

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Факультет хімічних та біофармацевтичних технологій
(повне найменування інституту, назва факультету)

Кафедра промислової фармації
(повна назва кафедри)

Дипломна магістерська робота

на тему «Озонолітичний синтез бензойної кислоти для виробництва протимікробних та фунгіцидних препаратів»

Виконав:

студент групи МгЗХФ-21

Спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація»

Галина ДВУЙЛО
(ім'я, прізвище)

Керівник Андрій ГАЛСТЯН
(ім'я, прізвище)

Рецензент _____
(ім'я, прізвище)

Київ 2022

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Інститут, факультет Хімічних та біофармацевтичних технологій

Кафедра промислової фармації

Спеціальність 226. «Фармація, промислова фармація»
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри Промислової фармації
д.фарм. наук, проф. Владислав СТРАШНИЙ
“ _____ ” _____ 2022 року

ЗАВДАННЯ

НА ДИПЛОМНУ МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Двуйло Галині Юріївні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: «Озонолітичний синтез бензойної кислоти для виробництва протимікробних та фунгіцидних препаратів»

Науковий керівник роботи Галстян Андрій Генрійович, д.х.н., проф.,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “ _____ ” _____ 20__ року № _____

2. Строк подання студентом роботи _____

3. Вихідні дані до роботи науково-інформаційні джерела, навчально-методична література, патенти, накази МОЗу, ДФУ.

4. Зміст дипломної роботи (перелік питань, які потрібно розробити) Вивчити кінетичні закономірності і продукти окиснення толуолу озonom в оцтовій кислоті для створення нового екологічно чистого методу синтезу бензойної кислоти.

5. Консультанти розділів дипломної магістерської роботи

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|--------------------------|---|----------------|------------------|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| Теоретичний | Галстян А.Г., д.х.н., проф. | | |
| Дослідницько-аналітичний | Галстян А.Г., д.х.н., проф. | | |
| Проектно-рекомендаційний | Галстян А.Г., д.х.н., проф. | | |
| Висновок | Галстян А.Г., д.х.н., проф. | | |

6. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів дипломної магістерської роботи | Терміни виконання етапів | Примітка про виконання |
|-------|---|--------------------------|------------------------|
| 1 | Вступ | 12.09 – 13.09.2022 | |
| 2 | Розділ 1 Аналіз літературних джерел | 14.09 – 25.09.2022 | |
| 3 | Розділ 2 Експериментальна частина | 26.09 – 27.09.2022 | |
| 4 | Розділ 3 Реакції толуолу з озоном в оцтовій кислоті | 28.10 – 04.10.2022 | |
| 5 | Розділ 4 Реакція бензилового спирту з озоном | 05.10 – 09.10.2022 | |
| 6 | Розділ 5 Реакція бензальдегіду з озоном | 10.10 – 15.10.2022 | |
| 7 | Розділ 6 Каталітичне окиснення толуолу озоном в оцтовій кислоті | 16.10 – 20.10.2022 | |
| 8 | Висновки | 21.10 – 23.10.2022 | |
| 9 | Оформлення дипломної магістерської роботи (чистовий варіант) | 24.10 – 29.10.2022 | |
| 10 | Здача дипломної магістерської роботи на кафедру для рецензування (за 14 днів до захисту) | 31.10 – 04.11.2022 | |
| 11 | Перевірка дипломної магістерської роботи на наявність ознак плагіату (за 10 днів до захисту) | 07.11-10.11.2022 | |
| 12 | Подання дипломної магістерської роботи у відділ магістратури для перевірки виконання до індивідуального навчального плану (за 10 днів до захисту) | 07.11-10.11.2022 | |
| 13 | Подання дипломної магістерської роботи на затвердження завідувачу кафедри (з 7 днів до захисту) | 08.11-11.11.2022 | |

Студент

Галина ДВУЙЛО

(підпис)

(ім'я, прізвище)

Науковий керівник роботи

Андрій ГАЛСТЯН

(підпис)

(ім'я, прізвище)

Директор навчально-методичного центру Управління підготовкою фахівців

Олена ГРИГОРЕВСЬКА

(підпис)

(ім'я, прізвище)

АНОТАЦІЯ

Двуйло Г.Ю. Озонолітичний синтез бензойної кислоти для виробництва протимікробних та фунгіцидних препаратів. – Рукопис.

Дипломна магістерська робота за спеціальністю 226 Фармація, промислова фармація. Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2022 рік.

Вивчена кінетика окиснення толуолу та проміжних продуктів - бензилового спирту та бензальдегіду, озоновмісними газами в оцтовій кислоті.

Показано, що озон взаємодіє з толуолом переважно по ароматичному кільцю. Виявлено ланцюговий шлях розкладання озону, оцінено величину константи швидкості реакції озону з пероксидними радикалами. Бензиловий спирт реагує з озоном, в основному за метилольною групою з утворенням бензойної кислоти. Витрачається бензиловий спирт неланцюговим шляхом. Проміжним продуктом є бензальдегід, який однаково атакується озоном по ароматичному кільцю та карбонільній групі. Витрачається бензальдегід за радикально-ланцюговим механізмом.

Вивчена кінетика окиснення толуолу озоновмісними газами в присутності каталізаторів – металів змінної валентності. Показано, що селективність каталітичного окиснення толуолу по метильній групі в першому наближенні залежить від окислювально-відновного потенціалу пари M^{n+1}/M^{n+} і максимальна в присутності солей кобальту. При окисненні озонокисневою сумішшю вихід бензойної кислоти становить 72 %.

Введення калій броміду при окисненні толуолу озоновмісними газами в присутності ацетату кобальту викликає різке збільшення швидкості та селективності окиснення толуолу. Вихід бензойної кислоти при окисненні озонокисневою сумішшю досягає 91 %.

Ключові слова: окиснення, толуол, бензиловий спирт, бензальдегід, озон, кінетика, каталізатор.

SUMMARY

Dvyilo H. Ozonolytic synthesis of benzoic acid for the production of antimicrobial and fungicidal drugs. - Manuscript.

Diploma master's thesis on specialty 226 Pharmacy, industrial pharmacy. Kyiv National University of Technoligis and Design, Kyiv, 2022.

The kinetics of oxidation of toluene and intermediate products - benzyl alcohol and benzaldehyde by ozone-containing gases in acetic acid was studied.

It is shown that ozone interacts with toluene mainly through the aromatic ring. The chain path of ozone decomposition was revealed, the value of the reaction rate constant of ozone with peroxide radicals was estimated. Benzyl alcohol reacts with ozone, mainly at the methylol group, to form benzoic acid. Benzyl alcohol is consumed in a non-chain way. The intermediate product is benzaldehyde, which is equally attacked by ozone on the aromatic ring and the carbonyl group. Benzaldehyde is consumed by the radical-chain mechanism.

The kinetics of toluene oxidation by ozone-containing gases in the presence of catalysts - metals of variable valence were studied. It is shown that the selectivity of the catalytic oxidation of toluene on the methyl group in the first approximation depends on the redox potential of the M^{n+1}/M^{n+} pair and is maximal in the presence of cobalt salts. When oxidized with an ozone-oxygen mixture, the yield of benzoic acid is 72%.

