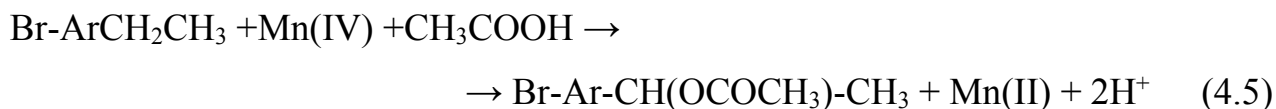
#### Активаци́йні параметри реакції озону з манган(II) ацетатом

Т, К	Початкова концентрація, моль·л <sup>-1</sup>		К, л(моль·с) <sup>-1</sup>	Е, кДж·моль <sup>-1</sup>	А, л(моль·с) <sup>-1</sup>
	Mn(OAc) <sub>2</sub> · 10 <sup>3</sup>	[O <sub>3</sub> ] · 10 <sup>5</sup>			
278	2,3 ÷ 18,0	1,4 ÷ 4,0	1050 ± 100	47,2 ± 4,0	(1,15±0,10) · 10 <sup>12</sup>
283	2,0 ÷ 18,4	1,5 ÷ 4,5	1350 ± 130		
293	1,9 ÷ 18,0	1,3 ÷ 3,9	1875 ± 180		
303	1,9 ÷ 17,4	1,2 ÷ 2,8	4580 ± 450		

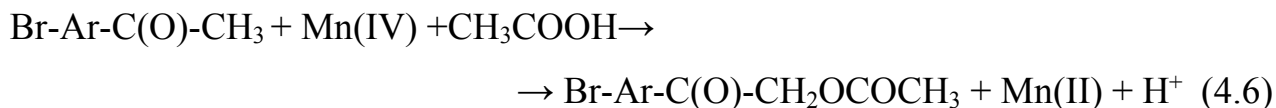
#### 4.3 Реакції 4-брометилбензену та його кетону з манган(IV) ацетатом

На підставі вивчення реакції 4-брометилбензену та його кетону з манган(IV) ацетатом в оцтовокислому середовищі при температурах 288-313 K було показано, що в атмосфері азоту утворюється 1-(4-бромфеніл)етанолацетат, 4-бромацетофенон та 4-бромфенілгліоксил-ацетат. При ступені перетворення 4-брометилбензену 12% і 4-бромацетофенону 8% на моль субстрату витрачається близько одного моль окисника що відповідає наступним стехіометричним рівнянням:

для 4-брометилбензену:



для 4-бромацетофенону:



На рисунках 4.2, 4.3 представлено кінетичні особливості реакцій (4.5,4.6). Видно, що окиснення 4-брометилбензену та його кетону Mn(IV) стає помітним лише при температурі 288 К (табл. 4.2).

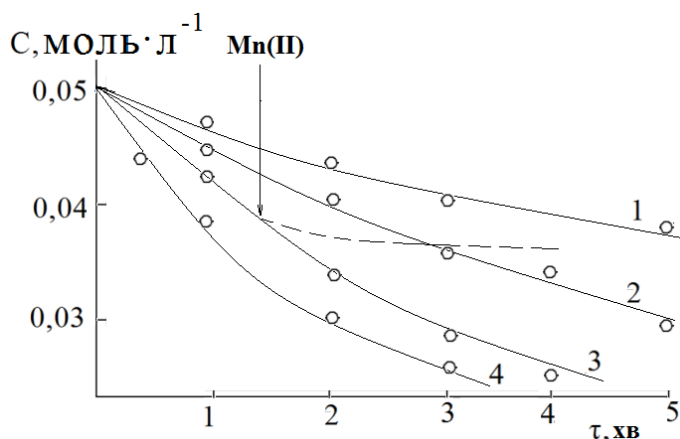


Рис. 4.2 Кінетичні криві витрати Mn(IV) в реакції з 4-брометилбенzenом в ацетатній кислоті при різних температурах: 288(1), 293(2), 303(3), 313(4) К.  $[\text{Mn(IV)}]_0 = 0,05$ ;  $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 = 0,4$  моль·л<sup>-1</sup>.

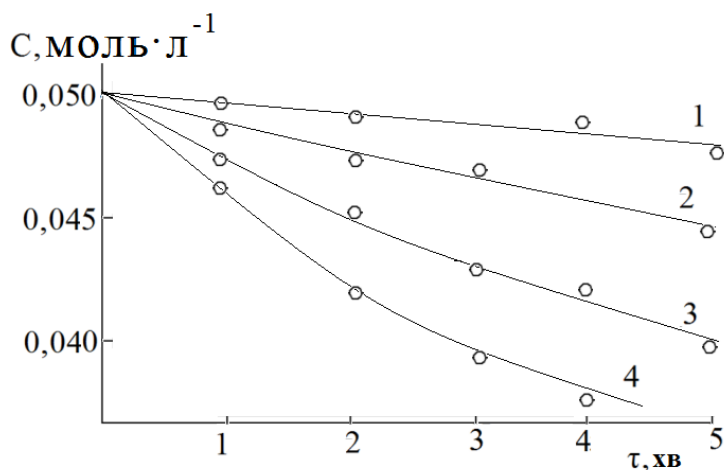


Рис. 4.3 Кінетичні криві витрати Mn(IV) в реакції з 4-бромацетофеноном в ацетатній кислоті при різних температурах: 288(1), 293(2), 303(3), 313(4) К.  $[\text{Mn(IV)}]_0 = 0,05$ ;  $[\text{ArC(O)CH}_3]_0 = 0,4$  моль·л<sup>-1</sup>.

Характер кінетичних кривих витрачання Mn(IV) при взаємодії з 4-брометилбенzenом свідчить про гальмування реакції вже на початкових стадіях. Ступень відновлення мангану, за яким гальмується реакція залежить від температури: чим вища температура, тим вища ступень відновлення

мангану (рис. 4.2). Реакція гальмується появою в системі Mn(II). Про це свідчать дослідження, за якими у певний момент часу в систему при температурі 313 К вводили манган(II) ацетат, при цьому окиснення 4-брометилбензену цілком зупинялося через 5 хвилин при конверсії Mn(IV) 25%.

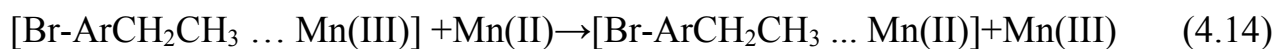
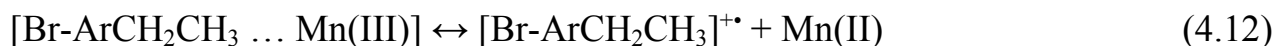
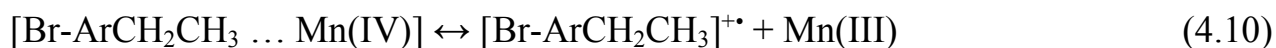
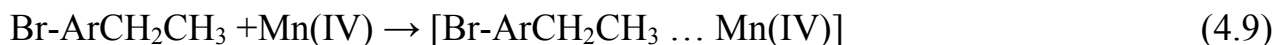
На прикладі 4-брометилбензену показано, що швидкість відновлення Mn(IV) залежить від концентрації реагентів у першому ступені, а також зворотно пропорційна концентрації Mn(II). З урахуванням цього швидкість витрачання Mn(IV) в реакції з 4-брометилбенzenом описується наступним рівнянням:

$$-\frac{d[\text{Mn}^{4+}]}{d\tau} = \frac{K[\text{Mn}^{4+}]_0[\text{ArH}]_0}{[\text{Mn}^{2+}]_0} \quad (4.7)$$

В інтегральній формі рівняння (4.7) має вигляд:

$$[\text{Mn}^{4+}] = [\text{Mn}^{4+}]_0 \left( -\frac{K[\text{ArH}]_0\tau + [\text{Mn}^{4+}] - [\text{Mn}^{4+}]_0}{[\text{Mn}^{2+}]_0} \right) \quad (4.8)$$

Вираз 4.8 добре узгоджується зі схемою гальмування процесу окиснення субстрату відновною формою мангану і передбачає утворення на першій стадії комплексу субстрату з Mn(IV) і Mn(III) [140]. За літературними даними [140] механізм гальмування реакції окиснення 4-брометилбензену Mn(II) передбачає перенос електрона від комплексів, утворених за реакціями (4.9, 4.11), до відновленої форми металу (4.13,4.15) і регенерацію вихідних реагентів за реакцією (4.15):



Утворення комплексів 4-брометилбензену з окисненими формами мангану підтверджено із застосуванням кінетичних методів і описано в роботах [3,140].

За даними рис. 4.2, 4.3 були знайдені константи швидкості реакцій Mn(IV) з 4-брометилбенzenом та 4-бромацетофеноном, а також кінетичні параметри цих реакцій (табл. 4.3). Розрахунки констант вели за методикою, що застосовується для незворотних реакцій псевдопершого порядку ( $[Mn(IV)]_0 \ll [ArH]_0$ ) [142]. Енергію активації знаходили за даними табл. 4.3.

Таблиця 4.3

**Кінетичні параметри реакцій етилбензену та його похідних з Mn(IV) в ацетатній кислоті.  $[Mn(IV)]_0 = 0,05$ ;  $[ArH]_0 = 0,4$  моль/л.**

Сполука	T, K	$1/T \cdot 10^3$	$k^*$ , л(моль·с) <sup>-1</sup>	lgk	E, кДж· моль <sup>-1</sup>	A, л(моль·с) <sup>-1</sup>
4-Бром- етилбензен	288	3,47	0,00288	-2,54	45,57±4,5	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{16}$
	293	3,41	0,00960	-2,02		
	303	3,30	0,02050	-1,69		
	313	3,19	0,10000	-1,00		
4-Бром- ацетофенон	288	3,47	0,00016	-3,79	41,78±4,1	$(5,9 \pm 0,6) \cdot 10^{13}$
	293	3,41	0,00041	-3,39		
	303	3,30	0,00105	-2,99		
	313	3,19	0,00144	-2,84		

\* - ефективні константи швидкості.

Розрахунки констант проводили з використанням початкових ділянок кінетичних кривих, отриманих при різних температурах (рис. 4.2,4.3). При цьому рахувалось, що гальмування реакції Mn(II) за цих умов на початку реакції є незначним (методику розрахунків див. розд. 2).

З таблиці 4.3 видно, що значення константи швидкості реакції Mn(IV) з кетоном на порядок нижча ніж з 4-брометилбенzenом, що підтверджує можливість накопичення 4-бромацетофенону у системі.

Між реакційною здатністю субстрату до окиснення Mn(IV) і природою замісника спостерігається лінійна залежність (рис.4.4). Визначене значення  $\rho$

для серії етилбензенів дорівнює  $-1,71$  (рис.4.4а), а для ацетофенонів –  $-2,22$  (рис.4.4б), що вказує на електрофільні механізм взаємодії  $Mn(IV)$  з алкілбензенами.

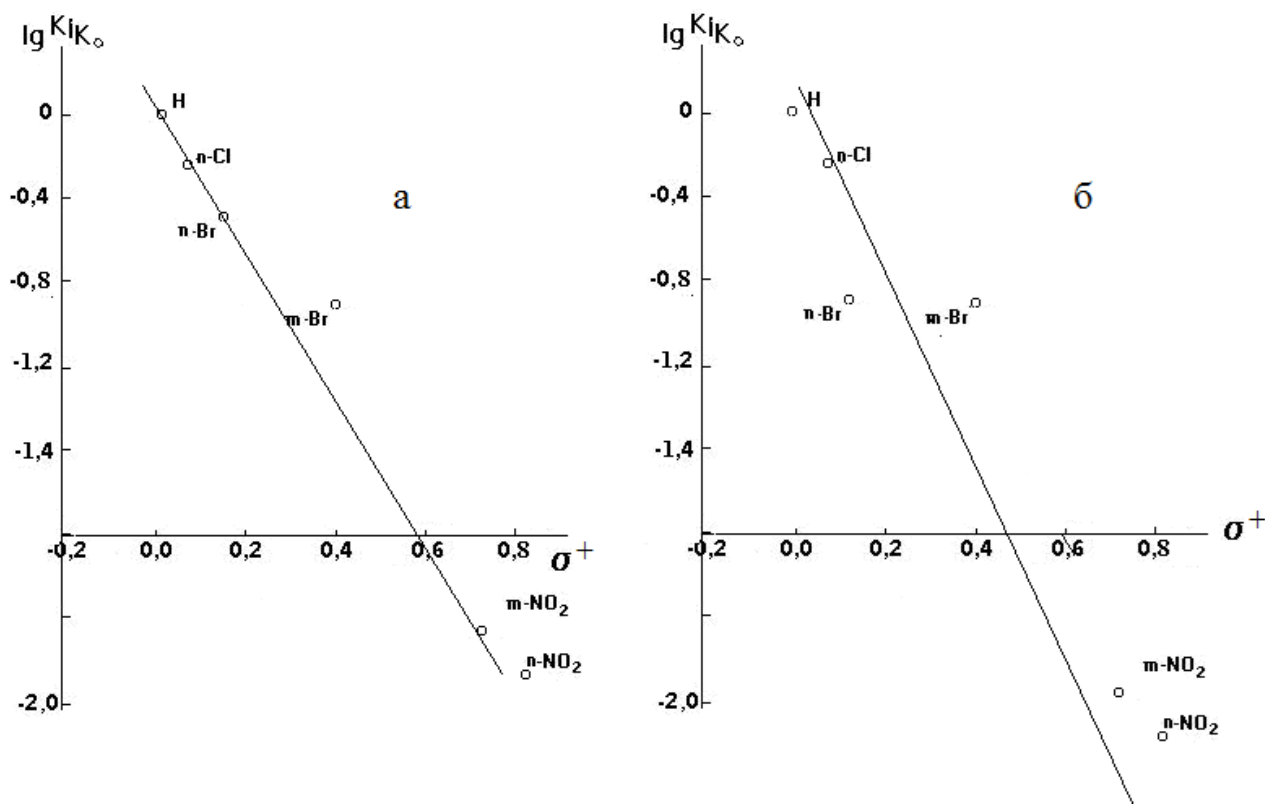


Рис. 4.4 Залежність ефективної константи швидкості реакції  $Mn(IV)$  з заміщеними етилбензену (а) та ацетофенону (б) в ацетатній кислоті при  $293\text{ K}$  від величини  $\sigma^+$ .

#### 4.4 Окиснення 4-брометилбензену та його кетону озонкисневою сумішшю в присутності манган(II) ацетату

##### 4.4.1 Каталітичне окиснення 4-брометилбензену

При температурі  $293\text{ K}$  і атмосферному тиску реакція озону з 4-брометилбенzenом в ацетатній кислоті в присутності манган(II) ацетату перебігає, на відміну від некаталітичного окиснення (рис.3.1), переважно за бічним ланцюгом субстрату (рис.4.5). Основними продуктами озонування є 4-бромацетофенон ( $95,6\%$ ) та 1-(4-бромфеніл)етанолацетат ( $4,2\%$ ). 1-(4-

Бромфеніл)етанол фіксується на ранніх стадіях окиснення у вигляді «слідів». Після вичерпного окиснення 4-брометилбензену ідентифіковано слідові кількості 4-бромбензойної кислот.

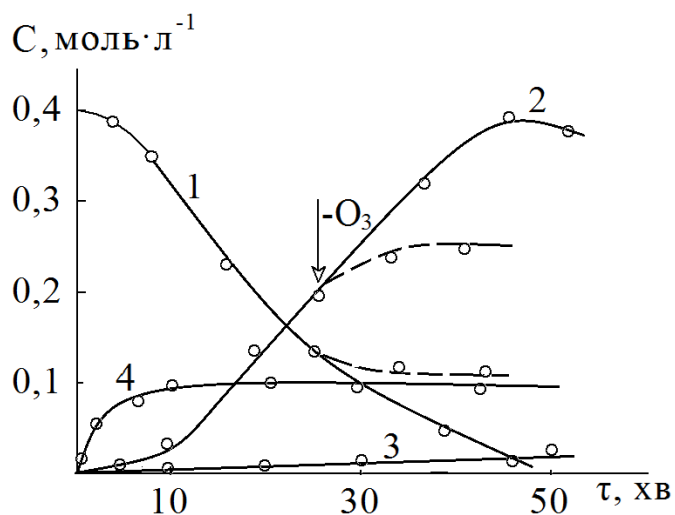


Рис. 4.5 Кінетика каталітичного окиснення 4-брометилбензену озonom в ацетатній кислоті при 293 К: зміна концентрації 4-брометилбензену (1), 4-бромацетофенону (2), 1-(4-бромфеніл)етанолацетату (3), мангану (IV) (4).  $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 = 0,4$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ;  $\omega_{\text{газу}} = 30$  л  $\cdot$  год $^{-1}$ .

На рис. 4.5 криві 1 та 2 мають індукційний період, який закінчується після активної форми каталізатора ( $\sim 10$  хв). Після пропускання через розчин озонкисневої суміші його колір швидко переходить з світло-жовтого у темно-бурий, характерний для Mn(IV), і вже через 7-10 хвилин в системі встановлюється стаціонарна концентрація манган(IV) ацетату, наближена до  $[\text{Mn(II)}]_0$ , після чого окиснення 4-брометилбензену і накопичення продуктів реакції здійснюється з постійною швидкістю. Припинення подачі озону в систему гальмує процес, і субстрат окиснюється тільки Mn(IV) при цьому розчин поступово світлішає, що свідчить про відновлення Mn(IV) до Mn(II).

