

УДК 547.563.13: 542.943

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА С ОЗОНОМ В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Бушуев А.С., Колбасюк А.О., Седых А.А., Галстян Г.А.

THE RESEARCH OF THE REACTION OF ETHYLBENZENE WITH OZONE IN THE ENVIRONMENT OF ACETIC ACID

Bushuev A.S., Kolbasiuk A.O., Sedykh A.A., Galstyan G.A.

Изучена реакция этилбензола с озоном в среде ледяной уксусной кислоты. Показано, что, при температуре 10 °С этилбензол реагирует с озоном преимущественно по бензольному кольцу с образованием озонидов с дальнейшим превращением последних в гидропероксиды (60%). Селективность окисления по этильной группе не превышает 34 %, основными продуктами реакции с сохраненной ароматической структурой являются метилфенилкарбинол (10% в точке экстремума при окислении этилбензола), ацетофенон (34%). Исследовано влияние условий окисления и катализатора на селективность и состав продуктов окисления по боковой цепи. Показано, что селективность окисления по этильной группе увеличивается до 78,2 % в присутствии катализатора диацетата марганца. Рассмотрены схемы химических превращений, объясняющие полученные результаты.

Ключевые слова: озон, этилбензол, уксусная кислота, метилфенилкарбинол, ацетофенон, ацетат марганца.

1. Введение. Исследование реакции этилбензола с озоном в жидкой фазе имеет важное практическое значение для создания экологически чистых низкотемпературных методов синтеза метилфенилкарбинола и ацетофенона, которые широко применяются в промышленности основного и тяжелого органического синтезов, лекарственных препаратов, душистых веществ и парфюмерии [1-3].

Выбор этилбензола, как объекта исследования, объясняется также относительной простотой химической структуры, небольшим спектром ожидаемых продуктов и хорошо известными методами их идентификации.

2. Цель исследований. Целью проведенных исследований явилось изучение направлений протекания реакций окисления этилбензола озонородной смесью в среде ледяной уксусной кислоты при атмосферном давлении и температуре 21-25 °С, а также установление возможности

селективного окисления по боковой цепи до соответствующих ароматических спиртов и кетонов.

3. Основные материалы исследований.

3.1 Экспериментальная часть.

Озонородную смесь с концентрацией озона $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л получали на лабораторном генераторе озона [4]. Концентрацию озона в газовой фазе анализировали спектрофотометрическим методом по поглощению в области 254 – 290 нм. Окисление этилбензола проводили в стеклянной колонке с пористой стеклянной перегородкой для диспергирования газа. В термостатированную при 10 °С колонку загружали 10 мл ледяной уксусной кислоты (или раствор диацетата марганца в ледяной уксусной кислоте), 0,4 моль/л этилбензола после чего подавали озонородную смесь со скоростью 30 л/час. Константы скорости озонирования этилбензола определяли по методике описанной в [4] с использованием реактора «каталитическая утка» снабженного рубашкой для термостатирования. Смещение газовой и жидкой фаз в реакторе достигалось за счёт встряхивания его со скоростью 10 качаний в секунду. В этих условиях окисление проходило в кинетическом режиме. Константу скорости взаимодействия этилбензола с Mn(IV) находили с использованием йодометрического метода. Концентрацию этилбензола и продуктов его окисления определяли методом газожидкостной хроматографии с использованием колонки длиной 1 метр, диаметром 3,5 мм и носителем «Инертон Супер» с нанесенной на него неподвижной фазой FFAP в количестве 5% от массы носителя при температуре испарителя 230 °С и программировании термостата в пределах 115 – 175 °С за 10 минут; скорость газа-носителя (азот) – 1,8; водорода – 1,8; воздуха – 18 л/час; внутренний стандарт – 4-нитрохлорбензол. Концентрацию пероксидных продуктов анализировали йодометрическим методом, а ароматические

кислоты – весовым методом. В работе использовали этилбензол, ацетофенон, метилфенилкарбинол, диацетат марганца и ледяную уксусную кислоту марки «х.ч.».

4. Результаты исследований. Проведенные исследования показали, что в среде ледяной уксусной кислоты при температуре 10 °С этилбензол реагирует с озоном преимущественно по бензольному кольцу с образованием озонидов с дальнейшим превращением последних в гидропероксиды (60%) [5,6] (Схема 1).