The introduction of potassium bromide during the oxidation of toluene with ozone-containing gases in the presence of cobalt acetate causes a sharp increase in the rate and selectivity of toluene oxidation. The yield of benzoic acid during oxidation with an ozone-oxygen mixture reaches 91%.

Key words: oxidation, toluene, benzyl alcohol, benzaldehyde, ozone, kinetics, catalyst.

ЗМІСТ

| | |
|--|-----------|
| Вступ..... | 8 |
| Розділ 1. Аналіз літературних джерел..... | 11 |
| 1.1. Кінетика та механізм реакції озону з алкілбензолами..... | 11 |
| 1.2. Каталіз реакції озону з ароматичними сполуками..... | 19 |
| 1.3. Каталіз реакції окислення толуолу молекулярним киснем..... | 25 |
| 1.4. Висновки до розділу..... | 33 |
| Розділ 2. Експериментальна частина..... | 34 |
| 2.1. Опис лабораторної установки..... | 34 |
| 2.1.1. Прилади для озонування..... | 35 |
| 2.1.1.1. Прилад для окиснення толуолу..... | 35 |
| 2.1.1.2. Реактор типу "каталітична качка"..... | 36 |
| 2.1.2. Прилад для контролю вмісту озону в газовій фазі | 37 |
| 2.2. Методика проведення дослідів..... | 37 |
| 2.2.1. Реактор із розмішуванням..... | 37 |
| 2.2.2. Реактор типу "каталітична качка"..... | 38 |
| 2.3. Методики аналізів..... | 38 |
| 2.3.1. Іодометричний метод аналізу концентрації озону у газовій фазі..... | 39 |
| 2.3.2. Спектрофотометричний метод вимірювання концентрації озону в газовій фазі..... | 39 |
| 2.3.3. Аналіз пероксидних сполук..... | 40 |
| 2.3.4. Аналіз толуолу та продуктів його окиснення..... | 41 |
| 2.4. Висновки до розділу..... | 41 |
| Розділ 3. РЕАКЦІЯ ТОЛУОЛУ З ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ | 42 |
| 3.1. Продукти реакції толуолу з озоном..... | 42 |
| 3.2. Кінетика реакції толуолу з озоном..... | 44 |
| 3.3. Механізм реакції озону з толуолом..... | 52 |
| 3.4. Висновки до розділу..... | 60 |

| | |
|--|-----------|
| Розділ 4. РЕАКЦІЯ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТУ З ОЗОНОМ..... | 61 |
| 4.1. Кінетика та продукти реакції | 61 |
| 4.2. Механізм реакції озону з бензиловим спиртом..... | 66 |
| 4.3. Висновки до розділу..... | 71 |
| Розділ 5. РЕАКЦІЇ БЕНЗАЛЬДЕГІДУ З ОЗОНОМ..... | 72 |
| 5.1. Кінетика та продукти реакції..... | 72 |
| 5.2. Механізм реакції озону з бензальдегідом..... | 75 |
| 5.3. Висновки до розділу..... | 78 |
| Розділ 6. КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ТОЛУОЛУ ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ..... | 79 |
| 6.1. Каталіз сполуками МЗВ реакції окиснення толуолу озonom... .. | 79 |
| 6.2. Каталіз кобальтбромідним комплексом реакції окиснення толуолу | 89 |
| 6.3 озonom..... | 98 |
| Висновки до розділу..... | 99 |
| Висновки | 101 |
| Перелік джерел посилання..... | |

ВСТУП

Актуальність теми. Бензойна кислота використовується у виробництві протимікробних і фунгіцидних препаратів. Щорічний обсяг виробництва бензойної кислоти складає 750 тис. тон. Майже вся отримувана у промислових масштабах бензойна кислота синтезується шляхом каталітичного окиснення толуолу киснем повітря. Проте, цей метод має багато недоліків, а саме високі температури (403 – 433 К), надлишковий тиск (0,2-0,7 МПа) та низький вихід цільового продукту (до 80 %).

Більш високим окисним потенціалом володіє озон. Екологічна чистота озону, здатність реагувати практично з усіма класами органічних сполук створили передумови для його застосування в органічному синтезі. Сьогодні озон використовується у виробництвах азелаїнової кислоти, ваніліну, гормональних препаратів та інших сполук [1-3], що, мабуть, є першим етапом, за яким будуть синтези у виробництві ароматичних спиртів, альдегідів, кетонів і карбонових кислот, наприклад, з відповідних алкілбензолів. Для здійснення цих цілей необхідне поглиблене вивчення загальних закономірностей, кінетики та механізму реакції озону з алкілбензолами, можливості здійснення селективних синтезів кисневмісних похідних бензолу. Аналіз літературних даних показав, що ці питання до справжньої роботи не досліджувалися. Ті нечисленні роботи, які стосувалися цієї галузі, були присвячені, переважно, вивченню реакційної здатності бензолу та його заміщених у реакціях з озоном. Найчастіше ідентифіковані лише продукти озонолітичної деструкції ароматичного кільця. І лише останніми роками з'явилося кілька повідомлень [2,4-6] про результати досліджень механізму та складу продуктів реакції озону за бічним ланцюгом. Ці роботи, незважаючи на явний недолік експериментального матеріалу, послужили імпульсом для подальшого розвитку уявлень про механізм реакцій озону з алкілбензолами. Сьогодні не викликає сумнівів, що озон реагує з алкілбензолами, як по ароматичному кільцю, так і за бічним

ланцюгом. Однак, до постановки цієї роботи не було даних, що дозволяють прогнозувати шляхи реакцій та керувати селективністю процесу.

У цій роботі знайдено рішення цих завдань на прикладі окиснення озоном толуолу та його кисневих похідних. Основи уявлень про механізм каталізу реакцій окиснення ароматичних сполук озоном викладено у роботах [7-18]. Однак і сьогодні багато питань каталізу поки не зрозумілі. Роль таких промоторів окиснення, як іони бромю, взагалі не вивчена. У зв'язку з цим розробки методів селективного окиснення алкілбензолів озоном важливе значення має систематичне вивчення кінетики і механізму окремих стадій каталітичного циклу, пошук нових шляхів підвищення селективності реакцій.

У зв'язку з цим дослідження реакцій озону з толуолом з метою з'ясування загальних закономірностей та розробки нового методу синтезу бензойної кислоти є актуальними та своєчасними.

Мета дослідження. Вивчити кінетику та продукти озонування толуолу для створення нового екологічно чистого синтезу бензойної кислоти.

Завдання дослідження.

1. Вивчити кінетику і продукти реакції озону з толуолом в льодяній оцтовій кислоті.
2. Дослідити процес окиснення толуолу озоном до бензойної кислоти у присутності каталізаторів на основі солей металів змінної валентності (МЗВ).
3. Визначити вплив технологічних факторів на швидкість, селективність окиснення толуолу і вихід бензойної кислот.

Об'єкт дослідження. Реакція озонування метилбензолів у рідкій фазі.

Предмет дослідження. Кінетичні закономірності та продукти озонування толуолу в розчині льодяної оцтової кислоти.