Якщо окиснення починати одразу в присутності заздалегідь озонованого Mn(II) до Mn(IV), індукційні періоди на кривих 1 та 2 зникають, процес перебігає одразу з максимальною швидкістю (рис.4.6). У початковий момент реакції концентрація Mn(IV) знижується, яка потім швидко відновлюється, досягаючи своєї вихідної величини (кр.4, рис. 4.6).

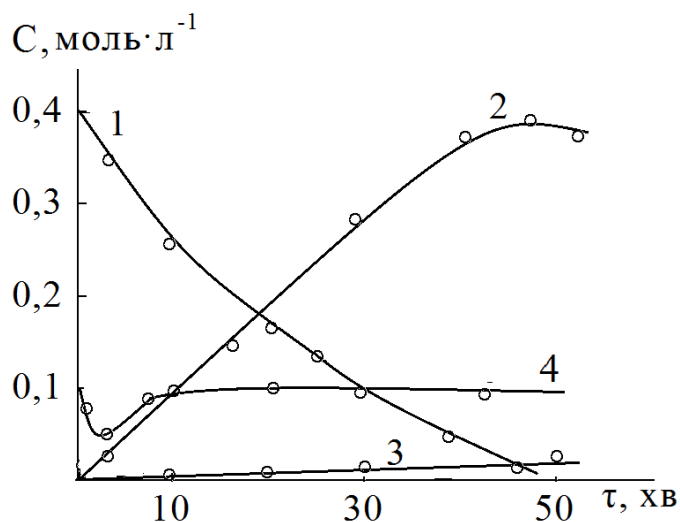
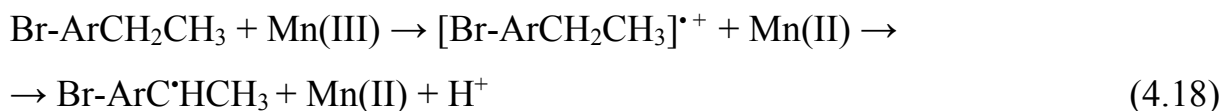
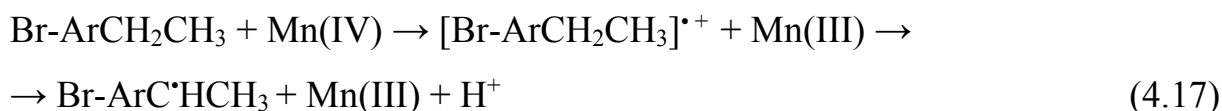
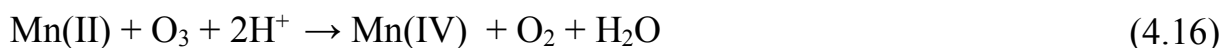


Рис 4.6 Окиснення 4-брометилбензену озonom в ацетатній кислоті при 293 К, де Mn(II) заздалегідь окиснений до Mn(IV). (Умови див. рис. 4.5). зміна концентрації 4-брометилбензену (1), 4-бромацетофенону (2), 1-(4-бромфеніл)етанолацетату (3), мангану (IV) (4).

На підставі отриманих експериментальних та літературних [3] даних запропоновано двостадійну схему утворення  $\alpha$ -фенілметильних радикалів в реакціях з окисненою формою мангану:



Сумарне рішення рівнянь (4.17) та (4.18) приводить до рівняння (4.19):



Як видно зі схеми реакцій (4.16-4.19), реакція озону з Mn(II) за умов дослідів відбувається, переважно, за двохелектронним механізмом з утворенням Mn(IV) (4.16), а відновлення Mn(IV) в реакції з 4-брометилбенzenом за одноелектронним внутрішньоядерним переносом електрона від субстрату до Mn(IV) і катіон-радикалу з наступною втратою протону і утворенням бензильного радикалу (4.17), а Mn(III) за тим же механізмом відновлюється до Mn(II) (4.19) [143,144].



$\alpha$ -Фенілметильні радикали в атмосфері кисню швидко перетворюються в пероксидні радикали ( $k \approx 10^8 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$ ) [12], які за умов окиснення озоном далі можуть витрачатися за схемами, описаними в роботах [3,12], як на стадіях продовження так і обриву ланцюгів. З метою з'ясування напрямку перетворення пероксидних радикалів далі було вивчено вплив різних факторів на селективність окиснення 4-брометилбензену озоном.

#### 4.4.1.1 Вплив концентрації Mn(II) на кінетику окиснення

Некаталітичне окиснення 4-брометилбензену озоном в ацетатній кислоті відбувається за схемою (3.3), яка характеризується наявністю двох конкуруючих напрямках реакції: за ароматичним кільцем і за етильною групою субстрату. В присутності каталізатора манган(II) ацетату окиснення перебігає переважно за етильною групою [146,147] (рис.4.7). Цей факт можна пояснити тим, що озон в умовах каталізу переважно реагує не з субстратом, а з Mn(II) ( $r_{\text{ArH}} + \text{O}_3 = 0,14 \cdot 0,4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$ ;  $r_{\text{Mn(II)}} + \text{O}_3 = 1875 \cdot 0,1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,3 \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$ ) з утворенням активної форми Mn(IV) (4.16) яка, у свою чергу, відновлюється за реакціями з 4-брометилбенzenом (4.17 – 4.19), і таким чином ініціює окиснення субстрату за бічним ланцюгом.

Таблиця 4.4

**Швидкості реакцій каталітичного циклу окиснення 4-брометилбензену і продуктів його перетворення озоном і манган(II) ацетатом.  $[\text{ArH}]_0 = 0,4$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;  $T = 293 \text{ К}$ ;  $\omega_{\text{газу}} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$ .**

Схема реакції	$k_{\text{еф}}, \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$	$r_0 \cdot 10^4, \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$
$\text{O}_3 + \text{Br-ArCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow$	0,14	0,900
$\text{O}_3 + \text{Br-ArC}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow$	0,009	0,060
$\text{Mn(II)} + \text{O}_3 \rightarrow$	1875	3000
$\text{Mn(IV)} + \text{Br-ArCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow$	0,0096	3,840
$\text{Mn(IV)} + \text{Br-ArC}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow$	0,00041	0,160

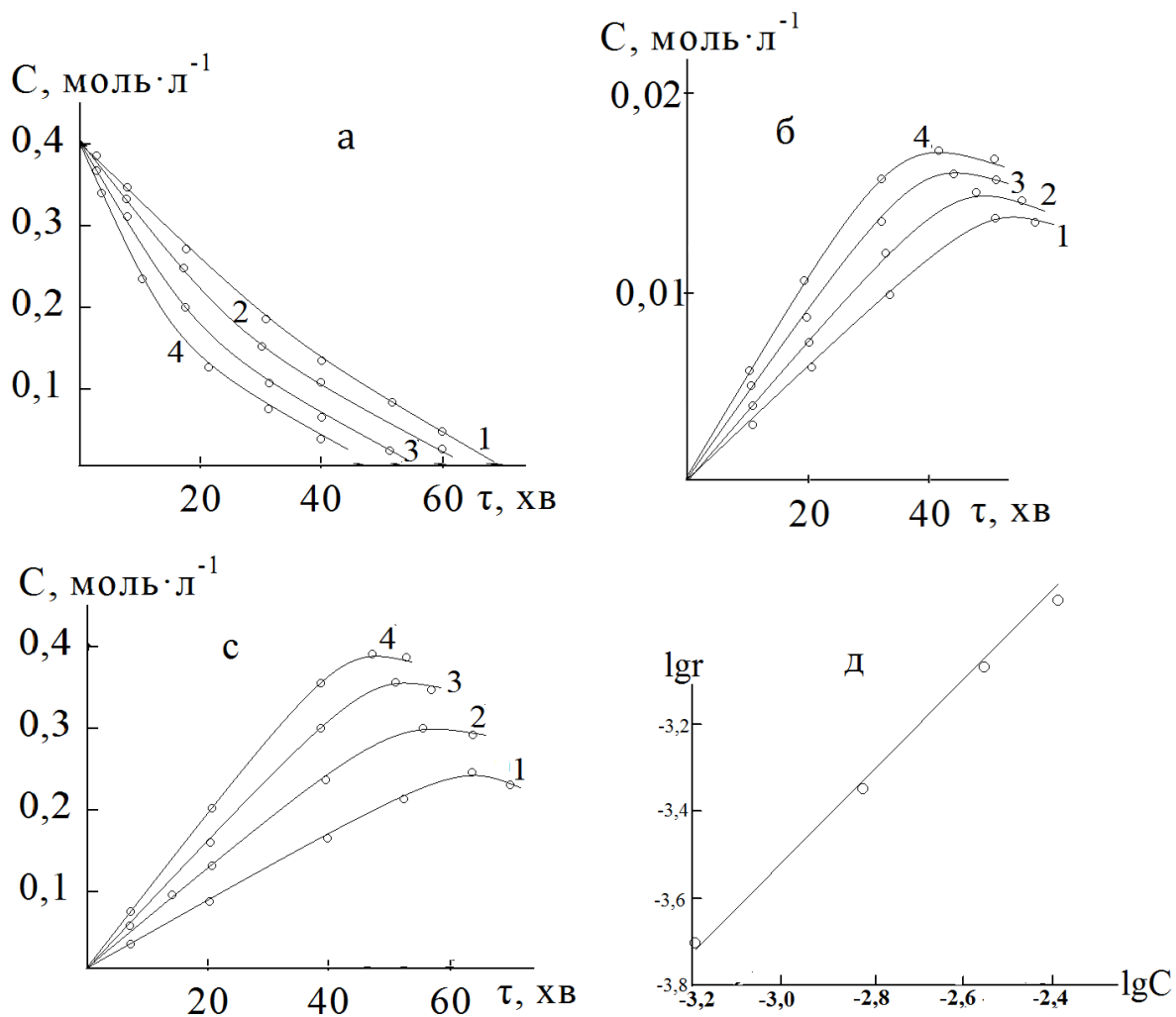


Рис. 4.7 Кінетика окиснення 4-брометилбензену (а), накопичення 1-(4-бромфеніл)-етанолацетату (б), 4-бромацетофенону (в) залежність швидкості реакції від концентрації каталізатора (г) при  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,04$  (1); 0,06 (2); 0,08 (3); 0,10 (4) моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ;  $T = 293$  К,  $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 = 0,4$ ,  $[\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ,  $V_\tau = 8,3 \cdot 10^{-3}$  л/с,  $V_{p.m.} = 0,01$  л.

З представлених даних видно, що селективність окиснення 4-брометилбензену за етильною групою залежить від співвідношення швидкостей реакцій (3.25) та (4.17 і 4.18). З табл. 4.4 видно, що константа швидкості реакції озонолізу 4-брометилбензену на порядок вища за константу швидкості його окиснення активною формою мангану. Звідси витікає, що селективне

окиснення субстрату можливе лише за порівняних концентрацій Mn(II), що доводиться розрахунками ( $r_{3,25} = 0,14 \cdot 0,4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,9 \cdot 10^{-4}$  моль·(л·с)<sup>-1</sup>;  $r_{4,17-4,18} = 0,0096 \cdot 0,1 \cdot 0,4 = 3,84 \cdot 10^{-4}$  моль·(л·с)<sup>-1</sup>) і спостерігається на практиці (табл. 4.5, рис. 4.7). Оптимальною концентрацією каталізатора є 0,1 моль·л<sup>-1</sup>. Причини, з яких окиснення 4-брометилбензену зупиняється на утворенні відповідного ацетофенону можна зрозуміти на підставі даних в табл. 4.4 та 4.5.

Таблиця 4.5

**Вплив концентрації манган(II) ацетату на селективність окиснення 4-брометилбензену за етильною групою при 293 К.  $[ArCH_2CH_3]_0 = 0,4$ ;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $\omega_{газу} = 8,3 \cdot 10^{-3}$  л·с<sup>-1</sup>.**

[Mn(II)], моль/л	Концентрація продуктів реакції, моль/л		Сумарний вихід продуктів реакції за етильною групою, %
	4-бром- ацетофенон	1-(4-бромфеніл)- етанолацетат	
0,04	56,5	3,8	60,3
0,06	70,4	3,9	74,3
0,08	80,1	4,0	84,1
0,10	95,6	4,2	99,8

З отриманих даних (рис. 3.1 та 4.7, табл. 4.5) витікає, що з введенням в систему манган(II) ацетату і з підвищенням його концентрації зростає швидкість окиснення субстрату і накопичення продуктів реакції. Оптимальна концентрація каталізатора - манган(II) ацетату 0,1 моль·л<sup>-1</sup>. Подальше підвищення концентрації не має сенсу, оскільки вихід продуктів вже складає майже 100%.

Відмічена лінійна залежність між  $\lg[Mn(IV)]$  і  $\lg r$  (де  $r$  – швидкість окиснення 4-брометилбензену), порядок реакції по мангану дорівнює 1 (рис. 4.7д).

З вище наведених експериментальних даних задовільно пояснюється і наявність індукційного періоду на кривих утворення продуктів реакції, коли манган(II) ацетат вводиться в систему у відновній формі (рис. 4.2). На початку реакції, коли  $[Mn(IV)]$  змінюється від 0 до стаціонарної, швидкість нагромадження продуктів реакції також зростає. Те що  $[Mn(IV)]$  в системі  $\approx [Mn(II)]_0$  є результатом значної різниці між  $r_{4.16}$  і  $r_{4.19}$  ( $0,3 / 0,00015 = 2 \cdot 10^3$ ).

Цікавим є той факт, що при некаталітичному окисненні 4-брометилбензену як проміжний продукт ідентифікується спирт, а за умов каталізу паралельно з кетоном накопичується 1-(4-бромфеніл)етанолацетат (рис. 4.7в). Таке може свідчити про те, що Mn(II) приймає участь не тільки в реакції утворення метилбензильного радикалу, але і метилбензильного катіону, наприклад за схемою [145].



Таким чином, окиснення 4-брометилбензену озоном каталізується СПМ, причому найбільша селективність за 4-бромацетофеноном (95,6 %) досягається в присутності манган(II) ацетату. Серед продуктів реакції також ідентифікується до 4,2 % 1-(4-бромфеніл)етанолацетату, а сумарна селективність окиснення за етильною групою досягає 95,6 %.

Каталітичне окиснення відбувається за двохстадійною схемою, за якою озон переважно реагує Mn(II), а його окиснена форма відновлюється по реакції з 4-брометилбенzenом з утворенням метилбензильного радикала, який і дає початок селективному окисненню.

Утворення ацильованого спирту, вірогідно, відбувається через метилбензильний катіон за схемою реакцій (4.20-4.22).

#### 4.4.1.2 Вплив концентрації озону на кінетику окиснення

Каталітичне окиснення 4-брометилбензену киснем в ацетатній кислоті при температурі 293 К розвивається дуже повільно. Введення в газову суміш озону сприяє швидкому окисненню субстрату (рис. 4.8). Вже при температурі 293 К окиснення розвивається швидко, без індукційного періоду, вичерпне окиснення 4-брометилбензену при концентрації озону  $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> відбувається вже за 50 хв. У системі паралельно накопичується 1-(4-бромфеніл) етанолацетат (4,2%) і 4-бромацетофенон (95,6 %) (рис. 4.8).

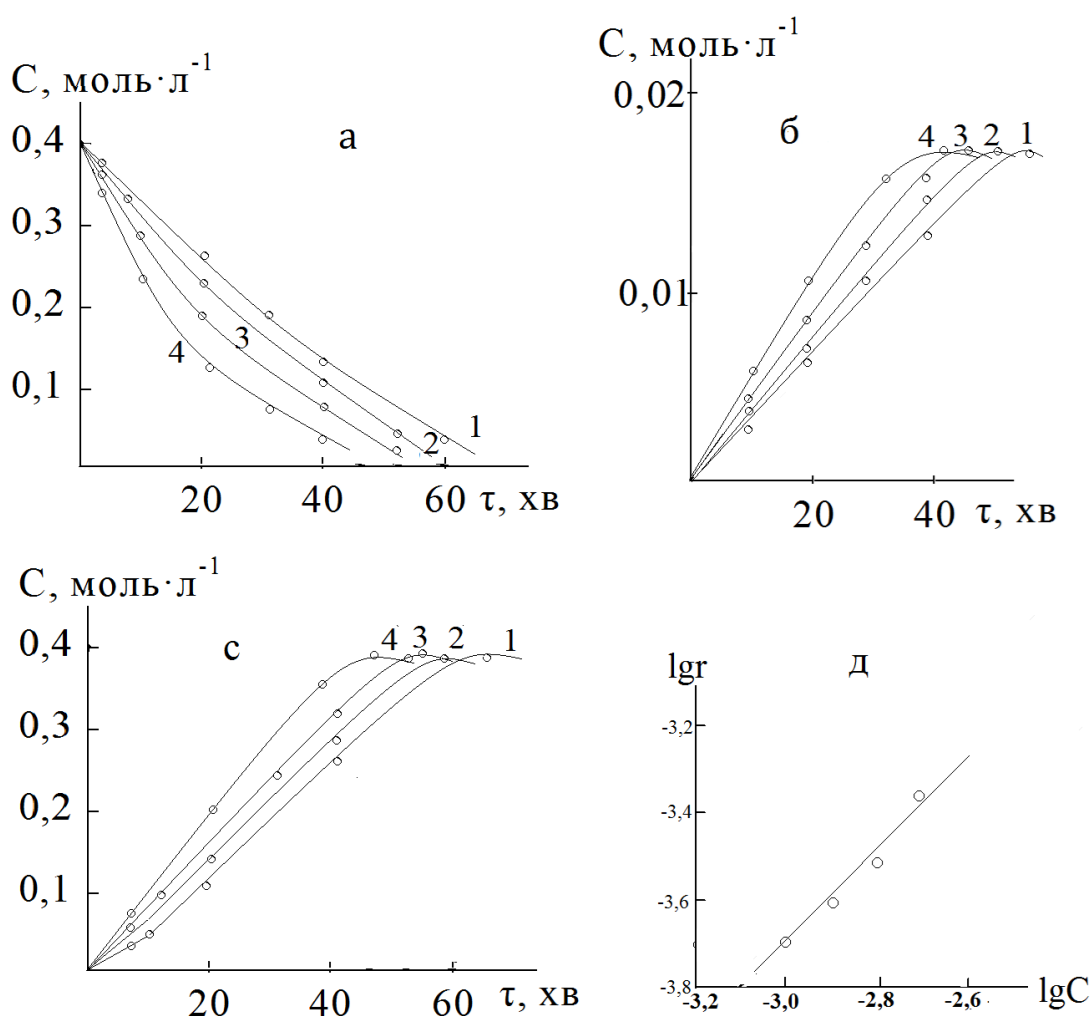
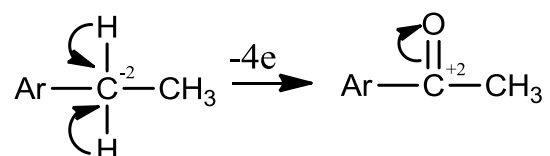


Рис. 4.8 Кінетика окиснення 4-брометилбензену (а), накопичення 1-(4-бромфеніл)-етанолацетату (б), 4-бромацетофенону (в) залежність швидкості реакції від концентрації озона (г) при  $[O_3]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  (1);  $1,2 \cdot 10^{-3}$  (2);  $1,4 \cdot 10^{-3}$  (3);  $1,6 \cdot 10^{-3}$  (4) моль·л<sup>-1</sup>;  $T = 293$  К,  $[ArCH_2CH_3]_0 = 0,4$ ,  $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,1$  моль·л<sup>-1</sup>,  $V_r = 8,3 \cdot 10^{-3}$  л/с,  $V_{p.m.} = 0,01$  л.

