

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 541.127: 542.943

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ОКСИГЕНВМІСНИХ ПОХІДНИХ ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

Бушуєв А.С., Колбасюк О.О., Лагутенко М.А., Галстян Г.А.

KINETICS OF OXIDATION OF ETHYLBENZENE AND ITS OXYGEN CONTAINING DERIVATIVES BY OZONE IN ACETIC ACID

Bushuev A.S., Kolbasiuk A.O., Lagutenko M.A., Galstyan G.A.

Досліджено реакцію озону з етилбензеном та його оксигенвмісними похідними в оцтовій кислоті. Показано, що за умов вичерпного окиснення етилбензену переважно утворюються озоніди – продукти руйнування ароматичного кільця (60 %), – і в меншій мірі – продукти окиснення бічного ланцюга: ацетофенон, метилфенілкарбінол, бензальдегід та бензойна кислота. Визначено, що руйнування бензенового кільця здійснюється лише на стадії окиснення етилбензену; метилфенілкарбінол та ацетофенон озонуються майже цілком за бічним ланцюгом (відповідно 95,0 і 96,2 %). Розглянуто схему хімічних перетворень етилбензену і продуктів його окиснення, яка задовільно описує експериментальні дані.

Ключові слова: етилбензен, метилфенілкарбінол, ацетофенон, оцтова кислота, окиснення, озон.

1. Вступ. Дослідження реакції рідиннофазного окиснення етилбензену (ЕБ) та його оксигенвмісних похідних озonom має практичне значення для створення нових маловідходних окиснювальних технологій одержання метилфенілкарбінолу (МФК) та ацетофенону (АФ) [1]. В зв'язку з цим вивчення кінетики та механізму реакції озону з ЕБ та продуктами його окиснення є актуальною задачею.

2. Основні матеріали дослідження. В даній роботі вивчено кінетичні особливості реакції озону з ЕБ та продуктами його окиснення в льодяній оцтовій кислоті при температурі 15 °С та атмосферному тиску.

Озон синтезували з повітря у бар'єрному розряді [2]. Методики проведення експериментів та аналізів приведені в роботі [3]. Для визначення α -фенілетилгідропероксиду у розчині використовували йодометричну методику [4, 5] після попередньої обробки реакційної маси (рис. 1, кр. 2) спиртовим розчином луку для руйнування озонідів [5].

3. Обґрунтування отриманих наукових результатів. На рисунку 1 наведені результати

досліджень реакції озону з ЕБ в оцтовій кислоті при температурі 15 °С. Як видно з рисунку, основними продуктами окиснення є пероксиди (60%) – продукти озонолітичної деструкції бензенового кільця, і меншою мірою – продукти окиснення за етильною групою – МФК (в умовах екстремуму на кривій вихід його становить 10%, кр. 4), АФ (34%, кр. 3), бензальдегід (БА) (сліди) і бензойна кислота (БК) (кр. 5). Окрім того серед продуктів реакції в розчині ідентифіковано значні кількості карбонових кислот (45% (150 хв), кр.6) (передбачається що вони є продуктами окиснення аліфатичних альдегідів, сх. 3). α -Фенілетилгідропероксид за умов досліду і застосованої методики аналізу не ідентифіковано.

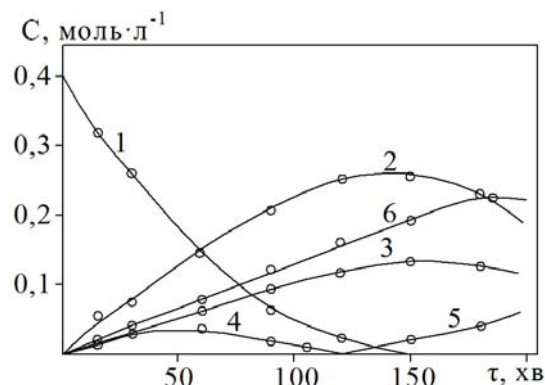
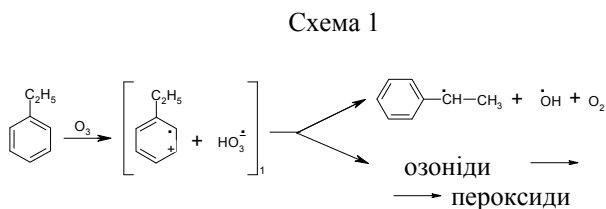