Методи дослідження. Дослідження реакції окиснення толуолу та його кисневмісних похідних озоном у рідкій фазі проводили в реакторі типу «каталітична качка», що забезпечує кінетичну область протікання процесу. Дослідження кінетики та механізму каталізу реакції окиснення толуолу озоном здійснювалося в термостатованому реакторі, забезпеченому

швидкохідною мішалкою, в умовах, що дозволяють працювати в кінетичній області. Аналіз вихідної сировини та продуктів реакції здійснювався методом газорідинної хроматографії, вміст пероксидів – йодометричним методом, концентрацію іонів кобальту контролювали спектрофотометрично.

Практична цінність. Створено новий екологічно чистий, низькотемпературний метод синтезу бензойної кислоти окисненням толуолу озоном в середовищі льодяної оцтової кислоти, якій пербігає при атмосферному тиску та температурі 368 К. В результаті проведених досліджень запропоновано нові теоретичні уявлення про реакцію озону з алкілбензолами, які можуть бути використані для створення сучасних технологій.

Елементи наукової новизни. Проведено комплексне вивчення кінетики та продуктів реакції толуолу та його кисневмісних похідних озоном у розчині оцтової кислоти. Встановлено, що в системі озон-толуол-оцтова кислота протікають конкуруючі реакції озону з ароматичним кільцем і бічним ланцюгом. Співвідношення цих напрямів залежить від умов проведення реакцій.

Показано, що при озонуванні толуолу в середовищі оцтової кислоти у присутності СПМ та їх сумішей із сполуками бромом основним напрямом реакції є окиснення за метильною групою. Вивчено кінетику та механізм основних стадій каталітичного циклу. Запропоновано механізм окислювально-відновного каталізу, що задовольняє отриманим експериментальним даним. Пояснено роль озону, СПМ та сполук бромом в реакції окиснення. Іони бромом прискорюють реакцію одноелектронного перенесення між субстратом та іонами металу у стані вищої валентності. Регенерація окисненої форми каталізатора здійснюється озоном. Визначено основні принципи керування селективністю каталітичного окиснення толуолу озоновмісними газами.

Апробація результатів дисертації. Результати магістерської роботи апробовані на міжнародній конференції [143].

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

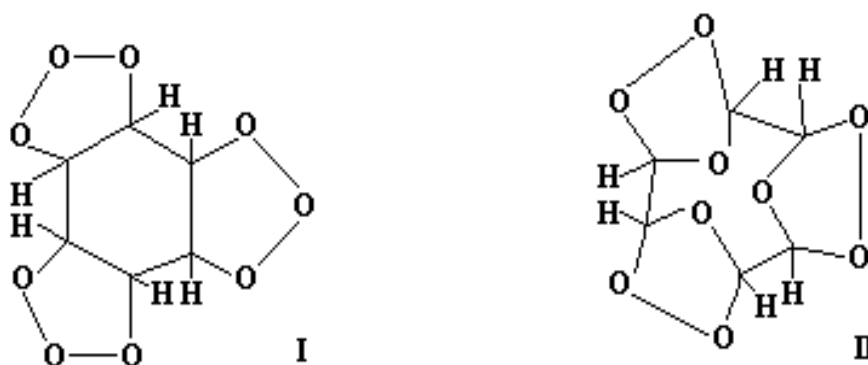
Виняткова реакційна здатність озону в реакціях з різними класами органічних сполук привернула до нього увагу хіміків ще у 1840 році [19]. Вже на початку двадцятого століття озон широко застосовувався для встановлення будови полімерних матеріалів [20], пізніше - для отримання вітамінів, препаратів стероїдного ряду, олігомерів з кінцевими функціональними групами аліфатичних карбонових кислот [1,2,21,22]. Бактерицидні властивості, простота одержання озону сприяли застосуванню його для знезараження питної води, а висока окисна активність – для очищення газових викидів та промислових стічних вод [1,2]. Сьогодні озон застосовується практично у всіх сферах діяльності людини.

В даний час світова технічна література містить кілька тисяч публікацій, присвячених хімії озону. Серед них є кілька хороших літературних оглядів, в яких узагальнено відомості, що накопичилися, за основними напрямками його практичного використання [1,2,4,23—25]. Тому в рамках цього огляду літератури ставиться завдання аналізу літературних даних у галузі кінетики та механізму тих реакцій озону з органічними та неорганічними сполуками, відомості про які допоможуть досліджувати реакцію озону з толуолом.

1.1. Кінетика та механізм реакції озону з алкілбензолами

Перші роботи з рідкофазного озонування бензолу та його алкілпохідних відносяться до кінця 19 та початку 20 століть. Найбільш повний огляд публікацій у цій галузі міститься в монографіях Розумовського [2,26,27] та Бейлі [4].

Систематичні дослідження реакції озону з бензолом вперше виконані Гаррієсом [28, 29]. Він виділив пероксидний продукт, що легко гідролізується в гліюксаль. Гаррієс і пізніше Вібаут [30-33], розвиваючи уявлення про цю реакцію, припускали, що, за аналогією з циклогексаном, бензол утворює з озоном мономерний тріозонід I або II.

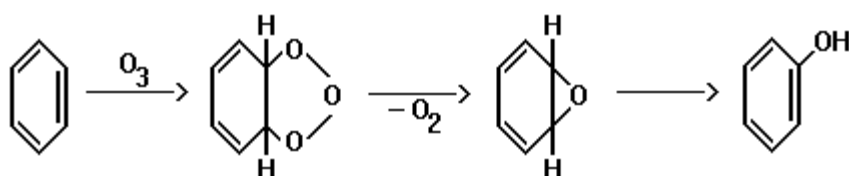


Пізніше ці уявлення були поставлені під сумнів. Розумовський і Заїков [2], вивчаючи пероксидні продукти озонування бензолу в чотирьохлористому вуглеці, показали, що, озоніди бензолу є порошкоподібними сполуками, незабарвленими і дуже нестійкими і запропонували для них просторову тривимірну структуру подібно до тієї, яка передбачалася для озонідів циклоалкенів атомами у кільці [34]. На жаль, і сьогодні будова та властивості озонідів бензолу до кінця не з'ясовані. Це, по-перше, пов'язане з винятковою вибухонебезпечністю озонідів, і, по-друге, різноманіттям варіантів перетворення первинних продуктів приєднання озону до бензолу.

Аналогічні результати отримані під час озонування алкілбензолів у роботах [28, 29]. Повідомляється, що пероксидний продукт озонування мезитилу при гідролізі перетворюється на метилгліюксаль [28]. Озонування біфенілу призводить до утворення пероксидного продукту озонування, який, на думку Гаррієса і Вайса [29], є тетраозонідом. У 1932 році Левін і Коле [35], вивчаючи проблему ароматичності при озонуванні о-крезолу, виділили з виходом 26% суміш, що містить гліюксаль, метилгліюксаль та біацетил. Подібні дослідження були проведені Вібаутом і Гайжеман з о-ксилолом і

1,2,4-три-метилбензол [30-33]. Поруч авторів [36, 37] поряд з гліоксалем у продуктах реакції були виявлені жирні карбонові кислоти; при озонолізі бензойної та фенілетанової кислот відповідно щавлева та маленова кислоти [37].