Як видно з рис. 4.8 швидкість окиснення 4-брометилбензену суттєво зростає з підвищенням концентрації озону в газовій суміші. Така залежність від концентрації озону є, вірогідно, наслідком підвищення швидкості утворення окисненої форми мангану за реакцією (4.16). У вивченому інтервалі концентрацій озону ( $1,0 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>) швидкість окиснення та накопичених продуктів реакції зростає більше ніж у 2 рази. Характерним для цих умов є те, що ацильований спирт та кетон накопичуються паралельно, а вихід їх не залежить від концентрації окисника.

Відмічена лінійна залежність між концентраціями озону і швидкістю окиснення 4-брометилбензену, яка відповідає порядку за озоном близьким до 1 (рис. 4.8д).

Кількість поглиненого озону розраховували з озонограми (рис.4.9) з використанням параболічної формули Сімпсона для визначення площини криволінійних фігур [105]. За теорією при окисненні 4-брометилбензену до 4-бромацетофенону витрачається 4 електрони:



тобто, 2 моль озону. З рисунку 4.9 знайдено, що кількість поглиненого озону в реакції з 0,004 моль етилбензену дорівнює 0,010 моль (що відповідає заштрихованій площині). Звідси на окиснення 1 моль етилбензену витрачається 2,5 моль озону, що є близьким до теорії.

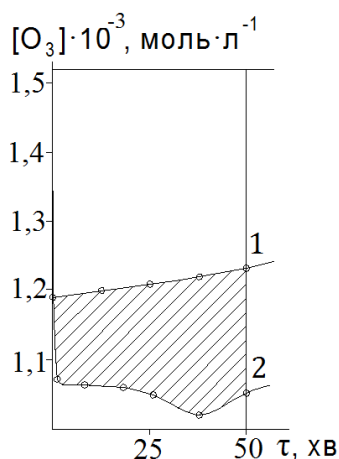


Рис. 4.9 Озонограма поглинання озону відповідно до рис. 4.6. 1 – крива поглинання озону ацетатним розчином Mn(IV); 2 – крива поглинання озону етилбенzenом та ацетатним розчином Mn(IV).

$\tau = 50$  хв,  $T = 293$  К.

#### 4.4.1.3 Вплив концентрації вихідного субстрату на кінетику окиснення

Дослідження проводили в межах концентраційного інтервалу вихідного субстрату 0,1-0,6 моль·л<sup>-1</sup>. Початкова швидкість окиснення 4-брометилбензену і накопичення продуктів з підвищенням концентрації субстрату у вивчених межах підвищується, а селективність окиснення за бічним ланцюгом при концентраціях 4-брометилбензену до 0,4 моль·л<sup>-1</sup> практично не змінюється (табл. 4.6; рис. 4.10 а). Знайдений з лінійної залежності  $\lg r_0 - \lg C$  порядок реакції за субстратом приблизно дорівнює 1 (рис. 4.10 б).

При підвищенні концентрації субстрату до 0,6 моль·л<sup>-1</sup> спостерігається незначне зниження селективності окиснення за етильною групою, що додатково підтверджує утворення метилбензильного радикалу за схемами (4.9-4.13) [3,140] через перехідний координаційний комплекс між 4-брометилбенzenом і Mn(III) та Mn(IV), оскільки за умов дослідів при концентраціях субстрату вище за 0,4 моль·л<sup>-1</sup> порушується знайдене оптимальне співвідношення  $[Mn(II)] : [Br-ArCH_2CH_3] = 1 : 4$  (табл. 4.5).

Таблиця 4.6

**Вплив вихідної концентрації 4-брометилбензену на швидкість і селективність окиснення за етильною групою. T = 293 K;  $[ArCH_2CH_3]_0 = 0,4$ ;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,1$  моль·л<sup>-1</sup>;  $V_T = 8,3 \cdot 10^{-3}$  л·с<sup>-1</sup>.**

$[ArCH_2CH_3]_0$ , моль·л <sup>-1</sup>	$r_0 \cdot 10^{-4}$ , моль(л·с) <sup>-1</sup> (за даними рис. 4.10)	Вихід, %		
		4-бром- ацетофенон	1-(4-бромфеніл)- етанолацетат	сумарний вихід
0,1	2,5	94,2	4,2	98,2
0,2	3,0	94,4	4,1	98,5
0,3	3,4	95,5	4,2	99,7
0,4	3,9	95,6	4,2	99,8
0,6	4,7	89,7	3,8	93,5

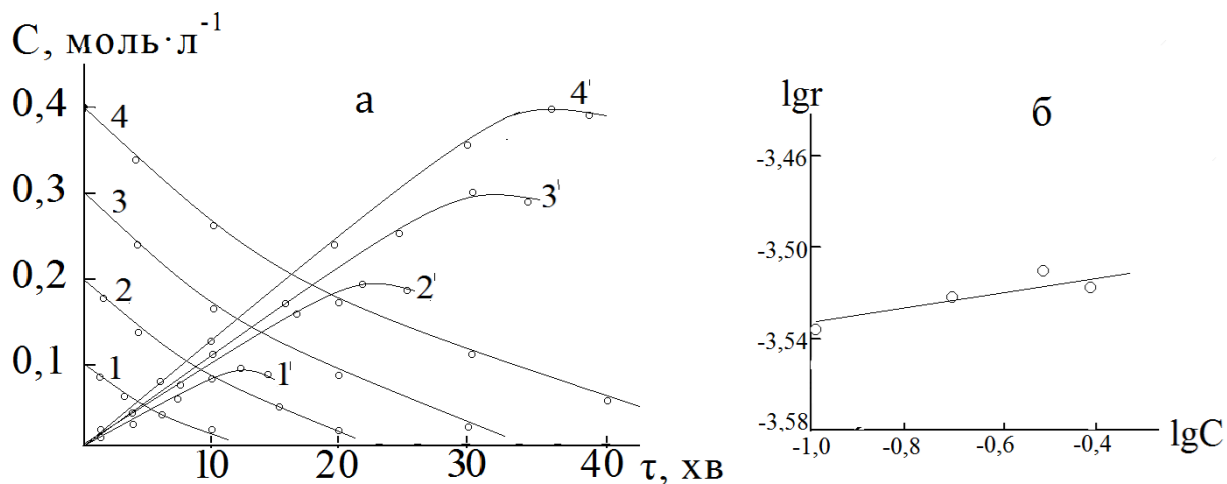


Рис. 4.10 Вплив концентрації субстрату на кінетику та селективність окиснення 4-брометилбензену при 293 К (цифри зі штрихом – накопичення 4-бромацетофенону) (а) та вплив концентрації субстрату на швидкість реакції (б);  $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0$ : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,4 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .

#### 4.4.1.4 Вплив температури на кінетику окиснення

На швидкість окиснення і склад продуктів реакції суттєво впливає температура (рис.4.11, 4.12, табл.4.7). Початкова швидкість окиснення 4-брометилбензену з підвищенням температури з 293 до 323 К зростає майже у тричі, при цьому зростає швидкість накопичення 4-бромацетофенону, а вихід його поступово знижується до 82,5 %. Це пояснюється тим, що зі зростом температури підвищується швидкість подальшого окиснення кетону, про що свідчить зростання у системі 4-бромбензойної кислоти (табл. 4.7). У випадку 1-(4-бромфеніл) етанолацетату температура практично не впливає на кінетику його накопичення.

Одночасне підвищення швидкості накопичення 4-бромацетофенону і зниження селективності за ним, пояснюється виходячи з даних табл. 4.3, згідно яких енергія активації реакції окиснення 4-бромацетофенону є дещо нижчою за енергію активації реакції окиснення 4-брометилбензену.



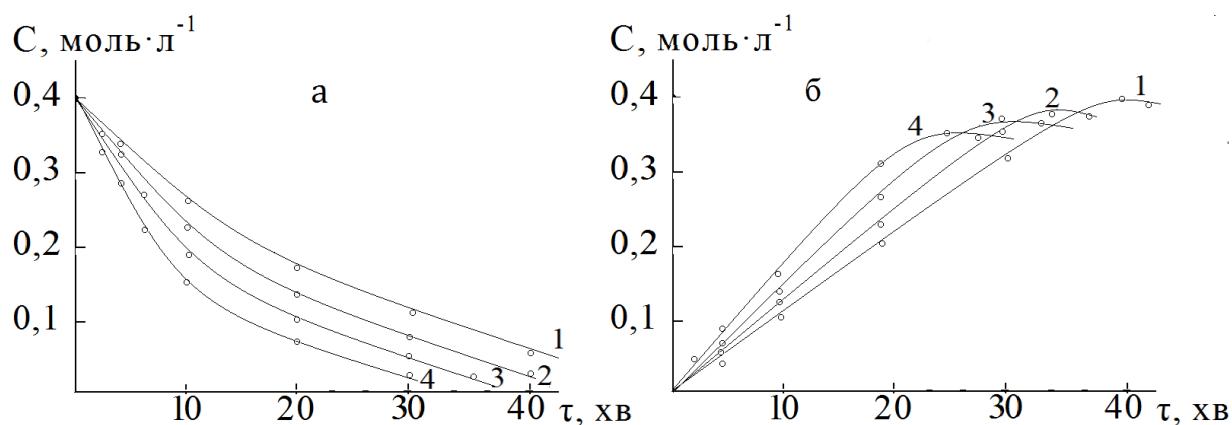


Рис. 4.11 Вплив температури на кінетику: витрати 4-брометилбензену (а) в реакції з озоном в ацетатній кислоті в присутності манган(II) ацетату; накопичення 4-бромацетофенону (б);  $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 = 0,4 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 1,6\cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $V_r = 8,3\cdot 10^{-3} \text{ л}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $V_p = 0,01 \text{ л}$ .  $T = 293$  (1);  $303$  (2);  $313$  (3);  $323$  (4) К.

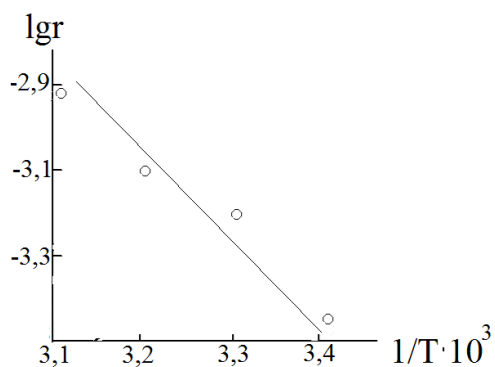


Рис. 4.12 Залежність швидкості реакції від температури (умови див. рис. 4.11).

Таким чином кінетика процесу окиснення 4-брометилбензену в ацетатній кислоті в температурному інтервалі 293-323К описується рівнянням:

$$r = k_{\text{еф.}}[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0[\text{O}_3]_0 \quad (4.23)$$

Таблиця 4.7

**Вплив температури на вихід продуктів окиснення 4-брометилбензену (умови див. рис. 4.11).**

Т, К	Вихід, %			Селективність окиснення за етильною групою, %
	4-бром-ацетофенон	1-(4-бромфеніл)-етанолацетат	4-бромбензойна кислота	
293	95,6	4,2	-	99,8
303	92,5	4,0	3,0	99,5
313	90,0	4,1	5,5	99,6
323	82,5	4,2	11,8	98,5

Отримана з графічних даних (рис. 4.12) ефективна енергія активації процесу каталітичного окиснення 4-брометилбензену ( $42,51 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) добре корелюється з даними з енергії активації реакції 4-брометилбензену з  $\text{Mn(IV)}$  (табл. 4.3). Це свідчить про те, що реакції 4.17 та 4.18 є лімітуючими.

#### 4.4.2 Каталітичне окиснення 4-бромацетофенону

У вивченому температурному інтервалі (283-313 К) 4-бромацетофенон є стійким до окиснення озоном (розділ 3) і лише після повної витрати 4-брометилбензену починає руйнуватись з утворенням озонідів – аліфатичних продуктів пероксидного характеру. Ароматичні продукти в окислаті виявлені у вигляді слідів (рис. 3.6).

Введення в систему каталізатора манган(II) ацетату захищає бензенове кільце від деструктивної атаки озоном і основним продуктом реакції стає 4-бромбензойна кислота з виходом 82,5 % (рис. 4.13, кр. 4.13). Вихід озонідів не перевищує 10 % (рис. 4.13, кр. 3).

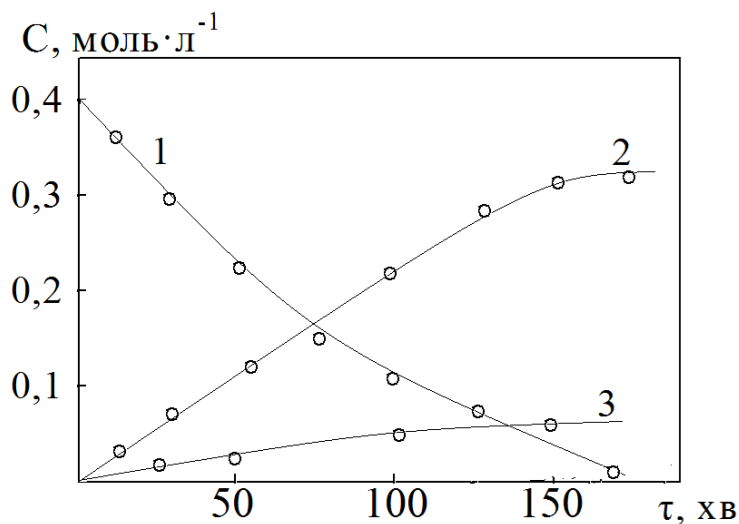


Рис. 4.13 Каталітичне окиснення 4-бромацетофенону озонокисневою сумішшю в ацетатній кислоті: витрата 4-бромацетофенону (1); накопичення 4-бромбензойної кислоти (2) та аліфатичних пероксидів (3).  $[\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{ArC(O)CH}_3]_0 = 0,4$ ;  $[\text{Mn(OAc)}_2]_0 = 0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $\omega = 30 \text{ л}\cdot\text{год}^{-1}$ ,  $V_p = 10 \text{ мл}$ .

На рис. 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 представлено кінетичні особливості каталітичної реакції озону з 4-бромацетофеноном. Залежності швидкості його окиснення від концентрації реагуючих речовин наведені і описуються рівнянням 4.24:

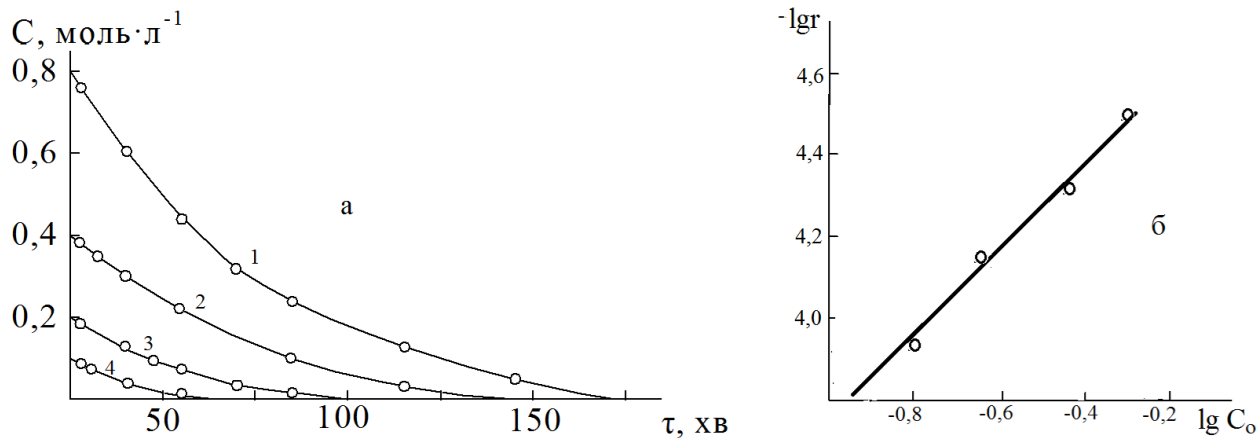


Рис. 4. 14. Вплив концентрації субстрату на кінетику окиснення 4-бромацетофенону при 293 К (а) та залежність швидкості окиснення 4-бромацетофенону від його концентрації (б).  $[ArC(O)CH_3]_0$ : 1 – 0,8; 2 – 0,4; 3 – 0,2; 4 – 0,1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,10$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .