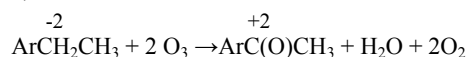
Приведенная схема озонлиза соответствует найденному опытным путем расходу озона (на 1 моль этилбензола – 2 моль озона) и количеству карбоксильных и гидропероксидных групп в продуктах озонлиза.

Селективность окисления по этильной группе не превышает 34 %, основными продуктами реакции с сохраненной ароматической структурой являются метилфенилкарбинол (10% в точке экстремума при окислении этилбензола), ацетофенон (34%) и после исчерпывающего окисления этилбензола – фенолглиоксиловая и бензойная кислоты (рис.1).

На всем протяжении окисления в продуктах реакции присутствует небольшое количество

бензальдегида ($< 10^{-4}$ моль/л) и выделяется CO_2 . Гидропероксид этилбензола в изученных условиях не идентифицируется. Предполагается следующая схема окисления по боковой цепи (Схема 2).

Приближенные результаты показывают, что в условиях опытов (рис. 1, $\tau = 150$ мин) на образование 0,34 моль ацетофенона (кр. 3) по реакции,



расходуется 0,68 моль озона (молекула озона присоединяет два электрона). На деструктивное окисление бензольного кольца озон расходуется в соотношении 1:1 т.е. 0,6 моль (рис. 1, кр. 4; схема 1). Кроме того 0,45 моль озона может расходоваться на окисление карбонильной группы до карбоксильной (рис. 1, кр. 5) Суммарный расход озона составляет $0,68 + 0,6 + 0,45 = 1,73$ моль на 1 моль этилбензола, т.е. достигает опытных значений (2 моль). Разница между расчётными и экспериментальными затратами озона указывает на иные возможные пути расходования озона, например по двойным связям молекулы гидропероксида (схема 1).

Схема 1

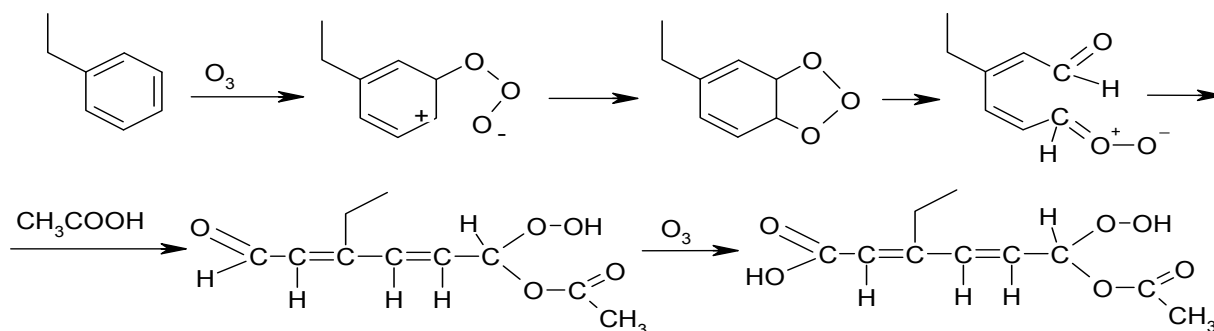
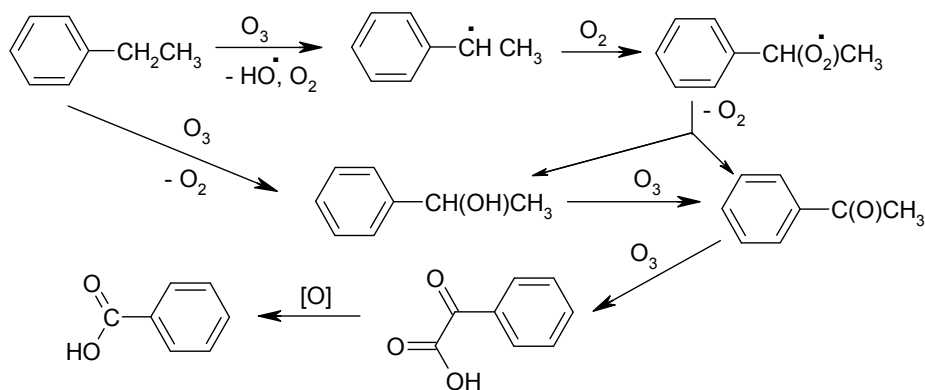