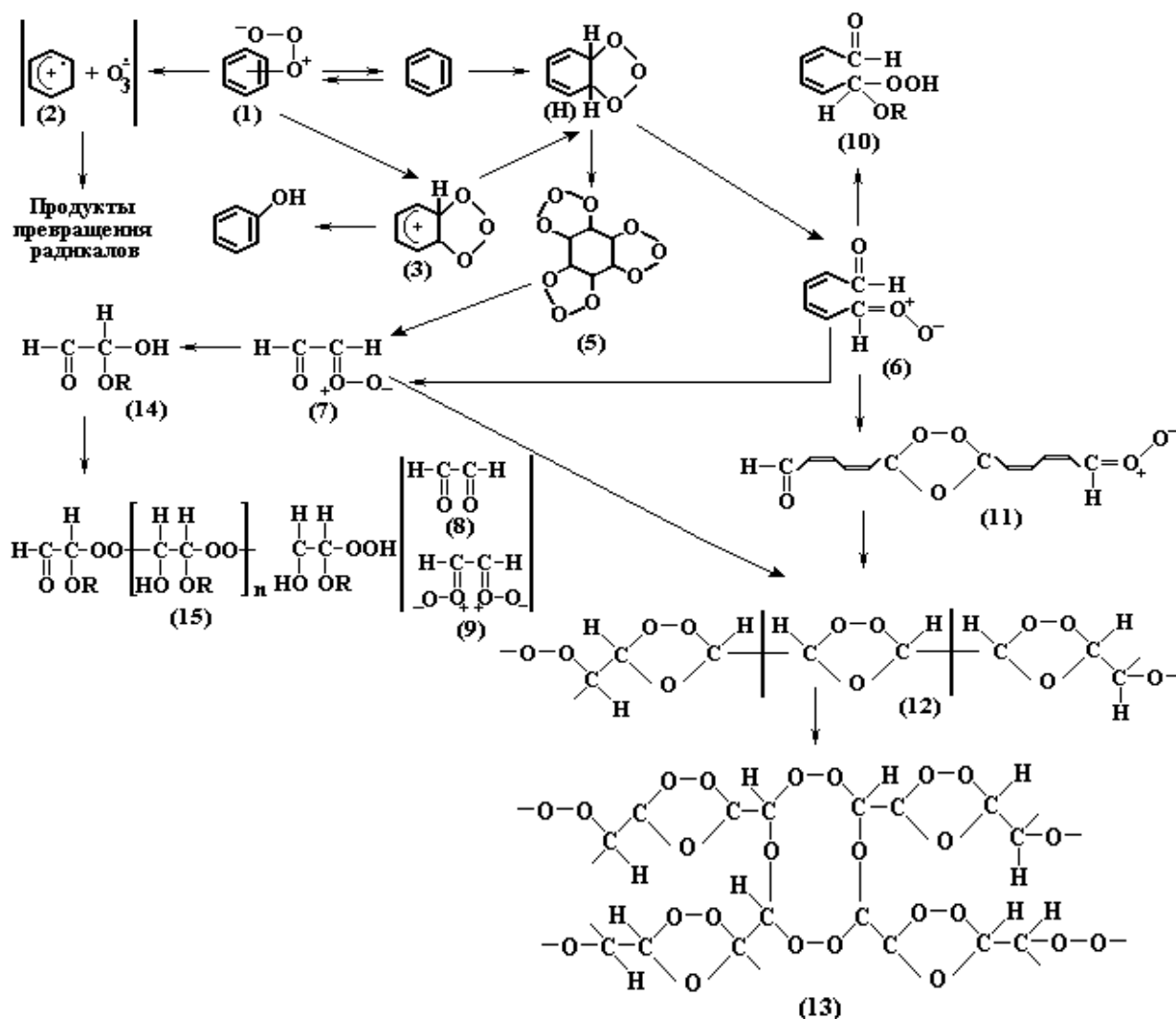
Найбільш докладно описані продукти озонолізу алкілбензолів в роботі [36]. Автори вивчали озонування в чотирихлористому вуглеці та оцтовій кислоті. У всіх випадках (за винятком бензолу) були виявлені пероксидні продукти та продукти непероксидного характеру. Відзначається досить високий вміст пероксидних продуктів: від 27% у разі бензолу до 75% при озонолізі гексаметилбензолу в оцтовій кислоті. При озонолізі в оцтовій кислоті вміст пероксидів значно вищий, ніж у чотирихлористому вуглеці. Серед продуктів перетворення пероксидів знайдено: при озонуванні мезитилену в чотирихлористому вуглеці-25% оцтової кислоти; гексаметилбензолу в чотирихлористому вуглеці-9% біацетилу та 4% оцтової кислоти. В оцтовій кислоті озоноліз гексаметилбензолу дає 18% біацетилу. 36% Біпропіонілу та 12% пропіонової кислоти було виділено при озонуванні гексаетилбензолу у чотирихлористому вуглеці. У продуктах озонолізу бензолу виявлено невелику кількість фенолу [38, 39]. Комісарів та співробітники припустили, що механізм утворення фенолу включає первинний озонид та проміжний епоксид:



Однак, в даний час вважається більш обґрунтованим механізм, що включає утворення π -комплексу [4] (сх.1.1). Останній з перенесенням заряду може перетворюватися або на σ -комплекс (3), або давати іонно-радикальну пару (2), яка за наявності активного водню здатна давати радикали типу R^\bullet та HO^\bullet ; σ -комплекс трансформується або у фенол, або в мольозонід (4).

Імовірно, наступною стадією є розщеплення мольозоніда (4) з утворенням структури (6), здатної трансформуватися або (7), або у внутрішньо-молекулярний озонід (II). Менш ймовірним є подальше приєднання молекули озону до мольозоніду (4) з утворенням тріозоніду (5). В результаті будь-якого з наведених шляхів має утворитися поліозонід (12) – головний пероксидний продукт озонування. Відповідно до даних, отриманих Розумовським і Заїковим [40] при озонуванні бензолу в розчині чотирьохлористого вуглецю, замість структури (12) кращою є тривимірна просторова структура (13).

Схема 1.1



При озонуванні в середовищі аліфатичних кислот [36, 41] відповідно до механізму Криге [25] структура (7) може приєднувати кислоту з утворенням ацилоксиалкілгідропероксиду (14). Однак Ендрюс із співробітниками [36]

виявили, що пероксидні продукти озонолізу алкілбензолів дають негативну реакцію на тетраацетатну пробу для гідропероксиду. Очевидно, гідропероксиди типу (14) в оцтовій кислоті схильні до полімеризації з утворенням полімеру типу (12) та (15).