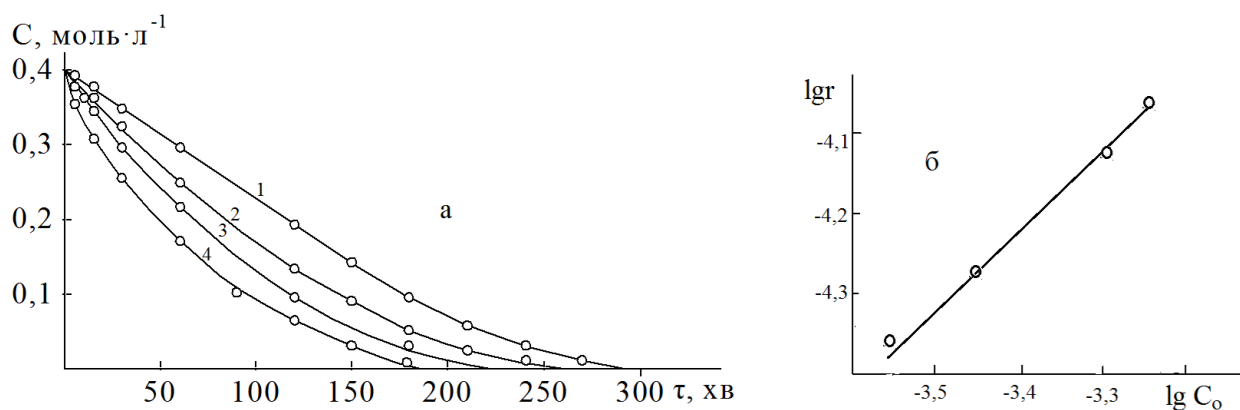


Рис. 4.15 Кінетика окиснення 4-бромацетофенону при зміні концентрації озону в озонкисневій суміші (а) та залежність швидкості окиснення 4-бромацетофенону від концентрації озону (б).  $[O_3]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  (1),  $1,2 \cdot 10^{-3}$  (2),  $1,4 \cdot 10^{-3}$  (3),  $1,6 \cdot 10^{-3}$  (4) моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .  $T = 293$  К,  $[ArC(O)CH_3]_0 = 0,4$ ,  $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,1$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ,  $V_T = 8,3 \cdot 10^{-3}$  л  $\cdot$  с $^{-1}$ ,  $V_{p.m.} = 0,01$  л.

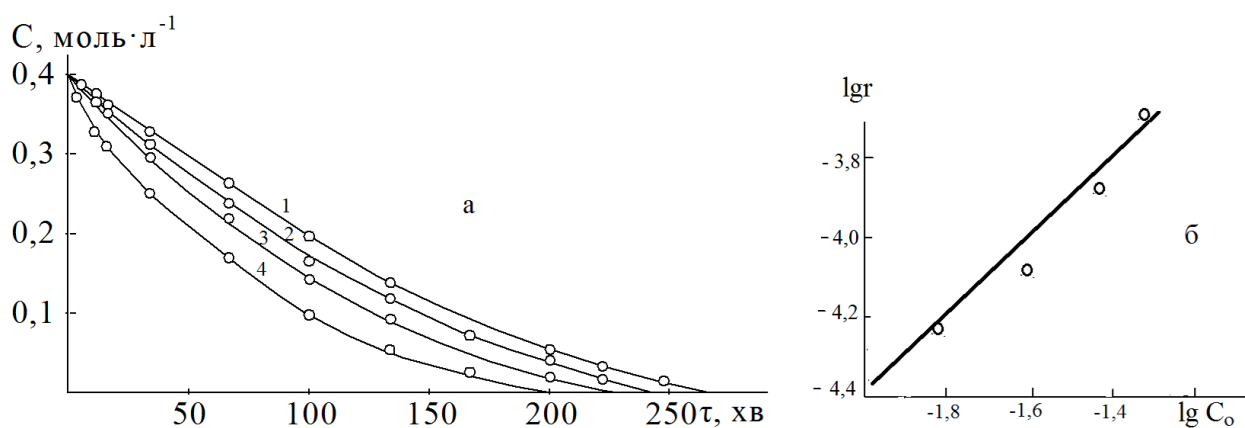


Рис. 4.16 Кінетика окиснення 4-бромацетофенону при  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,04$  (1); 0,06 (2); 0,08 (3); 0,10 (4) моль·л<sup>-1</sup> (а) та залежність швидкості окиснення 4-бромацетофенону від концентрації каталізатора (б).  $T = 293 \text{ K}$ ,  $[\text{ArC}(\text{O})\text{CH}_3]_0 = 0,4$ ,  $[\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $V_r = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $V_{p.m.} = 0,01 \text{ л}$ .

$$r = k_{\text{еф}}[\text{ArC}(\text{O})\text{CH}_3]_0[\text{Mn}(\text{II})]_0[\text{O}_3]_0 \quad (4.24)$$

Розрахована за даними рис.4.17 а кількість озону, що витрачається на окиснення 4-бромацетофенону, дорівнює 1 моль озону на моль прореагованого 4-бромацетофенону.

Екнти щодо впливу температури показали, що у вивченому інтервалі швидкість окиснення слабо залежить від температури (рис. 4.17), енергія активації, знайдена графічним методом за даними рис. 4.17б  $E_{\text{еф}} = 37,58$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Значна різниця між  $E_{\text{кат}}$  і  $E_{\text{оз}}$  пояснюється різними напрямками окиснення: при некаталітичному окисненні руйнується бензенове кільце, при каталітичному - відбувається окиснення за бічним ланцюгом. Досить близькі значення енергій активації реакції (4.19) і каталітичного окиснення кетону свідчить про те, що механізми подібні і реакції (4.29) і (4.30) є лімітуючими стадіями процесу.

Таким чином, каталітичне окиснення 4-бромацетофенону протікає значно швидше ніж озоноліз (як видно з рис. 3.6 та 4.13). Однак, найважливішим є те, що окиснення в присутності каталізатора спрямовується

переважно за бічним ланцюгом з утворення 4-бромбензойної кислоти з виходом 82,5 %.

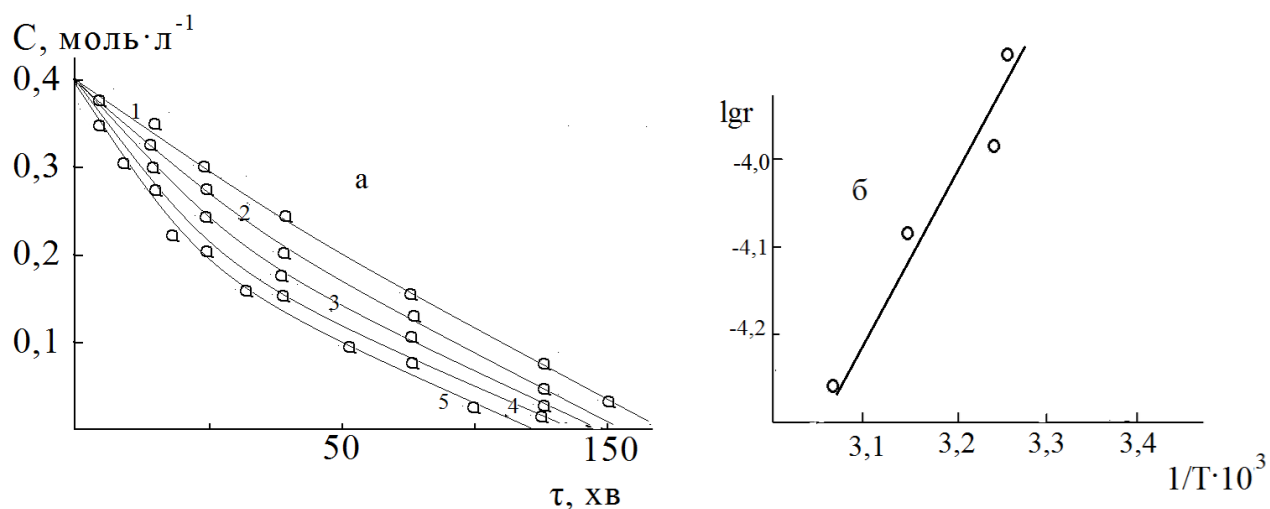
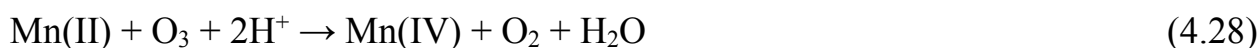
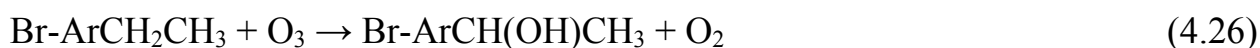
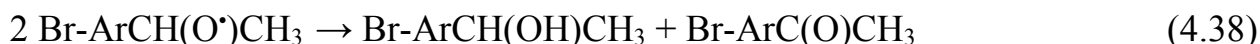
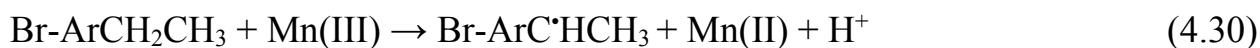


Рис. 4.17 Вплив температури на кінетику окиснення 4-бромацетофенону в реакції з озоном в ацетатній кислоті в присутності манган(II) ацетату (а) та залежність швидкості окиснення 4-бромацетофенону від температури (б).  $[\text{ArC}(\text{O})\text{CH}_3]_0 = 0,4$ ,  $[\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1$  моль·л<sup>-1</sup>;  $V_r = 8,3 \cdot 10^{-3}$  л·с<sup>-1</sup>,  $V_p = 0,01$  л;  $T = 283$  (1); 293 (2); 303 (3); 313 (4) К.

#### 4.5 Механізм реакції окиснення 4-брометилбензену озонкисневою сумішшю в присутності манган(II) ацетату

На базі одержаних результатів експериментів та літературних даних [3,5,6,12,20,112,132,146,147,152,153] запропоновано для обговорення механізм каталітичного окиснення 4-брометилбензену озоном у розчині льодяної ацетатної кислоти:





При некаталітичному окисненні переважає озоноліз (4.27), а спирт і кетон утворюється за реакціями (4.25) - (4.26) – (4.31) – (4.37) – (4.38) – 4.39).

В присутності каталізатора манган(II) ацетату 4-брометилбензен озонується за етильною групою, при цьому переважає двохстадійне окиснення озonom, де озон переважно реагує з Mn(II) з утворенням Mn(IV) за двохелектронним механізмом (див. п. 4.2) (4.28), який далі ініціює селективне окиснення за бічним ланцюгом (4.29, 4.30). За реакціями (4.29 та 4.30) передбачається одноелектронний зворотній перенос електрона від 4-брометилбензену до мангану з утворенням бензильного радикалу за двохступеневою схемою.

В атмосфері озонкисневої суміші радикал, що виникає за реакціями (4.29) та (4.30) швидко реагує з киснем (4.31) з утворенням пероксидного радикалу ( $k = 10^8 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$  [12], який далі може реагувати за реакціями (4.32-34), або рекомбінувати за реакціями (4.37-39).

В реакціях озону з алкілбензенами визначити ланцюговий механізм окиснення за допомогою метода інгібування [9] не можливо, оскільки інгібітори реагують з озonom значно швидше ніж з досліджуваними пероксидними радикалами [3].

Вид рівняння (4.23) для швидкості реакції озонування 4-брометилбензену дає підставу вважати, що реакція за умов каталізу перебігає, в основному, за неланцюговим механізмом. Для підтвердження цього висновку були проведені наближені розрахунки із застосуванням кінетичних даних по окремих стадіях схеми, що розглядається.

При 293 К і  $[ArCH_2CH_3]_0 = 0,4$ ;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,1$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ;  $k_{4.29+4.30} = 9,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_{4.28} = 1,87 \cdot 10^3$ ;  $k_{4.32} = 0,36$  [148];  $k_{4.37-4.39} \approx 1,9 \cdot 10^7$ ;  $k_{4.33+4.34} \approx 20,0$  л  $\cdot$  (моль  $\cdot$  с) $^{-1}$  (дані  $k_{4.33+4.34}$  скореговані для мангану з даних про каталіз  $Co(OAc)_2$  [148,149])  $r_{4.25-4.27} = 0,14 \cdot 0,4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 9 \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot$  (л  $\cdot$  с) $^{-1}$ ;  $r_{4.28} = 1875 \cdot 0,1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,3$  моль  $\cdot$  (л  $\cdot$  с) $^{-1}$ ;  $r_{4.28} / r_{4.25-27} = 3,3 \cdot 10^3$ , тобто за цих умов озон переважно реагує з манган(II) ацетатом.

При  $r_{4.29+4.30} = 9,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,4 \cdot 0,1 = 3,8 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  (л  $\cdot$  с) $^{-1}$ ;  $r_{4.27} = 0,14 \cdot 0,5 \cdot 0,4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,45 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  (л  $\cdot$  с) $^{-1}$ ;  $r_{4.29+4.30} / r_{4.27} = 8,4$ , тобто в присутності каталізатора швидкість ініційованого окиснення за бічним ланцюгом перевищує швидкість реакції озонолізу у 8 разів, і окиснення 4-брометилбензену у цьому випадку розвивається переважно за етильною групою.

За умов стаціонарності концентрацій радикалів в системі і враховуючи, що лімітуючою стадією селективного окиснення є реакції ініціювання (4.29-4.30), при  $r_{4.29+4.30} = r_{4.39}[ArCH(OO\cdot)CH_3]^2$ ,  $[ArCH(OO\cdot)CH_3]^2 = (3,8 \cdot 10^{-4} / 1,9 \cdot 10^7)^{0,5} = 5,0 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ . Звідси, коли  $r_{4.33+4.34} \approx 20 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,04 = 3,3 \cdot 10^{-6}$ ;  $r_{4.37+4.39} \approx 1,9 \cdot 10^7 \cdot (5 \cdot 10^{-6})^2 = 4,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $r_{4.37+4.39} / r_{4.33+4.34} = 4,7 \cdot 10^{-4} / 3,3 \cdot 10^{-6} = 142$ .

Приведені розрахунки свідчать, що пероксидні радикали за умов дослідів будуть скоріше рекомбінувати, ніж реагують в реакціях продовження ланцюгу (4.33, 4.34). Звідси витікає, що каталітичне окиснення 4-брометилбензену протікає за іон-радикальною неланцюговою схемою, а основними реакціями каталітичного циклу є реакції (4.28)-(4.29)-(4.30)-(4.31)-(4.37)-(4.38)-(4.39). 1-(4-Бромфеніл)етанолацетат утворюється в процесі ацилювання 1-(4-бромфеніл)етанолу за реакцією (4.36)

Неланцюговий механізм окиснення 4-брометилбензену озоном підтверджує і отриман експериментальні дані:

1. озон необхідно подавати в систему безперервно, припинення його постачання веде до зупинки процесу, що додатково свідчить про те, що за умов, коли лімітуючою стадією селективного окиснення 4-брометилбензену є реакції (4.29-30), утворення Mn(IV) здійснюється по реакції з озоном (4.28), а реакції продовження ланцюгу (4.33-34), в яких теж може виникати Mn(IV), є другорядними;
2. на 1 моль 4-брометилбензену в дослідах окисника витрачається приблизно 2 моль, тобто близько до теоретично необхідної кількості.

#### 4.6 Висновки до розділу

4.6.1. Вивчено кінетичні закономірності каталітичного окиснення 4-брометилбензену та 4-бромацетофенону озоном в ацетатній кислоті. Встановлено роль кожного компонента окисної системи. На підставі отриманих експериментальних даних запропоновано хімічну схему перетворень субстрату.

4.6.2. Досліджено, що, як і у випадку озонування етилбензену, ефективним каталізатором реакції окиснення 4-брометилбензену за бічним ланцюгом є манган(II) ацетат, але наявність у бензеновому кільці атома бромі сприяє підвищенню виходу кетону майже на 20%. Висока селективність за бічним ланцюгом досягається лише при співмірних концентраціях каталізатора та субстрату ( $[Mn(OAc)_2]_0 : [ArH]_0 = 1 : 4$ ). Основним продуктом окиснення 4-брометилбензену є 4-бромацетофенон (95,6 %) та 1-(4-бромфеніл)-етанолацетат (4,2 %). Загальна селективність каталітичного окиснення досягає 99,8 %.