Схема 2



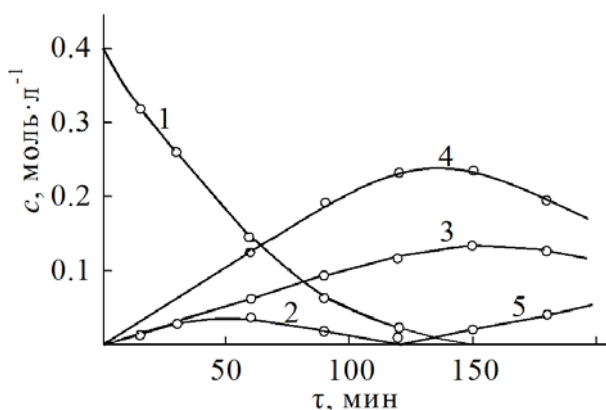


Рис. 1. Кинетика окисления этилбензола озоном в уксусной кислоте при 10 °С:
 $[ArCH_2CH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 5.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
 объем смеси 0.01 л; скорость подачи озонородной смеси 30 л/ч.
 Изменение концентрации этилбензола (1), метилфенилкарбинола (2), ацетофенона (3), гидропероксидов (4) и бензойной кислоты (5)

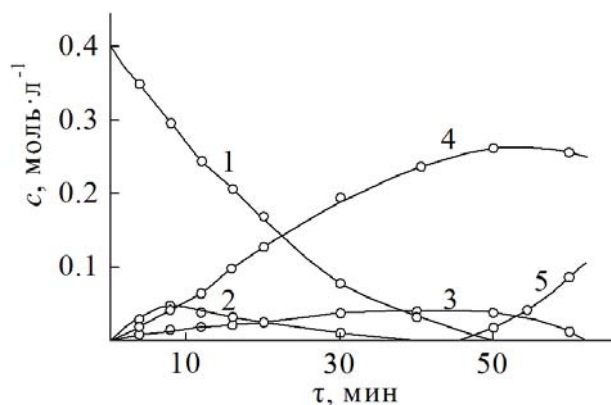


Рис. 2. Кинетика каталитического окисления этилбензола озоном в уксусной кислоте при 10 °С:
 $[ArCH_2CH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 5.2 \cdot 10^{-4}$, $[Mn(OAc)_2]_0 = 0.04$ моль/л; объем смеси 0.01 л; скорость подачи озонородной смеси 30 л/ч.
 Изменение концентрации этилбензола (1), метилфенилкарбинола (2), α-метилфенилкарбинолацетата (3), ацетофенона (4) и бензойной кислоты (5)

Селективность окисления по этильной группе увеличивается до 78,2 % в присутствии катализатора диацетата марганца. Как видно из рис. 2 в условиях катализа этилбензол окисляется без индукционного периода. В начальный момент времени параллельно образуются метилфенилкарбинол (кр. 2) и продукты его ацилирования α-метилфенилкарбинолацетат (кр. 3). С некоторым запаздыванием во времени среди продуктов реакции идентифицируется ацетофенон (кр. 4), а после исчерпывающего окисления этилбензола – фенолглиоксиловая и бензойная кислоты (кр. 5). На всем протяжении окисления в продуктах реакции содержатся небольшие количества бензальдегида (10^{-4} моль/л), а в отходящих газах – CO_2 .

В условиях исчерпывающего окисления этилбензола в продуктах реакции содержится 65,6 % ацетофенона, 7,5 % α-метилфенилкарбинолацетата и 5,1 % бензойной кислоты. С повышением температуры селективность окисления по ацетофенону снижается в результате увеличения скорости его окисления до бензойной кислоты. Так, при температуре 45 °С при исчерпывающем окислении этилбензола в продуктах реакции найдено всего 20,5 % ацетофенона и 4,3 % α-метилфенилкарбинолацетата.

Окисление этилбензола кислородом воздуха в условиях опытов протекает крайне медленно. После десяти часов катализатор находится в восстановленной форме, в растворе обнаружены «следы» α-метилфенилкарбинолацетата. В присутствии озона окисление развивается с высокой скоростью (рис. 2).