Дослідження стехіометрії озон-бензол (алкілбензол) призводить до неоднозначних результатів. Розумовський визначив стехіометричний коефіцієнт для бензолу, який дорівнював 3 [40], що відповідає маршруту 4-6-(7,11)-13 (схема 1.1). Ендрюс отримав нижчі значення стехіометричних коефіцієнтів [36]: для бензолу $2,16 \div 2,25$; для мезитилену в чотирьохлористому вуглеці $2,3 \div 2,8$ та в оцтовій кислоті $1,7 \div 1,68$; гексаметилбензол реагує з озоном у співвідношенні $1,65 \div 1,77$ у чотирьохлористому вуглеці та $1,61 \div 1,97$ в оцтовій кислоті. Звідси, згідно схеми 1.1, можна допустити перегрупування пероксидних сполук на більш ранніх стадіях, наприклад, відповідно до маршруту 4-6-10, що передбачає молярне співвідношення озон-алкілбензол, що дорівнює 1.

У ранніх роботах реакція озону з алкілбензол розглядалася тільки в рамках наведеного вище механізму атаки озоном ароматичного кільця. Реакції озону за боковим ланцюгом взагалі не обговорювалися. Тому не випадково увага дослідників була звернена виключно на продукти озонолізу бензольного кільця. Склад продуктів реакції, очевидно, досліджувався в повному обсязі і основна увага приділялася його якісній характеристиці. Проте неважко помітити, що продукти озонолізу непероксидного характеру, ідентифіковані при озонуванні алкілбензолів [36], становлять всього 10-36% від загальної маси продуктів реакції. Цей факт вперше відзначили Розумовський та Заїков [40]. Обговорюючи склад продуктів озонолізу гексаметилбензолу, наведений у [36], вони звернули увагу на те, що суміш містила лише 4% оцтової кислоти, 6% діацетилу, а 55% являли собою пероксидні продукти, які не давали діацетату, ні оцтової кислоти, тобто. були озонидами. Вони припустили, що це гідропероксиди, що утворилися при окисненні метильних груп.

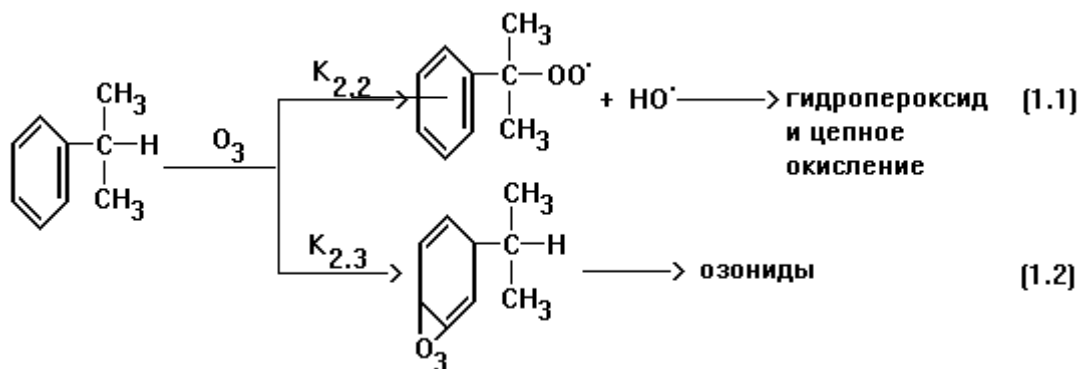
Далі, Розумовський, скориставшись великим матеріалом, отриманим Ендрюсом [36] з кінетики взаємодії озону з алкілбензолами в чотирьохлористому вуглеці та в оцтовій кислоті, проводить такі аргументи на користь висловленої ним точки зору:

1. Константа швидкості серед заступників $\text{CH}_3\text{—} < \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—} < (\text{CH}_3)_2\text{CH—}$ росте симбатно зі зменшенням міцності $\alpha\text{-C-H}$ -зв'язку бічного ланцюга [42] (табл.1.1).

2. Якщо вважати, що ефект σ, π -сполучення у алкілбензолів збільшує реакційну здатність ароматичного кільця, то незрозуміло, чому різко зменшується константа швидкості при переході до трет-бутилбензолу. Адже заступник трет- C_4H_9 має найбільший ефект σ, π -спряження в перерахованому ряду, але не має ослаблених водневих зв'язків.

3. Відповідно до пункту 1 збільшення числа заступників супроводжується зростанням константи швидкості.

З вказаного слід, робить висновок Разумовський, що алкілбензоли можуть реагувати з озоном у двох напрямках:



Причому переважним є напрямок (1.1). Присутність радикалів у системі була підтверджена наявністю інтенсивної хемілюмінесценції, що виникає при пропусканні озону через алкілбензол [43].

Для оцінки частки реакції (1.2) було використано та обставина, що озоніди, на відміну продуктів окислення бічного ланцюга, нерозчинні в інертних розчинниках. Кількість озонідів, знайдена Розумовським у

продуктах реакції, у всіх випадках не перевищувала 1% і К1.2/К 1.1 коливалася в межах $0,01 \div 0,04$.

Таблиця 1.1 - Константи швидкості реакції озону з алкілбензолами в оцтовій кислоті при 298,2 К [36].

| Сполука | Початкова концентрація $\cdot 10^3$, моль/л | | k, л/моль \cdot с |
|----------------------------|---|-------------------|---------------------|
| | [ArCH ₃] | [O ₃] | |
| Бензол | 9,10 - 36,3 | 0,504 - 3,63 | 0,091 \pm 0,02 |
| Толуол | 1,55 - 6,22 | 0,144 - 1,36 | 0,50 \pm 0,02 |
| о-Ксилол | 0,537 - 2,15 | 0,173 - 1,47 | 1,98 \pm 0,12 |
| Мезитилен | 0,070 - 0,279 | 0,55 - 0,277 | 11,9 \pm 0,6 |
| Дурол | 0,58 - 0,116 | 0,46 - 0,117 | 59 \pm 1 |
| Пентаметилбензол | 0,016 - 0,033 | 0,024 - 0,044 | 250 \pm 10 |
| Гексаметилбензол | 0,0156 | 0,026 | 2050 \pm 50 |
| Етилбензол | 0,7 - 2,78 | 0,232 - 1,15 | 0,67 \pm 0,06 |
| 1,3-Діетилбензол | 0,258 - 1,03 | 0,148 - 0,551 | 2,26 \pm 0,1 |
| 1,3,5-Триетилбензол | 0,175 - 0,701 | 0,077 - 0,193 | 7,3 \pm 0,2 |
| 1,2,3,4-Тетраетилбензол | 0,113 - 0,236 | 0,075 - 0,251 | 16,5 \pm 1,1 |
| Пентаетилбензол | 0,084 - 0,175 | 0,062 - 0,118 | 40,2 \pm 0,4 |
| Гексаетилбензол | 0,135 - 0,539 | 0,149 - 0,578 | 18,7 \pm 2,4 |
| Ізопропілбензол | 0,75 - 3,01 | 0,223 - 1,14 | 0,72 \pm 0,04 |
| 1,3-Діізопропілбензол | 0,408 - 1,63 | 0,255 - 1,22 | 2,1 \pm 0,3 |
| трет-Бутілбензол | 3,63 - 14,5 | 0,296 - 1,91 | 0,205 \pm 0,02 |
| 1,4-Ді-трет-бутилбензол | 1,24 - 4,94 | 0,246 - 1,67 | 0,51 \pm 0,4 |
| 1,3,5-Три-трет-бутилбензол | 0,865 | 0,17 - 1,63 | 0,90 \pm 0,11 |

Дещо пізніше до подібних висновків прийшов Прайєр зі співробітниками [6]. Вони виявили, що при озонуванні дифенілметан дає бензофенон з виходом 63,8%, трифенілметан – суміш бензофенону та трифенілметанолу у кількості 78,9%. Розрахунки, наведені в цій роботі, виходячи з відносної реакційної здатності моноалкілбензолів у порівнянні з п-ди-трет-бутилбензолом, показали, що $k_{1.2} / k_{1.1}$ для толуолу дорівнює 0,49, для етилбензолу - 0,71 і для кумолу 0,71.