Рис. 1. Кінетика окиснення ЕБ озonom в оцтовій кислоті; $T = 288$ К; $[ArH] = 0,4$; $[O_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0,01$ л; швидкість газового потоку – 8,33 л·с⁻¹. Зміна концентрації ЕБ (1), озонідів (2), АФ (3), МФК (4), БК (5), карбонових кислот (6)

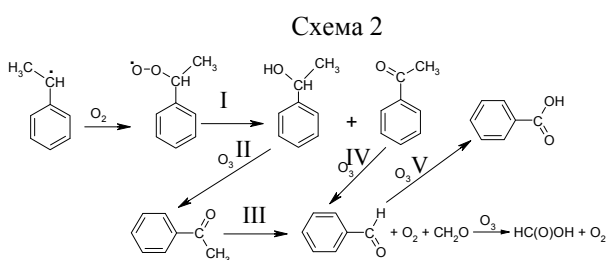
Кінцевими продуктами окиснення ЕБ за бічним ланцюгом є БК. МФК і БА – проміжні продукти, котрі підлягають подальшому окисненню: МФК до АФ, а АФ до БК через проміжний БА. Про це свідчить характер кінетичних кривих (рис. 1), за якими максимумами концентрацій спирту (кр. 4) і

кетону (кр. 3) співпадають з початком накопичення продуктів їх окиснення (відповідно кр. 3 та 5).

Схема утворення продуктів окиснення ЕБ, в умовах дослідів, визначається двома напрямками (сх. 1):



Перший напрям розвивається за (сх. 2):



Другий напрям, що веде до руйнування бензенного кільця, описується (сх. 3), запропонованою Кріге [6, 7]:

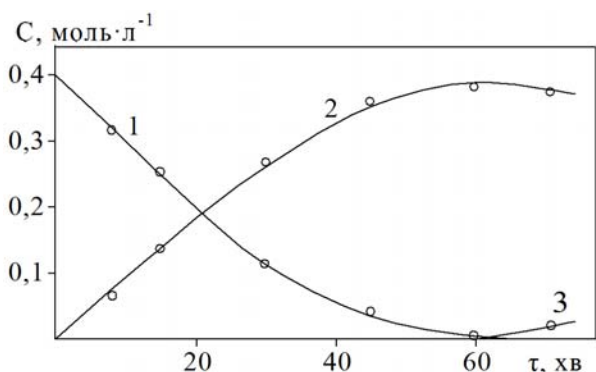
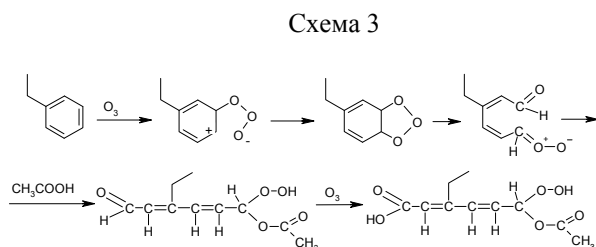


Рис. 2. Кінетика окиснення МФК озonom в оцтовій кислоті: $T = 288 \text{ K}$; $[ArCH(OH)CH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $V_p = 0,01 \text{ л}$; швидкість газового потоку $- 8,33 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$. Зміна концентрації МФК (1), АФ (2), БК (3)

За (сх. 2) первинний продукт окиснення ЕБ за бічним ланцюгом МФК далі окиснюється до АФ

(напрям II). За кінетичних умов реакція окиснення спирту розвивається без індукційного періоду (рис. 2) з початковою швидкістю, яка у два рази перевищує швидкість окиснення ЕБ (відповідно $1,6 \cdot 10^{-4}$ та $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$), що цілком зрозуміло, оскільки гідроксильна група послаблює сусідній зв'язок С – Н (в метані $Q_{C-H} = 423,2$; в метанолі – 385,5; в етані – 406,7; в етанолі – 368,7 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [8], тобто С-Н – зв'язок у спирті є на 38 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ слабшим, ніж у відповідного вуглеводню), в наслідок чого, при окисненні озonom, розривається саме цей зв'язок і утворюється радикал $ArC'(OH)CH_3$ (аналогічно сх. 1).