4.6.3. Показано, що в присутності манган(II) ацетату напрям окиснення 4-бромацетофенону озоном змінюється. Якщо за умов некаталітичного окиснення 4-бромацетофенон піддається, в основному, деструктивному



окисненню з утворенням озонідів, то в присутності каталізатора озонування здійснюється переважно за бічним ланцюгом з утворенням 82,5 % 4-бромбензойної кислоти.

4.6.4. В умовах каталізу визначальну роль в процесі окиснення 4-бромметилбензену та його оксигенвмісних похідних за етильною групою відіграє двохстадійне окиснення, за яким озон переважно реагує з Mn(II) з утворенням Mn(IV), який далі залучає субстрат в селективне окиснення.

4.6.5. Вивчена кінетика та продукти реакцій окиснення 4-бромметилбензену та його оксигенвмісних похідних в присутності каталізатора. Запропоновано іоно-радикальна неланцюгова схема окиснення досліджених речовин. Показано, що у дослідженому інтервалі (283-313 К) температура мало впливає на селективність окиснення субстратів, але суттєво підвищує швидкість реакцій.

## РОЗДІЛ 5

### ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ СИНТЕЗУ 4-БРОМАЦЕТОФЕНОНУ

У даному розділі на підставі проведених досліджень розроблено основи технології синтезу 4-бромацетофенону озонуванням 4-брометилбензену в ацетатній кислоті. Показано, що розроблений метод синтезу є маловідходним і низькотемпературним, характеризуються високим виходом та якістю цільового продукту, і може бути альтернативою існуючим технологіям його одержання. Запропоновано принципову технологічну схему промислового виробництва 4-бромацетофенону. Практична новизна отриманих результатів була підтверджена актом впровадження у навчальний процес та випробуваннями синтезу на укрупненій лабораторній установці.

#### 5.1 Препаративний метод синтезу 4-бромацетофенону

При температурі 293 К у барботажний реактор ємністю 500 мл (рис. 5.1) додають 200 мл розчинника, 14,8 г ( $0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) 4-брометилбензену та 5,2 г ( $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) манган(II) ацетату. Одержану реакційну масу термостатують при 288К і подають через неї озонкисневу суміш зі швидкістю  $60 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$  з концентрацією озону 2,11 % об'ємн. Середня ступінь поглинання озону на протязі окиснення 83,3%. Після закінчення процесу озонування масу обробляють щавлевою кислотою до обезбарвлення розчину, після чого під вакуумом 100 мм. рт. ст. і температурі 333 К відганяють 90 % вихідного об'єму розчинника. Потім теплий залишок при перемішуванні виливають на лід, додають екстрагент (бензен або етер), струшують і витримують масу до повного розшарування. Водний шар зливають, а екстрагент відганяють на водяній бані. Потім залишок відганяють під вакуумом (100 мм. рт. ст.) з дефлегматором. З початку відганяється низько кипляча фракція, після чого температура швидко зростає. Утворюється безбарвна рідина, яка застигає у

тверду кристалічну масу з  $T_{пл} = 322-323$  К. Одержують 14,2-14,6 г 4-бромацетофенону, що складає 90-92 % від теоретичного виходу.

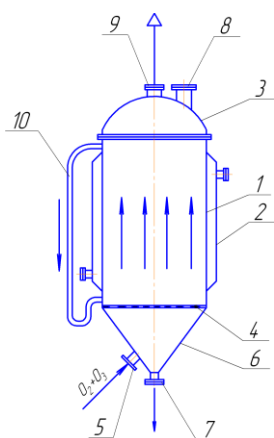


Рис. 5.1 Барботажний реактор для озонування: 1 – корпус; 2 – оболонка; 3 – кришка; 4 – перфорована тарілка; 5 – лінія подачі озону; 6 – конічне днище; 7,9 – штуцери; 8 – люк; 10 – циркуляційна труба.

## 5.2 Вибір конструкції реактора та конструкційного матеріалу для устаткування стадії озонування 4-брометилбензену

Для перебігу озонування 4-брометилбензену з високою швидкістю окиснення і мінімальним «проскоком» озону, визначальними є підбір реактора зі змішуючим приладом.

Процес окиснення 4-брометилбензену у розчині льодяної ацетатної кислоти вивчали у барботажному реакторі ємністю 500 мл (рис.5.1) та апараті ємністю 500 мл (рис. 5.2) з самовсмоктуючою мішалкою [150], через пустотілий вал якої подається озонкисневий газ. Число обертів мішалки складало 13-16 об·с<sup>-1</sup>.

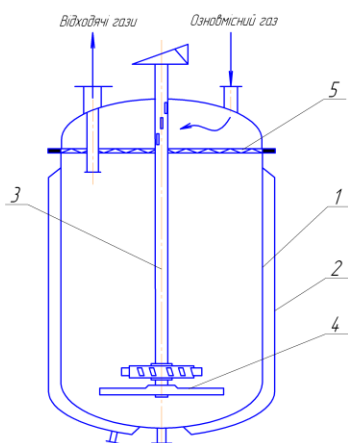


Рис. 5.2 Реактор для озонування.

1- корпус; 2 – оболонка; 3 – пустотілий вал; 4 – самовсмоктуюча мішалка; 5 – мембрана.

Було встановлено, що в обох випадках в межах вивчених концентрацій субстрату ( $0,2-0,8$  моль·л<sup>-1</sup>) процес озонування перебігає з максимальним виходом кетону. Апараті з мішалкою був відхилений, у зв'язку зі складною конструкцією вузла перемішування (швидкохідність мішалки, наявності в системи газ-рідина сальникове ущільнення тощо).

На підставі проведених досліджень рекомендовано для використання конструкцію вертикального барботажного реактора (рис. 5.1) В запропонованому реакторі досягається розвинена поверхня контакту фаз ( $65-105$  см<sup>-1</sup>), ступінь поглинання озону в початковий період реакції досягає 80-95%, а наприкінці окиснення не перевищує 50%.

### **5.3 Принципова технологічна схема одержання 4-бромацетофенону**

Одержані кінетичні дані, математична оптимізація експерименту, проведення матеріальних і технологічних розрахунків (додаток Б, В) та врахування досвіду існуючих виробництв [14,112,134], дозволили розробити принципову технологічну схему синтезу 4-бромацетофенону, яка представлена на рис.5.3. Схема складається з трьох основних відділень: електросинтезу озону, безпосереднього одержання 4-бромацетофенону та регенерації відходів. Стадія синтезу озону складається з системи підготовки повітря (1, 2а, 2б). генератора озону (3) та запобіжної ємності (4). Окиснення 4-брометилбензену пропонується вести в барботажному колонному реакторі (10) (рис.5.1).

В реактор (9) при температурі 293К завантажують зі сховища (8) через мірник (7) розчинник, зі сховища (6) через мірник (5) вихідной субстрат та через розраховану кількість каталізатора - манган(II) ацетату. Отриману реакційну масу перемішують до повного розчинення реагентів і перетискають стисненим азотом ( $P=0,15$  МПа) у колонний реактор для окиснення (10), термостатований при 293 К, після чого під перфоровану тарілку подають озонорисневу суміш. Процес перебігає у кінетичній області ( $Re=600-700$ ) при

293 К до повного перетворення 4-брометилбензену. Після позитивного результату аналізу реакційну масу спрямовують в реактор (11), обезбарвлюють розчин додаванням щавлевої кислоти і ведуть відгонку розчинника під вакуумом з тиском 100 мм рт. ст. Пара розчинника спрямовується на прямий холодильник (12) і далі на ректифікацію. До залишку ацетатної кислоти (10%-ів від вихідної кількості) з розчиненими органічними речовинами додають воду, охоложену до температури 283-288 К, а потім еквівалентний об'єм екстрагенту (бензену), масу перемішують протягом однієї години та спрямовують у сепаратор (14), де рідина відстоюється і розшаровується.

Нижній шар, що містить переважно водний розчин розчинника та манган(II) ацетату, зливають у збірник (15), звідки масу направляють на регенерацію каталізатора і ацетатної кислоти. Верхній шар, що містить 4-бромацетофенон направляють в апарат (16), де відганяють під вакуумом (100 мм. рт. ст.) екстрагент, пари якого відправляють у теплообмінник (17), потім відганяють залишок. З початку відганяється низько кипляча фракція і спрямовується у сховище (19), після чого температура швидко зростає. Утворюється безбарвна рідина (4-бромацетофенон), яка спрямовується у збірник (20), де постійно підтримується температура 333 К, щоб рідина не застигала у тверду кристалічну масу.

Розчин зі збірника (15) передають на регенерацію та окиснювальний розклад. При температурі 923 К після нейтралізації маси з розчину випадає осад манган(II) ацетату. Ступінь вилучення каталізатора сягає 93-95%. Збитки розчинника не перевищують 5 %. Озон у відходячих газах після процесу окиснення у реакторі (10) розкладають на залізних стружках при температурі 383 К в уловлювачі озону (10 а).

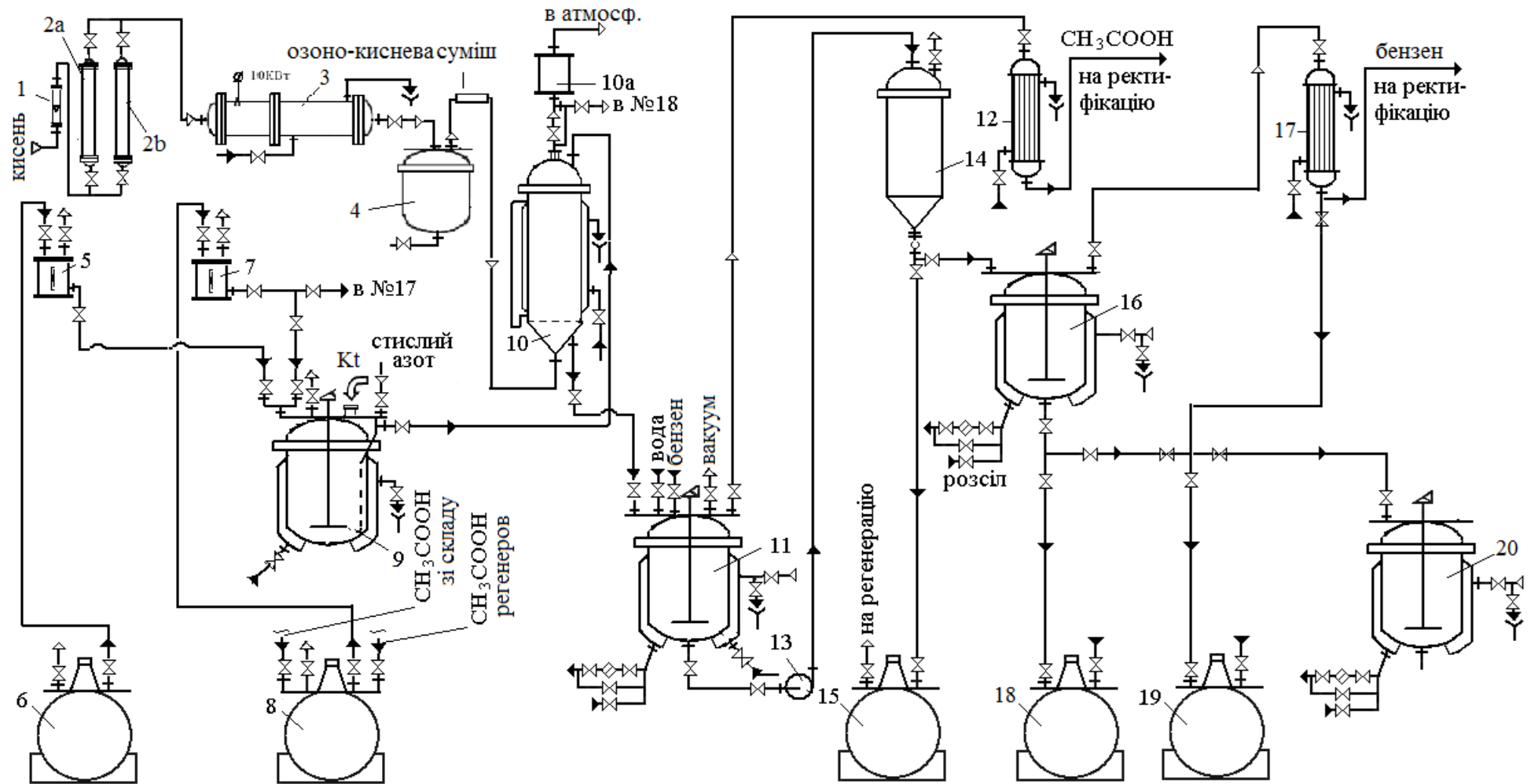


Рис. 5.3. Принципова технологічна схема одержання 4-бромацетофенону. 1 – витратовимірювач; 2а, 2б – осушувальні камери; 3 – озонатор; 4 – запобіжна ємність; 5, 7 – мірники; 6, 8, 15, 18, 19 – сховища; 10 – реактор для окиснення; 10а – уловлювач озону; 9, 11, 16, 20 – реактори; 12, 17 – холодильник; 13 – насос; 14 – сепаратор.

## 5.4 Техніко-економічний аналіз методу синтезу 4-бромацетофенону

Згідно з літературним даним [8,10,11] найпоширенішими є два способи одержання 4-бромацетофенону – бромовання ацетофенону та ацилювання бромбензену. Дані щодо прямого окиснення 4-брометилбензену до відповідного ацетофенону практично відсутні.

Найбільш сучасним є спосіб синтезу описаний в роботі [11], який заснований на реакції ацилювання бромбензену у трихлоретилені метилацетанлідом при температурі 353-358 К. Отримували 4-бром-ацетофенон з виходом 74%.

До недоліків даного методу слід віднести:

- проведення процесу при підвищених температурах;
- досить низький вихід цільового продукту;
- велика кількість стічних вод при виділенні 4-бромацетофенону;

Конкурує з цим методом бромовання ацетофенону в присутності алюміній(III) хлориду [8]. До недоліків методу відносяться:

- реакція відбувається при високих температурах (на кипі);
- виділення великої кількості хлорогідрогену;
- утворення сірковмісних стічних вод;
- великі втрати алюміній(III) хлориду;
- досить низький вихід цільового продукту.

Таким чином, сучасні методи синтезу 4-бромацетофенону за причини їх низької технологічності не мають майбутнього і тому створення більш перспективних і технологічно привабливих методів його синтезу є актуальним завданням.

Розроблений нами синтез 4-бромацетофенону переважає вищевказані технології за такими показниками: ступінь конверсії 4-брометилбензену близька до 100%; м'які умови окиснення ( $T = 288-293 \text{ K}$ ,  $P = 0,1 \text{ МПа}$ ); високий вихід цільового продукту 95 %; багаторазове використання

каталізатора та ацетатної кислоти після регенерації; екологічна чистота процесу та висока якість готового продукту.

Таблиця 5.1

### Порівняльні дані за сировиною на отримання 1т 4-бромацетофенону

Сировина	Один. виміру	Вартість грн/кг	Ацилювання 4-бромбензену [11]		Озонування 4-брометилбензену	
			Кількість, кг	Сума, грн	Кількість, кг	Сума, грн
4-Бромбензен	кг	32,00	1066,00	34112,00		
Трихлоретилен	кг	34,00	1500,00*	51000,00		
Метил-ацетанлід	кг	92,00	998,90	91898,80		
4-Бром-етилбензен	кг	75,00			1010,00	75750,00
Ацетатна кислота	кг	27,00			1412,30*	38133,20
Манган (II) ацетат	кг	35,00			38,93*	1362,55
Озон	кг	75,00			602,20	45165,00
<b>Разом</b>				177010,80		160410,75

\*- втрати сировини

Представлені у таблиці 5.1 дані щодо витрати сировини на отримання 1т 4-бромацетофенону за існуючою технологією та розробленою технологією окиснення озоном показують, що запропонований нами метод за витратою по сировині є більш економічним ніж існуючий, що поряд з його технологічними перевагами і екологічністю робить його одним із кращих для промислового впровадження.

### 5.5 Вплив факторів на вихід цільового продукту

Одержані результати дослідів щодо дослідження кінетичних закономірностей реакції окиснення 4-брометилбензену озоном не дозволяють системно описати вплив усіх технологічних факторів на процес синтезу 4-бромацетофенону. Для виявлення впливу факторів на основі



експериментальних даних (табл. 5.2) шляхом обробки даних методами лінійного регресійного аналізу отримали рівняння лінійної залежності від базових факторів:

- ✓ температури процесу, К ( $x_1$ ),
- ✓ концентрації манган(II) ацетату, моль/л ( $x_2$ ),
- ✓ концентрація 4-брометилбензену, моль/л ( $x_3$ ),
- ✓ концентрація озону, моль/л ( $x_4$ ).