Ці дані не тільки суттєво змінювали уявлення про механізм взаємодії озону з алкілбензолами, але, що не менш важливо, відкривали нові можливості для практичного використання озону, оскільки багато продуктів окиснення алкілбензолів із збереженою ароматичною структурою (альдегіди, спирти, кетони, кислоти) мають важливе значення в органічному синтезі.

Аналізуючи дані, отримані Разумовським та Прайєром, необхідно зазначити наступне:

1. У роботі Разумовського [40], в якій він вперше робить висновок про переважну атаку озону бічного ланцюга, відсутній опис продуктів, їх якісний та кількісний склад, що ускладнює оцінку висновків, зроблених автором.

2. У дослідженнях, наведених Прайєром [6], ідентифікація та кількісне визначення продуктів озонування найпростіших алкілбензолів взагалі не проводилося, оскільки, як вважає автор, це є важким завданням через подальші перетворення первинних продуктів. Відсутність цих даних також дозволяє вважати висновки, зроблені Прайєром, однозначними.

3. Оцінюючи селективність окиснення бокового ланцюга, Прайєр, мабуть, був ближче до істини, ніж Розумовський, визначивши її на рівні 71% для етил-і ізопропілбензолів, проти 93-97% за даними Разумовського. Це підтверджується і серією досліджень реакції озону з кумолом, виконаних Шерешівцем [44, 45].

З вищевказаного випливає, що і сьогодні в питаннях механізму реакції озону з алкілбензолами відсутня ясність, особливо в тій частині, яка стосується перших членів ряду алкілбензолів.

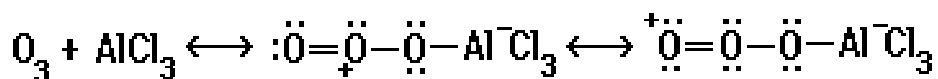
1.2. Каталіз реакції озону з ароматичними сполуками

Дослідження кінетики та механізму реакцій озону з алкілбензолами в оцтовій кислоті виявило ряд закономірностей, серед яких в першу чергу необхідно відзначити схильність озону до 1,3-біполярного приєднання по подвійним зв'язкам ароматичного кільця, і меншою мірою, α -С-Н зв'язку бензильного положення [2,4].

У роботі [46] знайдено, що дійсним інструментом регулювання напруму реакції озону з ароматичними сполуками є введення в систему сполук МЗВ. Озонуванням у присутності сполук МЗВ вдається отримати ароматичні оксипохідні [47-52], альдегіди [53-55], кетони [56, 57], хінони [58-62], карбонові кислоти [63-68] та проводити галогенування [69, 70]. Як правило, ці сполуки утворюються з високим виходом.

Прискорююча дія сполук МЗВ на окислювальні реакції за участю озону вперше була помічена в 1937 Каштановим і Олещуком [71]. Вони показали, що при окисненні бензолу в льодяній оцтовій кислоті, введення в систему марганцю помітно прискорює реакцію.

Першу спробу обґрунтувати механізм дії сполук МЗВ на реакції озону з органічними сполуками зробив Вібаут та співробітники [72]. Вони припустили, що каталітична дія солей металів полягає у посиленні електрофільного характеру озону.



Великий внесок у розвиток робіт з рідкофазного окиснення ароматичних сполук у присутності сполук МЗВ зробили Якобі та співробітники [73-75]. Вже в шістдесяті роки ними був опублікований експериментальний матеріал, що дозволив закласти фундамент для вирішення проблем великої важливості,

як для теоретичних досліджень каталізу озонолітичних реакцій, так і для практичного застосування отриманих результатів у промисловості.

Вже в перших своїх роботах Якобі [73] висловив припущення про те, що каталіз сполуками МЗВ є прикордонною областю між двома найважливішими типами хімічних перетворень - реакціями, що йдуть за участю іонів, і вільнорадикальними процесами. Він уперше сформулював основні принципи селективного окислення ароматичних вуглеводнів озonom у присутності сполук МПВ:

1. Ініціювання реакції окислення ароматичних вуглеводнів озonom здійснюється окисленою формою каталізатора [49]:



2. Селективність окислення залежить насамперед від співвідношення швидкостей взаємодії озону з відновленою формою металу та ароматичними сполуками, а також від величини окислювального потенціалу окисленої форми каталізатора.

3. Якщо $r_{1.3} \ll r_{1.5}$, то утворюються, в основному, продукти руйнування ароматичного кільця. При $r_{1.3} \gg r_{1.5}$ окиснення протікає з переважним збереженням ароматичного кільця.

У роботі [44] було показано, що реакція озону з відновленою формою каталізатора у водних сірчаноокислих розчинах протікає більш складним шляхом з утворенням гідроксильних радикалів,

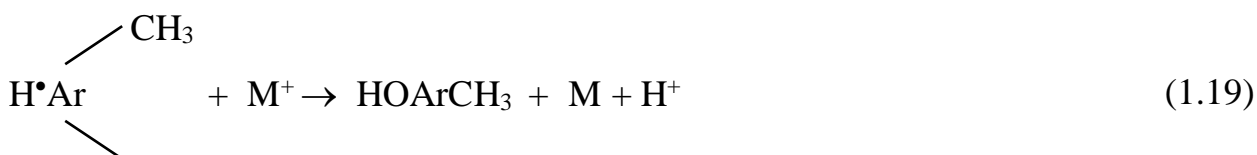
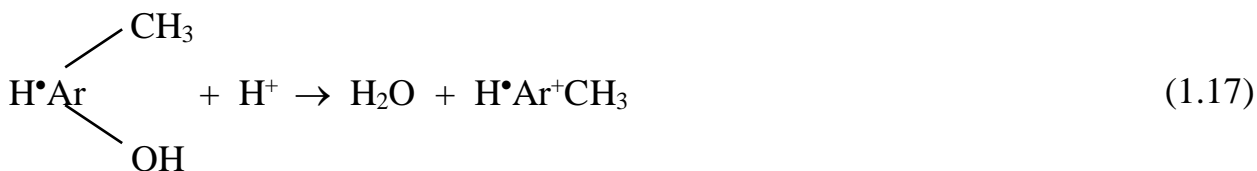
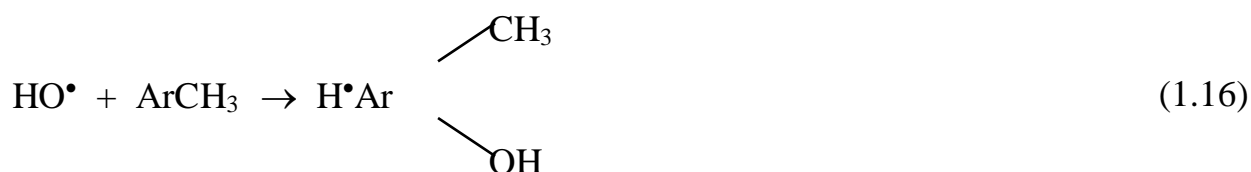