В дослідних умовах основним продуктом окиснення МФК є АФ (рис. 2, кр. 2). Він утворюється з виходом 95 % і лише 5 % МФК руйнується за ароматичним кільцем (аналогічно сх. 3).

АФ є досить стійкою до окиснення озonom сполукою. При $15 \text{ }^\circ\text{C}$ його константа швидкості є значно нижчою ($0,04 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$), ніж константи швидкості ЕБ ($0,4 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$) та МФК ($0,8 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$), тому він починає реагувати з озonom лише після вичерпного окиснення вихідної речовини (рис. 1, 2). Кінцевим продуктом окиснення АФ є БК (96,2 %). Передбачається, що вона утворюється через БА (сх. 2), який за умов дослідів ідентифікується як «сліди», оскільки має константу швидкості з озonom, яка значно перевищує константи швидкості компонентів реакційної маси ($2,3 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$).

Найбільш стабільною речовиною серед продуктів озонування ЕБ та його оксигенвмісних похідних є БК; її константа швидкості в реакції з озonom в 40 разів менша ($10^{-3} \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$) за константу швидкості реакції озону з АФ.

4. Висновки. Показано, що при окисненні ЕБ та його оксигенвмісних похідних в льодяній оцтовій кислоті при температурі $15 \text{ }^\circ\text{C}$ та атмосферному тиску окиснювальна деструкція бензенного кільця відбувається переважно на стадії окиснення ЕБ, коли 60 % вихідної речовини втрачає ароматичність і лише 34 % окиснюється за бічним ланцюгом з утворенням МФК та АФ. Одержані в реакції спирт і кетон озонуються майже цілком за бічним ланцюгом, вміст продуктів руйнування бензенного кільця у цьому випадку не перевищує 5 %. Запропонована схема окиснювальних перетворень за бічним ланцюгом, за якою ЕБ послідовно окиснюється за схемою $\text{МФК} \rightarrow \text{АФ} \rightarrow \text{БА} \rightarrow \text{БК}$.

Л і т е р а т у р а

1. Галстян Г. А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озonom / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, А. Г. Галстян – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.
2. Разумовський С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками / С. Д. Разумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало – Луганськ : СУДУ, 2000. – 318 с.

3. Бушуев А. С. Дослідження реакції озону з метилфенілкарбінолом в оцтовій кислоті / А. С. Бушуев, О. О. Колбасюк, Г. А. Галстян // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 48 (1090). – С. 139 – 148
4. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков – М.: Наука, 1974. – 322 с.
5. Nakagava T. W. The kinetics of ozonization of polyalkylbenzenes / T. W. Nakagava, L. J. Andrews, R. M. Keefer // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82. – P. 269 – 276.
6. Criegee R. Nenes aus der chemie der oxonide / R. Criegee // Chimia. – 1968. – Vol. 22, № 10. – S. 392.
7. Criegee R. Ozone / R. Criegee // Chem. Zeitung. –1975. – Vol. 99. – № 3. – P. 138 – 141.
8. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. / [Веленев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н. и др.] ; под ред. В. Н. Кондратьева. – М. : Наука, 1974. – 351 с.