В первые 7 минут наблюдается переход $Mn(II)$ в $Mn(IV)$, в результате чего цвет раствора становится бурым. Прекращение подачи озона в систему приводит к быстрому восстановлению катализатора, а затем и к полной остановке окисления. Затраты озона на моль субстрата составляют 1,9 моль. Эти данные позволяют предположить, что роль озона в условиях каталитического окисления этилбензола состоит в генерировании активных частиц $Mn(IV)$, которые и вовлекают молекулу субстрата в окисление по боковой цепи.

В изученных условиях начальная скорость окисления этилбензола зависит от концентрации субстрата, озона, соли марганца, имеет первый порядок по реагентам и не зависит от концентрации молекулярного кислорода (рис. 3).

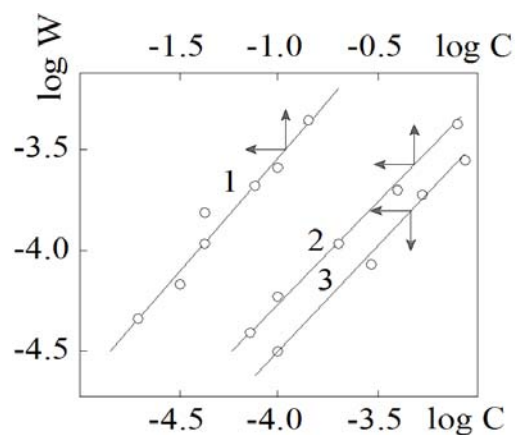
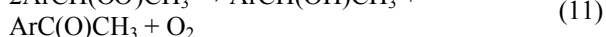
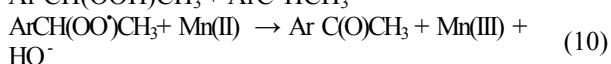
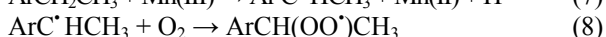
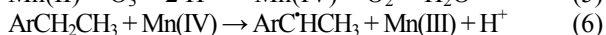
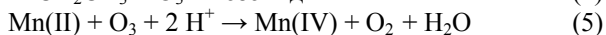
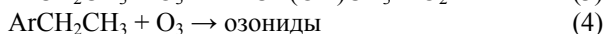
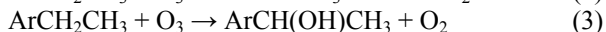


Рис. 3. Зависимость скорости окисления этилбензола от концентрации катализатора (1), субстрата (2) и озона (3) при температуре 10 °С: объем смеси 0.01 л; скорость подачи озонородной смеси 30 л/ч

$$\frac{d[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]}{dt} = k_{\text{ф}} [\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 [\text{Mn}^{2+}]_0 [\text{O}_3]_0 \quad (1)$$

5. Анализ и обсуждение результатов.

Согласно экспериментальным и литературным данным [4,7,8] предложена схема реакции, предполагающая ионно-радикальный нецепной путь окисления этилбензола:



В отсутствие катализатора главным направлением является озонлиз (реакция 4). В присутствии диацетата марганца основную роль играет двухстадийное окисление озонем, когда озон преимущественно реагирует с восстановленной формой металла (реакция 5), а окисленная форма металла восстанавливается с образованием радикала ArC^+HCH_3 (реакции 6 и 7). Пероксидные радикалы в условиях опытов, когда $[\text{O}_2] > [\text{O}_3] \approx 10^2$, образуются по реакции (8) [7] и далее преимущественно рекомбинируют с образованием молекулярных продуктов (реакция 11), либо продуктов их ацилирования (реакция 12).

Реакции продолжения цепи (9) и (10) существенной роли не играют, о чём свидетельствуют приближенные расчеты. В соответствии с методом стационарных концентраций Боденштейна-Семенова [7], когда $r_6 = r_{11}$, при температуре 288 К $k_6 = 9 \cdot 10^{-3}$; $k_9 \sim 30$ [7]; $k_{10} \sim 10^2$; $k_{11} = 1,9 \cdot 10^7$ [7] л·(моль/с) (k_{10} принята для Co(II) [9] с увеличением в 5 раз, исходя из $k \cdot \text{Co(II)} + \text{O}_3 < k \cdot \text{Mn(II)} + \text{O}_3 = 5$ [8]); $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,04$; $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 = 0,4$ моль/л, а $[\text{ArCH}(\text{OO}^{\cdot})\text{CH}_3] = (r_6/k_{11})^{0,5} = 0,85 \cdot 10^{-6}$ моль/л, длина цепи $\nu = r_{10}/r_6 \ll 1$. В этих условиях Mn(IV) и Mn(III) – частицы определяющие селективное окисление по боковой цепи, могут появляться системе только в результате реакции озона с Mn(II) ($r_5 \gg r_{10} \approx 10^6$). По этой причине прекращение подачи озона в систему останавливает окисление, а Mn(IV) и Mn(III) восстанавливаются до Mn(II) .