які можуть стати основним джерелом ініціювання реакції селективного окиснення у тих випадках, коли окислена форма каталізатора не в змозі його здійснити:



Подальше окиснення $[\text{HOArCH}_3]^\bullet$ озоном або окисленою формою каталізатора може бути причиною зниження селективності окиснення. Як аргумент на користь участі гідроксильного радикала в ініціювання селективного окиснення наводиться той факт, що 2-метилантрахінон при 293К тривалентним кобальтом не окислюється, а каталітичне окиснення озоном у присутності С (II) проходить з високою вибірковістю.

Узагальнена схема окисно-відновного каталізу реакції озону з ароматичними сполуками наведена Якобі в роботах [7, 76].



ОН



*P і C — відповідно продукти окиснення бічного ланцюга та продукти окиснення ароматичного ядра.

Утворенням гідроксильних радикалів при озонуванні сполук МЗВ можна пояснити виявлене вперше [69, 77-79] прискорення окиснення Cr(III) до Cr(VI) у розчинах сірчаної кислоти у присутності іонів двовалентного марганцю. Для опису каталітичного окиснення хрому запропоновано механізм, що включає реакції:



Відповідно до схеми (1.12 -1.23):

1.Введення сполук МЗВ може прискорювати як деструктивне, так і селективне окиснення ароматичних сполук;

2.Селективність процесу зростає зі збільшенням співвідношення $[\text{M}]/[\text{ArCH}_3]$;

3. Гідроксильні радикали, поряд з участю в реакціях озонолізу ароматичного кільця (1.19, 1.22), можуть брати участь у реакціях селективного окиснення ароматичних сполук (1.20, 1.21) особливо в тих випадках, коли реакція між окисленою формою каталізатора та субстратом.

4.При досить високих концентраціях каталізатора залучення озону та кисню в ланцюговий процес невелике. Більшість органічних радикалів у

умовах реагує з каталізатором (1.18—1.20), що зумовлює утворення молекулярних продуктів окиснення бічного ланцюга (1.20) і ароматичного кільця (1.22) за неланцюговим механізмом.

Уявлення про каталіз озонолітичних реакцій у розчинах сірчаної кислоти знайшли розвиток у роботах Тюпало [8]. Піддаючи аналізу схему каталізу, запропоновану Якобі, Тюпало також дійшов висновку, що реакція окисленої форми каталізатора з вихідною ароматичною сполукою може бути основним каналом утворення продуктів селективного окиснення. Утворення продуктів у межах схеми (1.12—1.23) може бути реалізовано лише за умов коли $[M] \gg [ArCH_3]$.

Розглядаючи можливість селективного окиснення на прикладі дибензантронілу [49] в сірчаній кислоті в присутності сульфату марганцю, він показав, що селективність відповідно до вищенаведеної схеми дорівнює

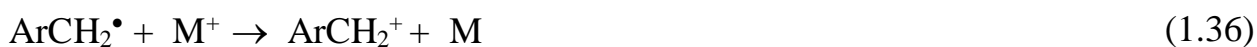
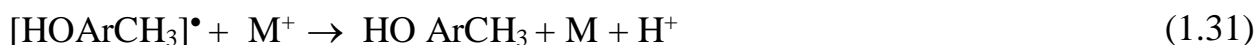
$$S = [r_{1.21} / (r_{1.21} + r_{1.23})] \cdot 100$$

не більше одного відсотка, тоді як селективність утворення діоксिवіолантрона, знайдена з експерименту, становить 90%. Таким чином, автор приходять до висновку, що в рамках схеми (1.12-1.23) селективне каталітичне окиснення дійсно може бути реалізовано лише у випадку, коли $[ArCH_3] \ll [M]$. Однак у багатьох випадках селективне окиснення без руйнування ароматичного кільця досягається і за $[ArCH_3] > [M]$, а ефект каталізу проявляється вже за $[ArCH_3] \gg [M]$, тобто. за дотримання умов $k_{1.16} [ArH] / k_{1.14} [M] \gg 1$.

Виявлені протиріччя між кінетичними розрахунками та експериментальними результатами на думку авторів [80] вказують на існування інших головних каналів селективного окиснення в умовах окислювально-відновного каталізу при озонуванні ароматичних вуглеводнів.

У циклі робіт останніх років [81—83] Тюпало розвиває нові теоретичні уявлення про механізм каталізу при озонуванні ароматичних сполук серед

розведених мінеральних кислот. Механізм, представлений у роботі [8] є, по суті, модифікацією механізму, запропонованого Якобі (схема 1.12-1.23) та механізму окиснення аренів реактивом Фентона [84] в інтерпретації Уолінга [85, 86]:



Відповідно до цієї схеми головним каналом селективного окислення алкілароматичних сполук у розчинах сірчаної кислоти на відміну від механізму, запропонованого на схемі (1.23-1.25), є наступна послідовність реакцій: 1.27-1.29; 1.30; 1.34-1.38. Згідно зі схемою (1.27), провідною часткою селективного окиснення є не окислена форма металу, а гідроксильний радикал, який у певних умовах, особливо у водних розчинах мінеральних кислот, ініціює окиснення у початковий момент часу (1.30). Окислена форма каталізатора може взаємодіяти з проміжними продуктами, що легко окислюються, на більш глибоких стадіях процесу.

Враховуючи, що льодяна оцтова кислота з одного боку є сильно асоційованою рідиною, а з іншого - більш активною в радикальних реакціях, ніж мінеральні кислоти, можна припустити, що механізм каталізу сполук МЗВ в оцтовій кислоті істотно відрізняється від розглянутих у роботах [7,8].

Наведений в огляді матеріал показує, що застосування озону як окислювач представляє великий інтерес. Однак вивчено ці питання ще недостатньо. Насамперед це стосується реакції озону з метилбензолами.

У зв'язку з вищевикладеним, у цій роботі передбачається провести комплексне вивчення реакції озону з толуолом у середовищі оцтової кислоти за умов некаталітичного і каталітичного окиснення.

Вибір толуолу як об'єкт не випадковий. Толуол легкодоступна та дешева сировина. Продуктами його окиснення є бензиловий спирт, бензальдегід, бензойна кислота, методи ідентифікації яких добре відомі. Бензойна кислота широко використовується в органічному синтезі, застосовується у виробництві протимікробних і фунгіцидних препаратів.

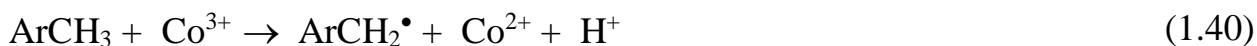
Нижче наводяться літературні дані щодо рідкофазного каталітичного окиснення толуолу молекулярним киснем.