Таблиця 5.2

### Вплив факторів на вихід 4-бромацетофенону

Номер досліджу	Фактори				Вихід, у, %
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	
1	293	0,04	0,4	0,0016	55,2
2	293	0,06	0,4	0,0016	72,5
3	293	0,08	0,4	0,0016	85,0
4	293	0,1	0,4	0,0016	95,6
5	293	0,1	0,1	0,0016	94,8
6	293	0,1	0,2	0,0016	95,5
7	293	0,1	0,3	0,0016	95,2
8	293	0,1	0,4	0,0016	95,6
9	293	0,1	0,4	0,001	95,0
10	293	0,1	0,4	0,0012	95,1
11	293	0,1	0,4	0,0014	95,3
12	293	0,1	0,4	0,0016	95,6
13	303	0,1	0,4	0,0016	90,5
14	313	0,1	0,4	0,0016	86,0
15	323	0,1	0,4	0,0016	81,5
16	333	0,1	0,4	0,0016	74,2

Рівняння регресійної залежності відгуку (виходу у, % від теорії за даними вмісту у реакційної суміші) шукали у виді:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 \quad (5.1)$$

За допомогою програми Excel були розраховані коефіцієнти регресії  $a_0 - a_4$ , їх стандартні відхилення  $\sigma_{a_i}$ , коефіцієнт детермінації  $R^2$ . За отриманими значеннями були обчислені розрахункові значення критерію Стьюдента:

$$T_{a_i}^{розр} = \frac{|a_i|}{\sigma_{a_i}}, \quad (5.2)$$

Результати наведені у табл. 5.3

Таблиця 5.3

**Результати регресійного аналізу за моделлю (5.1). Коефіцієнт детермінації  $R^2=0,992$**

$i$	0	1	2	3	4
$a_i$	179,90	-0,5251	647,11	4,42173	2246,6
$\sigma_{a_i}$	7,616	0,02896	20,201	4,0402	2020,1
$T_{a_i}^{розр}$	23,6	18,1	32,0	1,09	1,11

З табл. 5.3, коефіцієнт детермінації моделі (5.1) є дуже близьким до 1. Як відомо [151], коефіцієнт детермінації характеризує частку відхилень значень відгуку від загального середнього, яку можна пояснити наявністю рівняння регресії (5.1). Тобто, 99,2 % відхилень даних від загального середнього можна пояснити, що вони описуються рівнянням (5.1) і лише 0,8 % – випадковими причинами.

Для встановлення значимості коефіцієнтів регресії перевірили статистичну гіпотезу  $H_0$  про те, що ці коефіцієнти дорівнюють нулю проти альтернативної гіпотези  $H_1$ , що  $a_i \neq 0$  ( $i = 0, 1, \dots, 4$ ). Умовою прийняття гіпотези  $H_0$  є виконання нерівності:

$$T_{a_i}^{розр} < t_{кр}(\alpha, k), \quad (5.3)$$

де  $t_{кр}(\alpha, k)$  - критичне значення критерію Стюдента для кількості ступенів волі  $k$  і рівні значимості  $\alpha$ .

Частіше за все приймають  $\alpha=0,05$ . Кількість ступенів волі дорівнює кількості точок за вирахуванням кількості коефіцієнтів моделі ( $16-5=11$ ).

Значення двобічного критерію Стюдента для рівня значимості 0,05 і  $k=11$  дорівнює 2,201. Як впливає з табл. 5.3, умова (5.3) виконується тільки для коефіцієнтів  $a_3$  та  $a_4$ . Це дозволяє прийняти для них основну гіпотезу  $H_0$ , що свідчить, що ці коефіцієнти можна вважати такими, що дорівнюють 0,

тобто є незначимими. Для коефіцієнтів  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  умова (5.3) не виконується, тому нульова гіпотеза відкидається і приймається альтернативна гіпотеза, що ці коефіцієнти значимо відрізняються від нуля, тобто є значимими.

Оскільки використовували модель пасивного експерименту, дані таблиці 5.2 перерахували відносно тільки змінних  $x_1$  та  $x_2$ , за рівнянням:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 \quad (5.4)$$

Результати наведені у таблиці 5.3.

Таблиця 5.4

**Результати регресійного аналізу за моделлю (5.1). Коефіцієнт детермінації  $R^2=0,992$**

$i$	0	1	2
$a_i$	180,69	-0,5074	635,75
$\sigma_{a_i}$	7,483	0,02564	18,227
$T_{a_i}^{розр}$	24,1	19,8	34,9

З табл. 5.3, коефіцієнт детермінації зменшився лише незначно. Це свідчить, що, дійсно, коефіцієнти  $a_3$  та  $a_4$  є незначимими, відкидання них зі спрощенням моделі не приводить до помітного погіршення її якості. У моделі (5.3) усі коефіцієнти є значимими, оскільки критичне значення критерію Стюдента для кількості ступенів волі 13 (для моделі (5.3) дорівнює 2,16).

Таким чином, в результаті аналізу було встановлено, що у процесі озонування 4-брометилбензену значимими факторами є температура процесу і концентрація манган(II) ацетату, а вплив концентрацій вхідного бромпохідного і озону є незначимими. Ці дані можуть бути використані при розробці статистичної моделі комп'ютерного управління технологічним процесом.

На основі даних, наведених у табл. 5.1, максимальний вихід у серії дослідів складає 95,6 %. Цій вихід є вельми високим і приємним з технологічної точки зору. Умовою його отримання є:  $T = 293 \text{ K}$ ;  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,10$ ;  $[\text{ArCH}_3] = 0,40$ ;  $[\text{O}_3] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

## ВИСНОВКИ

1. Вивчено реакцію 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних з озоном у розчині льодяної ацетатної кислоти, сформульовано кінетичні закономірності, встановлено основні важелі керування селективністю і глибиною окиснення, проведено аналіз впливу дезактивуючого замісника в ароматичному кільці на процес озонування. Розроблено маловідходний низькотемпературний метод синтезу 4-бромацетофенону.

2. Встановлено, що в умовах некаталітичного окиснення, введення в бензенове кільце етилбензену дезактивуючого замісника (-Br) підвищує селективність окиснення субстрату за бічним ланцюгом, що є наслідком збільшення  $\pi$ -дефіцитності ароматичної системи і сповільнення дії на неї електрофільної частинки - озону. Серед ароматичних продуктів окиснення 4-брометилбензену ідентифіковано на ранніх стадіях 1-(4-бромфеніл)етанол, а при вичерпному окисненні до 40 % 4-бромацетофенону та 8% 1-(4-бромфеніл)етанолацетату.

3. Знайдено, що озонування 1-(4-бромфеніл)етанолу протікає за неланцюговим механізмом і лише з утворенням відповідного ацетофенону, який, в подальшому окиснюється переважно за бензеновим кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів (77,0 %), у розчині фіксуються також слідові кількості 4-бромбензойної кислоти.

4. Знайдені ефективні константи швидкості витрати озону в реакціях з 4-брометилбенzenом та його оксигенвмісними похідними, які характеризують сумарну швидкість реакції озону за усіма напрямками. Показано, що між реакційною здатністю субстратів ( $k$ ) і природою замісника ( $\sigma^+$ ) спостерігається лінійна залежність. Визначене значення  $\rho$  для серії окиснення етилбензенів дорівнює -1,25, а для ацетофенонів – -1,76, що вказує на електрофільні механізм взаємодії озону з алкілбенzenами.

5. Вивчено кінетику окиснення 4-брометилбензену та його кетону озоном в присутності каталізаторів - СПМ. Показано, що швидкість каталітичного окиснення за бічним ланцюгом в першому наближенні

залежить від редокс-потенціалу пари  $Me^{(n+1)+} / Me^{n+}$ . Висока швидкість окиснення досягається в присутності кобальт(II) ацетату і манган(II) ацетату, втім селективність окиснення за 4-бромацетофеноном значно вища за умов каталізу манганом. Спостережена залежність пояснюється більш високим редокс-потенціалом пари  $Co^{3+} / Co^{2+}$ , що сприяє не тільки високій швидкості окиснення 4-брометилбензену, але і створює умови для подальшого окиснення кетону. В умовах каталізу манган(II) ацетату, вихід 4-бромацетофенону сягає 95,6%, що на 20% вище, ніж у випадку каталітичного озонування етилбензену.

6. Показано, що в присутності каталізатора озон переважно реагує з відновною формою мангану з утворенням окисненої форми металу, яка залучає субстрат до окиснення за бічним ланцюгом. Запропоновано схему каталізу манган(II) ацетатом реакції окиснення 4-брометилбензену, яка пояснює селективне утворення 4-бромацетофенону.

7. Вивчена кінетика та продукти реакцій окиснення 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних в присутності манган(II) ацетату. Запропоновано іоно-радикальна неланцюгова схема окиснення досліджених речовин. Показано, що у дослідженому інтервалі (283-313 K) температура мало впливає на селективність окиснення субстратів, але суттєво підвищує швидкість реакцій.

8. На підставі проведених кінетичних досліджень розроблено новий синтезу 4-бромацетофенону низькотемпературним окисненням 4-брометилбензену озоном у розчині льодяної ацетатної кислоти. Проведено дослідження розробленого синтезу на лабораторній схемі, виконано матеріальні та технологічні розрахунки, на підставі яких було запропоновано принципову технологічну схему виробництва 4-бромацетофенону. Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес в Інституті хімічних технологій СНУ ім. В. Даля (м. Рубіжне) при викладанні дисциплін «Озон та його реакції з органічними сполуками» і «Промислова технологія синтетичних субстанцій».

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Pan H. p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone / H. Pan, S. Li, M. Shu, Q. Cui, Z. Zhao // *Science Asia*. – 2018. – V.44. – P. 212-217.
2. Ku Y. Ozonation of o-cresol in aqueous solutions using a rotating packed-bed reactor / Y. Ku, Y.S. Ji, H.W. Chen // *Water Environ Res.* - 2008. - V.80, №1. P. 41–46.
3. Галстян Г.А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озонем / Г.А. Галстян, Н.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. - 415 с.
4. Spanggord R. I. Oxidation of aminodinitrotoluenes with ozone: Products and Pathways / R. I. Spanggord, C. D. Yao, D. Mill // *Environ. Sei. Technol.* – 2000. – Vol. 34, № 3. – P. 497–504.
5. Кулешова Т.С. Рідиннофазне озонування етилбензену / Т.С. Кулешова, А.Г. Галстян // *Питання хімії та хімічної технології*. – 2019. - №3. – С. 17-21.
6. Galstyan Andrew. Katalityczne utlenianie w fazie ciekłej etylobenzenu ozonem w lodowatym kwasie octowym / A. Galstyan, O. Marshalok, G. Galstyan H. Marshalok // *Przemysł Chemiczny*. – 2020. – Т. 99, № 2. – S. 308-312.
7. Патент № 0002654207 Россия, 2018.016.542В. Этиловый эфир (5z)-2-амино-5-[1-бром-2-(4-бромфенил)-2-оксоэтилиден]-4-оксо-1н-4,5-дигидрофуран-3-карбоновой кислоты, проявляющий противогрибковую активность / В. В. Новикова, Н. М. Игидов, Р. Р. Махмудов, Д. В. Иванов. – заявл. 10.09.2017, опубл. 17.05.2018.
8. Конант А. Синтез органических препаратов. Ч. 1 / А. Конант, Л. Марвел. – М.: Иностранная литература, 1949. – 604с.
9. Saikia I. Use of bromine and bromo-organic compounds in organic synthesis / I. Saikia, A. J. Borah, P. Phukan // *Chem. Rev.* – 2016. – V.116, №12. P. 6837-7042.

10. Физер Л. Органическая химия: Углубленный курс, Т. 2 / Л. Физер, М. Физер. – М.: Химия, 1966. – 781с.
11. Pat. AU 2016102166A4. Aminomethylbenzoic acid drug intermediates p-bromacetophenone synthesis method / Donghong Chu - filed. 22.09.2014, issued 22.12.2015.
12. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1965. –375 с.
13. Семенов Н.Н. Цепные реакции / Н.Н. Семенов– М.: Наука, 1986. – 535 с.
14. Назимок В.Ф.Исследование реакции жидкофазного каталитического окисления п-ксилола до терефталевой кислоты в одну стадию / В.Ф. Назимок, В.Н.Кулаков, Т.А.Симонова // Азерб. хим. журнал. - 1981. - №4. - С. 101-105.
15. Голубев Г.С. Жидкофазное окисление п-толуилового альдегида молекулярным кислородом в среде уксусной кислоты / Г.С. Голубев, В.Н. Александров, В.В. Хомин, В.Ф. Назимок // Нефтехимия. - 1975.- Т.17, №4. - С. 593-596.
16. Тменов Д.Н. Жидкофазное окисление полиметилбензолов на катализаторе ацетат кобальта-бромид натрия / Д.Н. Тменов, Т.В. Лысухо, Ф.Ф. Щербина // Нефтехимия. - 1977. - Т.17, №1. - С. 120-123.
17. Бухаркина Т.В. Жидкофазное окисление алкилзамещенных полиаренов для получения ряда практически важных кислородсодержащих продуктов / Т.В. Бухаркина, О.Г. Гречишкина, Н.Г. Дигуров, В.В. Скудин // Матеріали I Української конференції «Реакції окиснення. Наука і технології», 2010, ІХТ СНУ ім. В. Даля. – С. 24-25.
18. Тменов Д.Н. Окисление триметилбензолов в жидкой фазе / Д.Н. Тменов, Т.В. Лысухо, Ф.Ф. Щербина // Хим. пром.- 1978. - №4. - С. 259-262.
19. Гейман И.И. Кинетика парофазного окисления дуrolа на ванадий-вольфрамовом катализаторе / И.И. Гейман, Д.Р. Крейле, В.А. Савинская // Кинетика и катализ. - 1975. - Т.16, №4. - С. 957-961.

20. Дигуров Н.Г. О влиянии сильных органических кислот на окисление алкилароматических соединений с катализатором ацетат кобальта-бромистый калий / Н.Г. Дигуров, В.А. Седяров, Н.Н. Лебедев, С.В. Смирнов, В.В. Сучков // Нефтехимия. - 1970. – Т.10, №6. - С. 870-874.
21. Щербина Ф.Ф. Окисление 1,2,3,4,5-тетраметилбензола в жидкой фазе в присутствии бромида кобальта и ацетата натрия / Ф.Ф. Щербина, Т.В. Лысухо // Укр. хим. журнал. - 1979. - Т.45, №8. - С. 763-765.
22. Cimi A. Daniel. Ceria zirconia mixed oxides prepared by hydrothermal templating method for oxidation of ethylbenzene / A. Daniel.Cimi, S. Sugunan // Bulletin of chemical reaction eng. & catalysis. - 2013. - №.8 (2). - P. 97-104.
23. Habibi D. Characterization and catalytic activity of a novel Fe nano-catalyst as efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene, and benzylalcohol / D. Habibi, A. R. Faraja // Journal of molecular catalysis. - 2013. - V.372. - P. 90-95.
24. Choi Min-Ho. CO<sub>2</sub>-assisted aerial oxidation of para-methyl anizol with Co/Mn catalytic system / Min-Ho Choi, Seung-Chan Baek, Suchas Chavan // Applied Catalysis. – 2003. – V. 247. - №2. – P. 303—308.
25. Baek Seung-Chan. The promotional effect of CO<sub>2</sub> ethylbenzen oxidation with MC-type catalytic system / Seung-Chan Baek, Min-Ho Choi, Suchas Chavan // Applied Catalysis. – 2003. – V. 244. - №1. – P. 19—25.
26. Mohammed M. Cobalt and Manganese Salts of p-aminobenzoic acid supported in silikagel. A Versatile catalyst for oxidation by molecular oxygen / M. Mohammed, Kalantari Fariba // Monatshefte fuer Chemie. – 2003. – V. 134. - №3. – P. 11—18.
27. Cheng Youwei. Effects of Guanidine on the Liquid-Phase Catalytic Oxidation of p-Xylene to terephthalic Acid / Y. Cheng, W. Li Xi // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2005. – V. 44. - №20. – P. 7756—7760.
28. Chavan S.A. Formation and role of cobalt and manganese cluster complexes in the oxidation of p-xylene / S.A. Chavan, S.B.Halligudi // Journal of molecular catalysis. - 2000. – V. 161. - №(1-2). – P. 49—64.



29. Potapenko E.V. Catalytic oxidation of 4-nitrotoluene with ozone in the system acetic anhydride–trichloroacetic acid / E.V. Potapenko, P.Y. Andreev, I.P. Isayenko // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2018. - №4. – P. 43-47.
30. Андреев П.Ю. Окисление 2,4-динитротолуола озono-кислородной смесью/ П.Ю. Андреев, Г.А. Галстян, А.Г. Галстян, И.С. Якунина// *Журнал прикладной химии*. – 2004. – Т.77., вып.4. – С. 595-597.
31. Галстян С. Г. Каталітичне окислення толуолу озoном у рідкій фазі / С. Г. Галстян, Н. Ф.Тюпало, А. Г. Галстян // *Хім. промисловість України*. – 2010. - №1. – С. 23-26.
32. Андреев П.Ю. Реакції акридину з озoном і вплив анелювання бензенових циклів на озoноліз похідних піридину / П.Ю. Андреев, Потапенко Е.В., Ісаєнко І.П. // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2017. - №4. – С. 4-8.
33. Потапенко Э.В. Каталитическое окисление толуола озoном в системе уксусная кислота – серная кислота / Э.В. Потапенко, П.Ю. Андреев // *Журнал прикладной химии*. – 2011. – Т. 84, Вып.6. – С. 960 – 963.
34. Галстян А.Г. Окисление 4-аминотолуола озoном в растворе уксусной кислоты/ А.Г. Галстян, А.С. Бушуев, Р.Н. Соломенный// *Журнал прикладной химии*. – 2009. – Т.81, вып. 7. – С. 1120-1123.
35. Галстян А.Г. Кінетика окислення 4-нітротолуолу озoном у рідкій фазі/ А.Г. Галстян, А.С. Бушуєв, Р.Н. Соломенний, Г.А. Галстян// *Український хімічний журнал*. – 2008. – Т.74, №7. – С. 57-61.
36. Галстян А.Г. Исследование реакции 4-ацетаминотолуола с озoном в уксусной кислоте/ А.Г. Галстян, А.С. Бушуев, Ю.А. Шумилова// *Нефтехимия*. – 2009. – Т.49, №5. – С. 417-420.
37. Потапенко Э.В. Каталитическое озонирование алкилнафталинов в уксусной кислоте / Э.В. Потапенко // *Кинетика и катализ*. – 2012. – Т.53, № 1. – С. 38 – 43.