В цикле двухстадийного окисления лимитирующей стадией является реакция иницирования окисления этилбензола по боковой цепи (реакция 6). Поскольку $k_6 \ll k_4$

(соответственно 0,009 и 0,4 л·(моль/с)) для проведения селективного окисления необходимо поддерживать в системе высокую концентрацию катализатора. Как видно из рисунка 2, при концентрации катализатора 0,04 моль/л скорость реакции (6) превышает скорость реакции (4) в 2 раза ($r_6 = 0,009 \cdot 0,4 \cdot 0,04 = 1,5 \cdot 10^{-4}$; $r_4 = 0,4 \cdot 0,4 \cdot 0,6 \cdot 5,2 \cdot 10^{-4} = 0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с)) и селективность окисления достигает 78,2 %, что вполне согласуется с расчетными данными по селективности, найденной из отношения суммарной скорости селективного окисления ($r_{2+3} + r_6$) к общей скорости окисления ($r_{2+3+4} + r_6$).

$$\mathcal{S} = \frac{0,4 \cdot 0,34 \cdot 0,4 \cdot 5,2 \cdot 10^{-4} + 0,009 \cdot 0,4 \cdot 0,04}{0,4 \cdot 0,4 \cdot 5,2 \cdot 10^{-4} + 0,009 \cdot 0,4 \cdot 0,04} \cdot 100 = 76,4\%$$

6. Выводы. Изучена реакция озона с этилбензолом в среде уксусной кислоты при температуре 10 °С. Показано, что селективность окисления этилбензола в боковой цепи повышается в присутствии диацетата марганца с 34,0 до 78,2 %. Основным продуктом окисления является ацетофенон, метилфенилкарбинол, α -метилфенилкарбинолацетат, бензойная кислота. Предложена схема ионно-радикального нецепного окисления, в соответствии с которой роль озона заключается, в основном, в генерировании окисленной формы катализатора, которая вовлекает этилбензол в окисление по этильной группе.

Литература

1. Химическая энциклопедия: в 5 т. / [Под ред. И. П. Кнунянца, Н. С. Зефирова, Н. Н. Кулова]. – М.: Советская энциклопедия, 1988. –Т.1. – 623 с.
2. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Лебедев Н. Н. – М.: Химия, 1988. – 592 с. – (Изд. 4-е).
3. Пат. 2485085 Российская федерация, МПК С 07 С 15/46, С 07 С 1/207, В 01 J 21/04. Способ получения стирола / Анисеев В. И., Сивцев В. П., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф.; заявитель и патентообладатель Федеральное гос. бюджетное учреждение науки ин-т катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук; заявл. 13.06.13; опубл. 20.06.13.
4. Разумовский С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками / С. Д. Разумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало – Луганськ: СУДУ, 2000. – 318 с.
5. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry / P. S. Bailey // Olefinic Compounds. N.-Y.: Academic Press. – 1978. – Vol. 1. – P. 42.
6. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry / P. S. Bailey // Nonolefinic Compounds. N.-Y.: Academic Press. – 1982. – Vol. 2. – P. 497.
7. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус – М.: Наука, 1965. – 375 с.
8. Галстян Г. А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озонем / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, А. Г. Галстян – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.