References

1. Galstyan G. A. Kataliz reakcii riddkofaznogo okysleniya aromatichnyh spulok ozonom / Galstyan G. A., Tyupalo M. F., Galstyan A. G.– Lugansk : vydavnyctvo SNU im. V. Dalya, 2007. – 415 s.
2. Razumovskiy S. D. Ozon ta jogo reakcii z alifatichnymy spulukamy / S. D. Razumovskiy, G. A. Galstyan, M. F. Tyupalo – Lugansk : SUDU, 2000. – 318 s.
3. Bushuev A. S. Doslidzhennja reakcii ozonu z metylfenilkarbinolom v octoviy kysloti / A. S. Bushuev, O. O. Kolbasiuk, G. A. Galstyan // Visnyk NTU «HPI». – 2014. – № 48(1090). – S. 139 – 148
4. Razumovskiy S. D. Ozon i ego reakcii s organicheskimi soedinenijami / S. D. Razumovskiy, G. E. Zaikov –M.: Nauka, 1974. – 322 s.
5. Nakagava T. W. The kinetics of ozonization of polyalkylbenzenes / T. W. Nakagava, L. J. Andrews, R. M. Keefer // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82. – P. 269 – 276.
6. Criegee R. Nenes aus der Chemie der Oxonide / R. Criegee // Chimia. – 1968. – Vol. 22, № 10. – P. 392.
7. Criegee R. Ozone / R. Criegee // Chem. Zeitung. –1975. – Vol. 99. – № 3. – P. 138 – 141.
9. Jenerгии razryva himicheskikh svjazej. Potencialy ionizacii i srodstvo k jelektronu. Spravochnik. / [Vedeneev V. I., Gurchich L. V., Kondrat'ev V. N. i dr.] ; pod red. V. N. Kondrat'eva. – М. : Nauka, 1974. – 351 s.

Бушуев А. С., Колбасюк А. О., Лагутенко М. А., Галстян Г. А. Кинетика окисления этилбензола и его кислородсодержащих производных озоном в уксусной кислоте.

Исследована реакция озона с этилбензолом и его кислородсодержащими производными в уксусной кислоте. Показано, что в условиях исчерпывающего окисления этилбензола преимущественно образуются озониды – продукты разрушения ароматического кольца (60%) и в

меньшей степени продукты окисления боковой цепи – ацетофенон, метилфенилкарбинол, бензальдегид и бензойная кислота. Установлено, что разрушение бензольного кольца осуществляется преимущественно на стадии окисления этилбензола, метилфенилкарбинол и ацетофенон озонируется почти полностью по боковой цепи (95,0 и 96,2 % соответственно). Рассмотрена схема химических превращений этилбензола и продуктов его окисления, которая удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Ключевые слова: этилбензол, метилфенилкарбинол, ацетофенон, уксусная кислота, озон, окисление.

Bushuev A. S., Kolbasiuk A. O., Lagutenko M. A., Galstyan G. A. Kinetics of oxidation of ethylbenzene and its oxygencontaining derivatives by ozone in acetic acid.

The reaction of ozone with ethylbenzene and its oxygencontaining derivatives in acetic acid has been investigated. It is shown that under exhaustive ethylbenzene oxidation mainly formed ozonides – products of destruction of an aromatic ring (60%) and to lesser extent products of oxidation of the side chain – acetophenone, methylphenylcarbinol, "traces" of benzaldehyde and benzoic acid. Determined that the destruction benzene ring is made only at the stage of ethylbenzene oxidation, methylphenylcarbinol and acetophenone ozonized almost entirely on the side chain (respectively 95.0 and 96.2%). A scheme of chemical transformation ethylbenzene and its oxidation products that satisfactorily describes the experimental data was determined.

Keywords: ethylbenzene, methylphenylcarbinol, acetophenone, acetic acid, ozone, oxidation.

Галстян Генрі Аршавирович – д.х.н., професор, завідувач кафедрою технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне).

Бушуев Андрій Сергійович – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), bas131982@mail.ru

Колбасюк Олександр Олегович – аспірант кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), kol-o@yandex.ua

Лагутенко Марія Олександрівна – аспірант кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), l.ma.o@yandex.ru

Рецензент: Кондратов С. О. – д.х.н., професор

Статья подана 28.11.2014