38. Потапенко Э.В. Каталитическое окисление алкилбензолов озоном в уксусной кислоте в присутствии сильных кислот/ Э.В. Потапенко, П.Ю. Андреев // Нефтехимия. – 2012. – Т.52, № 2. – С. 1 – 6.
39. Потапенко Э.В. Кинетика и механизм жидкофазного каталитического озонирования метилбензолов в присутствии сильных кислот / Э.В. Потапенко // Журн. общей химии. 2012. – Т. 82, № 6. – С. 982 – 987.
40. Краткая химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3 / под ред. И.Л. Кнунянца. - М. : Гос. науч. издат. «Советская энциклопедия», 1965.- С. 744-745.
41. Плужник И. М. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с толуолом в уксусной кислоте / И. М. Плужник, Г. А. Галстян // Нефтехимия. - 1999. - Т.39, № 2. - С.120-123.
42. Галстян Г.А. Исследование жидкофазного окисления толуола озоновоздушной смесью в присутствии кобальтбромидного катализатора/ Г.А. Галстян, И.М. Плужник// Вісник Східноукраїнського Національного університету. – 1999. – Т.20, №4. – С 57-63.
43. Галстян Г. А. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе / Г. А. Галстян, Н. Ф.Тюпало, С. Д. Разумовский. – Луганськ : ВУНУ, 2004. – 272 с.
44. Разумовский С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е.Заиков. - М.: Наука, 1974.- 322 с.
45. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2. Nonolefinic Compounds / P. S. Bailey. – N.-Y. : Academic Press, 1982. – 497 p.
46. Hwang K. Ch. Room Temperature Conversion of p-Xylene to Terephthalic Acid using Ozone and UV Irradiation / K. Ch. Hwang, A. Sagadevan, P. K. Sustainable // Green Chemistry. – 2019. – Vol. 22. – P. 2–8.
47. Галстян А.Г. Кинетика и механизм окисления 4-нитротолуола озоном в уксусной кислоте / А.Г. Галстян, Ю.В. Кудюков, Е.В. Потапенко, П.Ю. Андреев // Український хімічний журнал. – 2002. – Т.68, №9. – С. 29-31.

48. Галстян А. Г. Жидкофазное окисление 2-нитротолуола озоном в среде ледяной уксусной кислоты/ А.Г. Галстян, Н.Ф. Тюпало // Нефтехимия. – 2002.- Т.42, №5. – С. 348-351.

49. Андреев П.Ю. О реакции озона с 2,4-динитротолуолом в растворе уксусной кислоты / П.Ю. Андреев, Г.А. Галстян, А.Г. Галстян // Журнал органической химии. – 2004. – Т.40, №11. – С. 1678-1680.

50. Галстян А. Г. Дослідження реакцій селективного окиснення аренів озоновмісними газами у рідкій фазі: дис...докт. хім. наук: 02.00.04 / А. Г. Галстян. - Донецьк: ІНФОВ ім. Л.М. Литвиненка, 2013. – 341с.

51. Galstyan Andrew. Katalityczne utlenianie alkilobenzenów ozonem / A. Galstyan, H. Marshalok, T. Galstyan, T. Kuleshova O. Marshalok // Przemysł Chemiczny. – 2019. – Т. 98, № 9. – S. 1475-1478.

52. Кулешова Т. С., Галстян А.Г., Скороход К.С. Каталітичне окиснення етилбензену та його заміщених озоном у рідкій фазі // Матеріали XI Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2019». – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2019. – С. 86.

53. Galstyan Andrew. Katalityczne utlenianie w fazie ciekłej etylobenzenu ozonem w lodowatym kwasie octowym / A. Galstyan, O. Marshalok, G. Galstyan H. Marshalok // Przemysł Chemiczny. – 2020. – Т. 99, № 2. – S. 308-312.

54. Галстян А.Г. Озонолітичний синтез ацетофенону – напівпродукту для виготовлення лікарських препаратів заспокійливої дії / А.Г. Галстян, А.С. Бушуєв, В.В. Котова, О. О. Демченко // Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики. – 2020. – Т.13, №1(32). – С. 23-30.

55. Zhu Mingxia. Copper-triethanolamine complex as efficient and active catalyst for selective oxidation of alkylarenes to phenyl ketones by tert-butylhydroperoxide / Mingxia Zhu, Xin Wei, Bodong Li // Tetrahedron Letters. – 2007. – Vol.48, №52. – P. 9108-9111.

56. Chih-Wei Chen. Synthesis of Aromatic Ketones from Aromatic Compounds Using Vanadium-Containing Mesoporous Silicates / Chen Chih-Wei ,

Ko An-Nan // *Journal of Chinese chemical society*. – 2012. - Vol.59, №9. – P. 1104-1110.

57. Motiar Rahman. Recent Development of Catalytic Materials for Ethylbenzene Oxidation / Motiar Rahman, Gulshan Ara, Sohanur Rahman, Sahab Uddin // *Journal of Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 2020, Article ID 7532767.- 20 p.

58. Biradar V. Nanosized gold-catalyzed selective oxidation of alkylsubstituted benzenes and n-alkanes / V. Biradar , T. Asefa // *Applied Catalysis A: General* – 2012. - Vol. 435-436, - P. 19–26.

59. Neeli K. P. Selective benzylic oxidation of alkylaromatics over Cu/SBA-15 catalysts under solvent-free conditions / K. P. Neeli, A. Narani, R. K. Marella, K. S. Rama Rao, R. Burri // *Catalysis Communications* – 2013. - Vol. 39. - P. 5–9.

60. Mal N. K. Oxidation of ethylbenzene over Ti-, V- and Sn-containing silicalites with MFI structure / N. K. Mal ,A. V. Ramaswamy // *Applied Catalysis A: General* – 1996. - Vol. 143, № 1 - P. 75–85.

61. Anand N. Selective benzylic oxidation of alkyl substituted aromatics to ketones over Ag/SBA-15 catalysts / N. Anand, K. H. P. Reddy, G. V. S. Prasad, K. S. Rama Rao, D. R. Burri // *Catalysis Communications*. – 2012. - Vol. 23 - P. 5–9.

62. Zhuang Z. Nickel supported on nitrogen-doped carbon nanotubes as hydrogen oxidation reaction catalyst in alkaline electrolyte / Z. Zhuang, S. A. Giles, J. Zheng // *Nature Communications*. – 2016. - Vol. 7, № 1. - P. 10141.

63. Arshadi M. Oxidation of ethylbenzene using some recyclable cobalt nanocatalysts: the role of linker and electrochemical study / M. Arshadi, M. Ghiaci, A. A. Ensafi, H. Karimi-Maleh, S. L. Suib // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2011. - Vol. 338. - P. 71–83.

64. Habibi D. Synthesis, characterization and application of a nano-manganese-catalyst as an efficient solid catalyst for solvent free selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene, and benzylalcohol / D. Habibi, A. R. Faraji // *Applied Surface Science*. – 2013. - Vol. 276. - P. 487–496.

65. Arshadi, M. Highly efficient solvent free oxidation of ethylbenzene using some recyclable catalysts: the role of linker in competency of manganese

nanocatalysts / M. Arshadi, M. Ghiaci // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. - Vol. 399, № 1-2. - p. 75–86.

66. Reddy J. S. Hydroxylation of phenol over TS-2, a titanium silicate molecular sieve / J. S. Reddy, S. Sivasanker, P. Ratnasamy // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1992. - Vol. 71, №3, - P. 373–381.

67. Ciriminna R. Heterogeneously catalyzed alcohol oxidation for the fine chemical industry / R. Ciriminna, V. Pandarus, F. Béland, Y.-J. Xu, M. Pagliaro // *Organic Process Research & Development*. – 2014. - Vol. 19, № 11. - P. 1554–1558.

68. Ghiaci M. Metalloporphyrin covalently bound to silica. Preparation, characterization and catalytic activity in oxidation of ethyl benzene / M. Ghiaci, F. Molaie, M. E. Sedaghat, N. Dorostkar // *Catalysis Communications*. – 2010. - Vol.11, № 8, - P. 694–699.

69. Shaabani A. The beneficial effect of manganese dioxide on the oxidation of organic compounds by potassium permanganate / A. Shaabani, P. Mirzaei, D.G. Lee // *Catalysis Letter*. – 2004. - Vol. 97, № 3–4. – P. 119-123.

70. Rebelo S. L. H. Oxidation of alkylaromatics with hydrogen peroxide catalysed by manganese(III) porphyrins in the presence of ammonium acetate / S. L. H. Rebelo, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 2003. - Vol. 201, № 1-2, - P. 9–22.

71. Thellend A. Ammonium acetate as a very simple and efficient cocatalyst for manganese porphyrin-catalysed oxygenation of hydrocarbons by hydrogen peroxide / A. Thellend, P. Battioni, D. Mansuy // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1994, № 9. - P. 1035.

72. Battioni P. Monooxygenase-like oxidation of hydrocarbons by hydrogen peroxide catalyzed by manganese porphyrins and imidazole: selection of the best catalytic system and nature of the active oxygen species / P. Battioni, J. P. Renaud, J. F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy // *Journal of the American Chemical Society*. – 1988. - Vol. 110, № 25. - P. 8462–8470.

73. Rocha Gonsalves A. M. A. On the mechanism of carboxylic acid co-catalyst assisted metalloporphyrin oxidations / A. M. A. Rocha Gonsalves, A. C. Serra // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. - Vol. 168, № 1-2. - P. 25–32.

74. Zheng T. C. Manganese porphyrin catalyzed homogeneous aqueous oxidation of organic molecules by magnesium monoperoxyphthalate (MMPP) / T. C. Zheng, D. E. Richardson // *Tetrahedron Letters*. – 1995. - Vol. 36, № 6. - P. 837–840.

75. Xavier K. Zeolite- encapsulated Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes as catalysts for partial oxidation of benzyl alcohol and ethylbenzene / K. Xavier, J. Chacko, K. Mohammed Yusuff // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. - Vol. 258, № 2. - P. 251–259.

76. Choudhary V. R.  $\text{MnO}_4^{-1}$  exchanged Mg-Al hydrotalcite: a stable and reusable/environmentalfriendly catalyst for selective oxidation by oxygen of ethylbenzene to acetophenone and diphenylmethane to benzophenone / V. R. Choudhary, J. R. Indurkar, V. S. Narkhede, R. Jha // *Journal of Catalysis*. – 2004. - Vol. 227, № 1. - P. 257–261.

77. Bennur T. H. Oxidation of ethylbenzene over "neat" and zeolite-Y-encapsulated copper triand tetraaza macrocyclic complexes / T. H. Bennur, D. Srinivas, S. Sivasanker // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2004. - Vol. 207, № 2. - P. 163–171.

78. Radhika T. Vanadia supported on ceria: characterization and activity in liquid-phase oxidation of ethylbenzene / T. Radhika, S. Sugunan // *Catalysis Communications*. – 2007. - Vol. 8, №2. - P. 150–156.

79. Li X. G. Selective oxidation of ethylbenzene catalyzed by fluorinated metalloporphyrins with molecular oxygen / X. G. Li, J. Wang, R. He // *Chinese Chemical Letters*. – 2007. - Vol. 18, № 9. - P. 1053–1056.

80. Ma H. Selective oxidation of ethylbenzene by a biomimetic combination: Hemin and N-hydroxyphthalimide (NHPI) / H. Ma, J. Xu, Q. Zhang, H. Miao, W. Wu // *Catalysis Communications*. - 2007. - Vol. 8, № 1. - P. 27–30.

81. Raju G. Solvent-free aerobic oxidation of ethylbenzene over supported Ni catalysts using molecular oxygen at atmospheric pressure / G. Raju, P. S. Reddy, J. Ashok, B. M. Reddy, Venugopal // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2008. - Vol. 17, № 3. - P. 293–297.
82. Ngamcharussrivichai C. Liquid-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over mesoporous molecular sieve catalysts / C. Ngamcharussrivichai, P. Wu, T. Tatsumi // *Journal of Catalysis*. – 2004. - Vol. 227, № 2. - P. 448–458.
83. Ushikubo T. Vapor-phase Beckmann rearrangement over silica-supported tantalum oxide catalysts / T. Ushikubo, K. Wada // *Journal of Catalysis*. – 1994. - Vol. 148, № 1. - P. 138–148.
84. George K. Nickel substituted copper chromite spinels: preparation, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene / K. George, S. Sugunan // *Catalysis Communications*. – 2008. - Vol. 9, № 13. - P. 2149–2153.
85. Tang P. Growth mechanism of N-doped graphene materials and their catalytic behavior in the selective oxidation of ethylbenzene / P. Tang, Y. Gao, J. Yang, W. Li, H. Zhao, D. Ma // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2014. - Vol. 35, № 6. - P. 922–928.
86. Gao Y. Nitrogen-doped SP<sup>2</sup>-hybridized carbon as a superior catalyst for selective oxidation / Y. Gao, G. Hu, J. Zhong // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. - Vol. 52, № 7. - P. 2109–2113.
87. Ghiaci M. Preparation of Pd (0) and Pd (II) nanotubes and nanoparticles on modified bentonite and their catalytic activity in oxidation of ethyl benzene to acetophenone / M. Ghiaci, Z. Sadeghi, M. E. Sedaghat, H. Karimi-Maleh, J. Safaei-Ghomi, A. Gil // *Applied Catalysis A: General*. - 2010. - Vol. 381, № 1-2. - P. 121–130.
88. А.с. 1351040 СССР. Способ получения нитроацетофенонов / Т.М. Галстян, В.А. Якоби, Е.В. Захаров, Ю.В. Ерофеев; № 3782241; заявл. 17.08.1984 (без права публикации).

89. Carter M.I. Catalytic air oxidation of ambient temperature hydrocarbons / M.I. Carter // *J. Mol. Catal. A: Chem.* - 2003. - V. 200. - P. 191–203.
90. Hermans I. Selective Oxidation Catalysis Opportunities and Challenges / I. Hermans, E. Spier, U. Neuenschwander // *Top. Catal.* - 2009. - V. 52. No 9. - P. 1162–1174.
91. Литвинцев И.Ю. Процессы окисления в промышленной органической химии / И.Ю. Литвинцев // *Соросовский образовательный журн.* - 2004. - Т 8, № 1. - С. 24–31.
92. Suresh A.K. Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons / A.K. Suresh, M.M.Sharma, T. Sridhar // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2000. - V. 39, No 11. - P. 3958–3997.
93. Sheldon R.A. Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals / R.A. Sheldon, J.Dakka // *Catal. Today.* - 1994. -V. 19, No 2.- P. 215–245.
94. Матиенко Л. И. Селективное каталитическое окисление углеводородов. Новые перспективы / Л.И. Матиенко, Л.А. Мосолова, Г.Е. Заиков // *Успехи химии.* - 2009. - Т. 78, № 3. - С. 227–247.
95. Schuchardt U. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge / U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira // *Appl. Catal. A: General.* - 2001. - V. 211, No1. - P. 1–17.
96. Додонов В.А. Окисление этилбензола активированным диоксигородом на диацилатах меди в присутствии гидропероксида трет-бутила и некоторых О- и N-содержащих лигандов /, Т.И. Старостина // *Вестник Нижегородского университета им. Л.И. Лобачевского.* – 2009. - №2. – С.83-88.
97. Бухаркина Т. В. Подготовка этилбензола к воспроизводимому эксперименту по его жидкофазному окислению молекулярным кислородом в присутствии стеарата кобальта / Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, О. С. Гречишкина, М. А. Караджев // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2016. - Т 30, № 11. – С. 41-43.



98. Фомин В.М., Радикально – цепное окисление органических соединений и его торможение ингибиторами фенольного типа. Фомин В.М. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 37с.

99. Вержичинская С.В. Индукционный период жидкофазного окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта. Схема превращения реагентов. / С.В. Вержичинская, Д. А. Малинкин, А.А. Шарипов // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, № 10 - С. 35-38.

100. Дигуров Н.Г. Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии смешанного кобальтмарганцевого катализатора / Н.Г. Дигуров, Т.В. Бухаркина, С.В. Вержичинская, М.Е. Макаров // Технологии нефти и газа. - 2010. - № 3. - С. 31-36.

101. Вержичинская С.В. Кобальт-бромидная аналитическая система в ходе реакции жидкофазного окисления алкилбензолов в уксусной кислоте / С.В. Вержичинская, В.В. Зинченко // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т32, № 12. – С.48-50.

102. Нуруллина Н. М. Окисление алкиларенов в присутствии 2–этилгексаноата магния / Н. М. Нуруллина, Н. Н. Батыршин, Н. Денисова, Х. Э. Харлампици // Вестник технологического университета - 2016. - Т.19, №11. – С. 37-40.

103. Нагиев Я.М. Жидкофазное окисление кумола молекулярным кислородом в присутствии *n*-(*n*-ацетамидфенил)имида дихлормалеиновой кислоты / Я.М. Нагиев, Э.Б. Зейналов, Г.Ш. Асадзаде // Азербайджанский химический журнал. – 2016. - № 4. – С. 122. - 125.

104. Kamiya Y. Autoxidation of aromatic hydrocarbons catalyzed with cobaltic acetate in acetic acid solution / Y. Kamiya, M. Kashima // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1973. – V. 46. – P. 905-909.