References

1. Himicheskaya entsiklopediya: v 5 t. / [Pod red. I. P. Knunyantsa, N. S. Zefirova, N. N. Kulova]. – M.: Sovetskaya entsiklopediya, 1988. – T.1. – 623 s.
2. Lebedev N. N. Himiya i tehnologiya osnovnogo organicheskogo i neftehimicheskogo sinteza / Lebedev N. N. – M.: Himiya, 1988. – 592 s. – (Izd. 4-e).
3. Pat. 2485085 Rossiyskaya federatsiya, MPK S 07 S 15/46, S 07 S 1/207, V 01 J 21/04. Sposob polucheniya stirola / Anikeev V. I., Sivtsev V. P., Volcho K. P., Salahutdinov N. F.; zayavitel i patentobladatel Federalnoe gos. byudzhethnoe uchrezhdenie nauki in-t kataliza im. G.K. Boreskova Sibirskogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk; zayavl. 13.06.13; opubl. 20.06.13.
4. Razumovskiy S. D. Ozon ta yogo reaktsiyi z allfatichnimi spolukami / S. D. Razumovskiy, G. A. Galstyan, M. F. Tyupalo – Lugansk: SUDU, 2000. – 318 s.
5. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry / P. S. Bailey // Olefinic Compounds. N.-Y.: Academic Press. – 1978. – Vol. 1. – P. 42.
6. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry / P. S. Bailey // Nonolefinic Compounds. N.-Y.: Academic Press. – 1982. – Vol. 2. – P. 497.
7. Emanuel N. M. Tsepnyie reaktzii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze / N. M. Emanuel, E. T. Denisov, Z. K. Mayzus – M.: Nauka, 1965. – 375 s.
8. Galstyan G. A. Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromatischekih soedineniy ozonom / G. A. Galstyan, N. F. Tyupalo, A. G. Galstyan – Lugansk: Izd-vo VNU im. V. Dalya, 2009. – 415 s.

Бушуев А. С., Колбасюк О. О., Седых Г. О., Галстян Г. А., Дослідження реакції етилбензену з озоном в середовищі оцтової кислоти.

Вивчено реакцію етилбензолу з озоном в середовищі крижаної оцтової кислоти. Показано, що, при температурі 10 °С етилбензол реагує з озоном переважно за бензеновим кільцем з утворенням озонідів та з подальшим перетворенням останніх в гідропероксиди (60%). Селективність окислення за етильною групою не перевищує 34%, основними продуктами реакції зі збереженою ароматичною структурою є метилфенілкарбінол (10% в точці екстремуму при окисленні етилбензену), ацетофенон (34%). Досліджено вплив умов окислення і каталізатора на селективність і склад продуктів окислення за бічним ланцюгом. Показано, що селективність окислення за етильною групою збільшується до 78,2% у присутності каталізатора діацетату марганцю. Розглянуто схеми хімічних перетворень, що пояснюють отримані результати.

Ключові слова: озон, етилбензен, оцтова кислота, метилфенілкарбінол, ацетофенон, ацетат марганцю.

Bushuev A. S., Kolbasiuk A. O., Sedykh A. A., Galstyan G. A. The research of the reaction of ethylbenzene with ozone in the environment of acetic acid.

The oxidation of ethylbenzene by ozone in the environment of acetic acid was studied. It is shown, that at the temperature 10 °C ethylbenzene react with ozone predominantly by the benzoic ring to forms ozonides wich further transform into hydroperoxides (60%). The selectivity oxidation of the ethyl group does not exceed 34%, with the main reaction products are stored aromatic structure methylphenylcarbinole (10 % at the extremum by oxidation of ethylbenzene), acetophenone (34%). The effect of oxidation conditions on the catalyst and the selectivity and the composition of the oxidation products of the side chain were investigated. It is shown that the selectivity of the ethyl group by oxidation is increased to 78.2% in the presence of manganese diacetate catalyst. The schemes of chemical transformations that explain the obtained results were considered.

Keywords: ozone, ethylbenzene, acetic acid, methylphenylcarbinole, acetophenone, acetate of manganese.

Бушуев Андрей Сергеевич – к.т.н., доцент, доцент кафедры химических и фармацевтических технологий, Институт химических технологий Восточноевропейского национального университета им. В. Даля (г. Рубежное).
bas131982@mail.ru

Колбасюк Олександр Олегович – соискатель кафедры химических и фармацевтических технологий, Институт химических технологий Восточноевропейского национального университета им. В. Даля (г. Рубежное).

Седых Анна Алексеевна – к.х.н., доцент, доцент кафедры химических и фармацевтических технологий, Институт химических технологий Восточноевропейского национального университета им. В. Даля (г. Рубежное).

Галстян Генри Аршавирович – д.х.н., проф., зав. кафедрой химических и фармацевтических технологий, Институт химических технологий Восточноевропейского национального университета им. В. Даля (г. Рубежное).

Рецензент: д.х.н., профессор **Кондратов С. О.**

Стаття подана 11.10.2016