105. Heiba E.I. Oxidation by metal salts / E.I.Heiba, R.M.Dessau, W.J.Koehl // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – V.91, №1. – P. 138-145.

106. Sakota K. The autooxidation of toluene catalyzed with cobalt monobromide in acetic acid / K.Sakota, J.Kamija, N.Ohta // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1968. - V.41, №3. - P.641-646.

107. Стерн Э. В. Гомогенное окисление органических соединений в присутствии комплексов металлов / Э. В. Стерн // Успехи химии. – 1973. – Т.42, № 2. – С. 232-273.

108. Матиенко Л. И. Механизм самоторможения процессов окисления, катализированных соединениями никеля / Л.И. Матиенко, З. К. Майзус // Кинетика и катализ. - 1974. - Т. 15, № 2. - С. 317–322.

109. Laing K. R. Oxidation of coordinated ligands via oxygen adducts of ruthenium and osmium / K. R. Laing, W. R. Roper // Chem. Commun. – 1968. - № 23. – P. 1556.

110. Тютченкова Л.Д. Сопряженные реакции распада гидроперекисей и окислительной изомеризации олефинов при катализе комплексами родия / Л.Д. Тютченкова, Л.Г. Привалова, З. К. Майзус, Н.М. Эмануэль // Изв. АН СССР. Сер. химия. – 1975. - №1. - С. 48-51.

111. Blum J. Oxidation of alkylbenzenes, catalyzed by chlorotris(triphenylphosphine)rhodium / J. Blum, H. Rossenmann, E.D. Bergman // Tetrahedron Lett. – 1967. - № 38. – P. 3665-3668.

112. Эмануэль Н. М. Окисление этилбензола (модельная реакция) / Н. М. Эмануэль, Д. Гал. – М.: Наука, 1984. – 376 с.

113. Шляпинох В. Я. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов / В. Я. Шляпинох, О.Н. Карпучин, Л.М. Постников, И.В. Захаров. – М.: Наука, 1966. – 300 с.

114. Beebe T.R. Oxidation of 1-phenylethanol by the succinimidyl radical / T.R. Beebe, F.M. Howard // J.Amer.Chem.Soc.–1969.- V.91,№13.– P. 3379-3380.

115. Сапунов В.Н. Кинетика окисления метилфенилкарбинола в уксусной кислоте с кобальтбромидным катализатором / В.Н. Сапунов, Э.Ф. Самотина, О.С. Толчинская, Н.Н. Лебедев // Кинетика и катализ. - 1974. - Т. 15, № 4. - С. 605–611.

116. Arnett E.M. Destructive autoxidation of metal chelates / E.M. Arnett, H. Freiser, N.A. Mendelsohn // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1962. - V. 84, № 13. – P. 2482-2485.
117. Ravens D. A. S. The kinetics and mechanism of autoxidation of p-toluic acid in acetic acid solution catalyzed by cobalt and manganese bromides / D. A. S. Ravens // *Trans. Farad. Soc.* - 1959. - V. 55. - P. 1768.
118. Rust F.F. Oxidation of hydrocarbons catalyzed by hydrogen bromide / F.F. Rust, W.E. Vaughan // *Ind. And Eng. Chem.* - V. 84. – P. 2595-2597.
119. Захаров И.В. Хемилюминесценция и кинетика реакции окисления тетралина в уксусной кислоте, катализированных ацетатом кобальта и бромидом натрия / И.В.Захаров, Л.А. Баланов, О.Г. Попова // *Докл. АН СССР.* – 1970.– Т.190, № 5.– С.1132–1135.
120. Калверт Дж. Фотохимия / Дж. Калверт, Дж. Питтс . – М.: Мир, 1968. – 672с.
121. Тюпало Н.Ф. Реакции гетаренов с озоном: дис...докт.хим.наук: 05.17.05 / Н.Ф. Тюпало. - М.: МХТИ, 1987. - 361 с.
122. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления / Н.М.Эмануэль – М.: Химия, 1969. – 495 с.
123. Барышников С.В. Вычислительная математика в химии и химической технологии / С.В. Барышников, Р.Б. Медведев, Ю.Я. Фиалков. – Киев.: Вища школа, 1986. – 387с.
124. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений / Ю.В. Линник – М.: Физматиздат, 1962. – С. 303–304.
125. Михальчук В.М. Линейный регрессивный анализ результатов химического эксперимента в системе STATISTICA / В.М. Михальчук, А.В. Михальчук. – Донецк: ДонНУ, 2002. – 65 с.
126. Galstyan A. Oxidation of 4-brommethylbenzene by ozone acetic acid / A. Galstyan, E. Skorochood, G. Galstyan // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* – 2018. – V. 95, №5. – P. 44-50.

127. Скороход К.С. Окиснення 4-брометилбензену озоном у рідкій фазі / К.С. Скороход, А.Г. Галстян // Матеріали I Всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». – Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2018. – С. 66-67.

128. Скороход К.С. Влив температури на реакцію 4-брометилбензену з озоном в оцтовій кислоті / К.С. Скороход, А.Г. Галстян // Матеріали V Всеукраїнської наукової-технічної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів». – Рубіжне: ІХТ СНУ ім. В. Даля, 2019. – С. 34.

129. Милько С. Б. Получение бензойной кислоты окислением ацетофенона / С. Б. Милько, Н. Г. Дигуров // Материалы I Всесоюзной конференции «Катализ и каталитические процессы производства химико-фармацевтических препаратов», Ташкент. – 1985, ч. 2. – С. 84.

130. Pryor W.A. Reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with ozone. Linear free-energy relationships and tests of likely rate-determining steps using simple molecularorbital correlations / W.A.Pryor, G.J. Gleicher, D.F. Church // J.Org.Chem.-1983.-V.48, №23.-P.4198-4202.

131. Авзянова Е. В. Кинетические закономерности превращения комплексов озона с аренами / Е. В. Авзянова, Н. Н. Кабальнова, В. В. Шерешовец // Изв. РАН сер. хим. - 1996.-№2.-С.371-373.

132. Кулешова Т. С. Окиснення етилбензену та його заміщених озоном в ацетатній кислоті / Т. С. Кулешова, А.Г. Галстян, К.С. Скороход // Матеріали III Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2019. – С. 360.

133. Днепроvский А.С. Теоретические основы органической химии / А.С. Днепроvский, Т.И. Темникова. – Л.: Химия, 1991. – 558 с.

134. Денисов Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. - Минск: Наука и техника, 1975. – 334с.

135. Некрасов Б. В. Основы общей химии, Т. 1 / Б. В. Некрасов. - М.: Химия, 1973. - 656 с.
136. Галстян Г.А. Реакции алкилбензолов и их кислородпроизводных с озоном: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.03 / Г.А. Галстян. - Львов.: ЛПИ. - 1992.-368 с.
137. Переплетчиков М.Л., Тарунина В.Н., Тарунин Б.И., Александров Ю.А. Окисление уксуснокислых растворов кобальта (II) и марганца (II) озоном // Журн. общ.хим.- 1985.- Т.55, № 3.- С.487-491.
138. Комиссаров В.Д. Цепное разложение озона в системе  $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$  / В.Д.Комиссаров, И.Н.Комиссарова, Г.К.Фаррахова, Е.Т.Денисов // Изв.АН СССР сер.хим. - 1979. - № 6. - С. 1205-1212.
139. Комиссаров И.Н. Механизм окисления бензальдегида озонированным кислородом / И.Н.Комиссарова, Г.К.Фаррахова, Е.Т.Денисов // Изв.АН СССР сер.хим. - 1978. - № 9. - С. 1991-1996.
140. Белецкая И.П. Окисление алкилароматических углеводородов солями переходных металлов / И.П. Белецкая, Д.И. Махоньков // Успехи химии. - 1981. - Т.50. - №6. - С. 1007 - 1045.
141. Тарунин Б.И. Гомогенно-каталитическое окисление муравьиной кислоты озоном на ионах  $\text{Mn (IV)}$  в среде уксусной кислоты / Б.И. Тарунин, В. Н. Тарунина, Е. В. Талина // Материалы Горьковского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.- Горький.- Министерство высшего и среднего образования РСФСР.- 1987.- С.1.
142. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. - М. : Высш. шк., 1969. - 432с.
143. Kochi J.K. Mechanisms of aromatic substitution. Role of cation-radicals in the oxidative substitution of arenes by cobalt(III) / J.K. Kochi, R.T. Tang, T. Bernath // J. Amer. Chem. Soc. - 1973. - V.95, №21. - P. 7114-7123.
144. Махоньков Д.И. Соли металлов переменной валентности в процессах окисления алкилароматических соединений с подсадкой нуклеофила / Д.И. Махоньков, М.А. Родкин, И.Н. Белецкая // Изв. СОАН

СССР. Сер. хим. - 1987. - Вып. 3, №9. - С. 4-11.

145. Эмануэль Н.М. Проблемы селективности жидкофазного окисления / Н.М. Эмануэль // Нефтехимия. - 1991. - Т.31, №5. - С.485-518.

146. 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.

147. 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.

148. Walling C. Limiting Rates of Hydrocarbon Autoxidations / C. Walling // J. Amer. Chim. Soc. – 1969. – V.91, №27. – P.7590-7594.

149. Захаров И.В. Механизм и параметры окисления алкилароматических углеводородов в присутствии ионов кобальта и брома / И.В. Захаров, Ю.В. Галетий // Нефтехимия.– 1978.– Т.18, №4.– С.615–621.

150. Газорідинний реактор: Патент на корисну модель № 77986 України, МПК В01F 5/16 (2006.01) / Шабрацький С.В., Шабрацький В.І., Галстян А.Г., Лисак В.В. (Україна). – Заявлено 19.06.2012, опубл. 11.03.2013, Бюл. № 5.

151. Дрейпер Н. Прикладной регрессионный анализ: в 2-ч кн. Кн. 1 / Н. Дрейпер, Г. Смит. – М.: Финансы и статистика, 1986. – 366 с.

152. Кулешова Т. С. Рідиннофазне окиснення  $\alpha$ -фенілетанолу озоном 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.

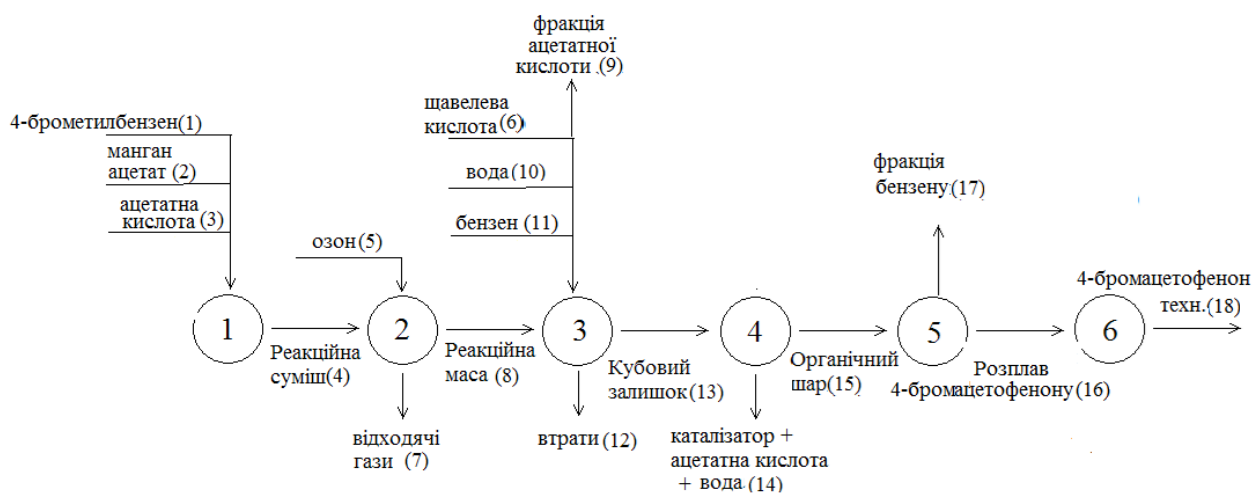
153. Скороход К.С. Каталітичне окиснення 4-брометилбензену озоном в льодяній ацетатній кислоті / К.С. Скороход, А.Г. Галстян // Матеріали VI Всеукраїнської наукової-технічної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів». – Рубіжне: ІХТ СХУ ім. В. Даля, 2020. – С. 49-50.

## Додаток А

## МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС СИНТЕЗУ 4-БРОМАЦЕТОФЕНОНУ

Матеріальні потоки процесу показані на схемі А.1

Схема А.1



## А.1 Стадії виробництва і виходи по стадіях

- Приготування реакційної суміші – 100%;
- Окиснення – 96,0%;
- Відгон розчинника – 100,0 %;
- Розділення – 99,5%;
- Відгон екстрагенту – 99,5 %;

Загальний вихід по виробництву складає 95,0 %

В табл. А.1 приведений склад матеріальних потоків.





## Продовження таблиці А.1

Склад потоків	Номер потоку за схемою																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
кисень							64,27											
4-бромацето-фенон								1052,63					1010,52		1010,52	1000,00		1000,00
1-(4-бром-феніл)ета-нолацетат								19,05					19,05		19,05		19,05	
вода										3000,00				3000,00				
бензен											2500,00		2500,00		2500,00		2500,00	
втрати 4-бром-ацето-фенону												42,15				52,63		

## Додаток Б

**ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ЄМНІСНОГО ОБЛАДНАННЯ**

Технологічний розрахунок ємнісного обладнання проведено для дослідно-промислової технологічної схеми виробництва 4-бромацетофенону потужністю 10 тонн на рік. Результати розрахунків зведені в табл. Б.1, Б.2.

Таблиця Б.1

**Результати розрахунків основного обладнання за стадіями виробництва.**

**$\alpha = 1,07$  операцій/добу;  $M_d = 0,17$  тонн/добу;  $\varphi = 0,9$ ;**

Стадія	Дані розрахунків						
	$V_T, л$	$V_d, л$	$\beta$	$\delta$	$\tau, год.$	$V_a, л$	$n$
Приготування р. с.	8959,00	1523,00	24,0	1,2	1,0	2000	1
Окиснення*	8959,00	1523,00	3,4	1,2	7,0	2000	1
Відгін розчинника	8959,00	1523,00	6,8	1,2	3,5	2000	1
Розділення	7345,34	1336,85	12,0	1,2	2,0	1000	1
Відгін екстрагенту	1828,10	332,71	6,8	1,2	3,5	250	1

\* - для колони окиснення прийнято  $\varphi = 0,5$ .

Таблиця Б.2

**Результати розрахунків допоміжного обладнання.**

**$\alpha = 1,07$  операцій/добу;  $M_d = 0,17$  тонн/добу;  $\varphi = 0,9$ .**

Сировина	Дані розрахунків				$V_a, л$
	$V_T, л$	$V_d, л$	$\delta$	$V_{a,p}, л$	
1	2	3	4	5	6
Мірник 4-бром- етилбензену	1147,19	194,00		75,00	100
Сховище 4-бром- етилбензену	1147,19	194,00	3	650,00	800

## Продовження таблиці Б.2

Мірник ацетатної кислоти	7300,00	1241,00		488,60	500
Сховище ацетатної кислоти	7300,00	1241,00	3	4136,00	5000

де  $V_d$  – об'єм речовин, які переробляються по даній стадії протягом доби, л/добу;  $V_a$  – повний об'єм реактора, л;  $V_{ap}$  – об'єм реактора за каталогом, л;  $\phi$  – коефіцієнт заповнення реактора;  $M_d$  – добова потужність по готовому продукту, т/добу;  $V_\tau$  – об'єм реакційної маси в розрахунку на 1 т. БА по стадії;  $\tau$  – тривалість однієї операції,  $\delta$  – запас потужності;  $\beta$  - кількість операцій на добу в одному апараті.

## Додаток В



## АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

**1. Пропозиція до впровадження:** Кінетичні закономірності окиснення 4-брометилбензену озonom та метод синтезу 4-бромацетофенону у льодяній ацетатній кислоті.

**2. Установа, автор:** Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені В. Даля, кафедра хімічних та фармацевтичних технологій, аспірант Скороход Катерина Сергіївна.

**3. Джерела інформації:**

1. Galstyan A. Oxidation of 4-brommethylbenzene by ozone acetic acid / A. Galstyan, E. Skorochod, G. Galstyan // Eastern-european journal of enterprise technologies. – 2018. – V. 95, №5. – P. 44-50.

2. Галстян А.Г. Дослідження кінетики реакцій каталітичного циклу в процесі окиснення етилбензену озonom / А.Г. Галстян, К. С. Скороход, Т.М. Галстян // питання хімії та хімічної технології. – 2020. - №4. – С. 38-42.

Запропоновані дані щодо кінетичних особливостей окиснення 4-брометилбензену та його оксигенвмісних похідних озonom у рідкій фазі та новий метод одержання 4-бромацетофенону та рекомендації щодо промислової реалізації синтезу.

**4. Де впроваджено:** кафедра хімічних та фармацевтичних технологій ІХТ СХУ ім. В. Даля.

**5. Форма впровадження:** наукова робота та навчальний процес.

**6. Ефект від впровадження:** удосконалення знань студентів та науковців з питань озонолітичних перетворень органічних сполук.

**7. Термін впровадження:** з 2020-2021 н.р.

Завідувач кафедри ХФТ ІХТ СХУ ім. В. Даля,  
докт. хім. н., проф.

Галстян А.Г.

Професор кафедри екології та ТП СХУ ім. В. Даля,  
докт. тех. н., проф.

Попов Є.В.