1.3 Каталіз реакції окиснення толуолу молекулярним киснем

Бібліографія щодо реакції толуолу з киснем дуже велика і налічує сотні публікацій, серед яких є низка серйозних оглядів [87-89]. Тому в цьому розділі наводиться аналіз лише узагальнюючих відомостей про кінетику та механізм реакції каталітичного окиснення толуолу молекулярним киснем, які могли б бути корисними при обговоренні результатів досліджень реакції озону з толуолом.

У роботі [90] досліджено кінетику та механізм реакції окиснення толуолу молекулярним киснем в оцтовій кислоті в присутності ацетату кобальту. Знайдено, що швидкість утворення бензойної кислоти пропорційна концентрації толуолу та кобальту (III), але має складнішу залежність від концентрації кисню: при низьких концентраціях кисню (нижче 42%)

спостерігається лінійна залежність, а при високих концентраціях – нульова. Це вказує на те, що при високій концентрації кисню обрив ланцюга здійснюється за реакцією: $2RO_2 \rightarrow \text{обрив}$, а при низькій концентрації за реакціями: $2RO_2 \rightarrow \text{обрив}$, $R+RO_2 \rightarrow \text{обрив}$. Запропоновано механізм реакції:



Показано [91], що добавки бензальдегіду скорочують період індукції та збільшують швидкість окиснення, проте константа швидкості реакції зберігається постійною, що свідчить про те, що бензоїлпероксидні радикали поряд з бензилпероксидними беруть участь у реакціях продовження ланцюга. Добавки надбензойної кислоти не впливають на величину періоду індукції та швидкість окислення внаслідок прискорення обриву ланцюга в умовах високої концентрації радикалів у системі. У статті [91] зроблено висновок, що при каталітичному окисненні толуолу роль продукту, що забезпечує вироджене розгалуження ланцюгів, виконує бензальдегід. При стимулюванні каталізованого окиснення толуолу початковими добавками бензальдегіду швидкість процесу, що розвивався, так само як і кінетично рівноважна концентрація альдегіду, визначається величиною добавки. Порівняння ступеня впливу бензальдегіду у відсутності та у присутності каталізатора, солі кобальту, показує, що його дія нерозривно пов'язана з присутністю

каталізатора. Без каталізатора процес практично розвивається, крім початкової стадії, де відбувається часткове окиснення введеного бензальдегіду. На користь реакції взаємодії альдегіду з каталізатором говорить те, що виведення каталізатора з ладу, на будь-якій стадії окиснення (наприклад, за допомогою щавлевої кислоти, яка осаджує каталізатор) призводить до негайної зупинки процесу, незважаючи на те, що концентрації проміжних продуктів, у тому числі і бензальдегіду, що не змінювалися. Без каталізатора процес практично розвивається, крім початкової стадії, де відбувається часткове окиснення введеного бензальдегіду. На користь реакції взаємодії альдегіду з каталізатором говорить те, що виведення каталізатора з ладу, на будь-якій стадії окиснення (наприклад, за допомогою щавлевої кислоти, яка осаджує каталізатор) призводить до негайної зупинки процесу, незважаючи на те, що концентрації проміжних продуктів, у тому числі і бензальдегіду, що не змінювалися. Без каталізатора процес практично розвивається, крім початкової стадії, де відбувається часткове окиснення введеного бензальдегіду. На користь реакції взаємодії альдегіду з каталізатором говорить те, що виведення каталізатора з ладу, на будь-якій стадії окиснення (наприклад, за допомогою щавлевої кислоти, яка осаджує каталізатор) призводить до негайної зупинки процесу, незважаючи на те, що концентрації проміжних продуктів, у тому числі і бензальдегіду, що не змінювалися.

Застосування солей кобальту, як каталізатора рідкофазного окиснення алкілароматичних сполук, дозволяє значно збільшити швидкість перетворення вуглеводнів на цільові продукти. Вважають, що ефективність каталізатора в цьому випадку обумовлена участю його на стадії ініціювання ланцюга при взаємодії Co(III) з вуглеводнем, що призводить до утворення алкільного радикалу [92].

На швидкість окиснення впливає як природа катіона, а й природа аніону. У роботі [93] вивчено вплив природи аніону у сольових кобальтових каталізаторах на процес окиснення толуолу. Дослідження проводили при

373К та концентрації каталізатора 10^{-3} моль/л. Показано, що за своєю активністю каталізатори можуть бути поділені на дві групи. У першу групу входять солі кобальту та одноосновних органічних та неорганічних кислот, за винятком фториду та формиату. У їх присутності у певному інтервалі концентрацій каталітичне окиснення толуолу протікає досить швидко і до глибоких ступенів перетворення. До другої групи належать солі кобальту з дикарбоновими (органічними та неорганічними) кислотами, а також формиат та фторид кобальту. У їх присутності окиснення толуолу сильно інгібується при невеликих ступенях перетворення толуолу,

Виняткову дію на реакції окиснення алкілароматичних сполук, що каталізуються солями кобальту, надають броміди лужних металів. Тому процесам окиснення, що йдуть за участю металбромідного каталізатора, приділяється велика увага [94-97].

У роботах [98, 99] встановлено, що окиснення толуолу в присутності кобальтбромідного каталізатора йде з автоприскоренням, знайдено перший порядок вуглеводню, виведено рівняння для швидкості окиснення:

$$-\frac{d[\text{RH}]}{d\tau} = (k_1 + k_2 ([\text{RH}]_0 - [\text{RH}])) [\text{RH}] \quad (1.50)$$

де k_1 і k_2 входять як співмножники початкові концентрації іонів кобальту, броміду та вуглеводню. З урахуванням залежності параметрів рівняння від початкових умов реакцій, отримане рівняння (1.50) трансформується для толуолу до виду:

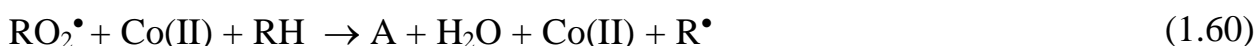
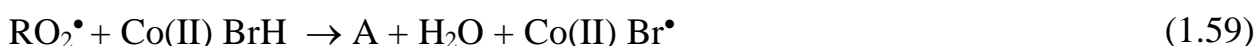
$$-\frac{d[\text{RH}]}{d\tau} = (k_3 [\text{Co}^{2+}]_0 [\text{Br}^-]_0 + \frac{k_4}{[\text{RH}]_0^2} ([\text{RH}]_0 - [\text{RH}])) [\text{RH}] \quad (1.51)$$

де $k_3 = 1,7 \pm 0,1$; $k_4 = 0,078 \pm 0,001$.

Запропоноване рівняння добре описує експериментальні дані у всьому інтервалі зміни концентрацій до глибоких конверсій вуглеводню. Окиснення вуглеводнів у присутності кобальтбромідного каталізатора може відбуватися або за радикально-ланцюговою схемою [100-102], або через утворення комплексу між каталізатором та вуглеводнем [103].

У роботах [100, 101, 104] висловлено припущення, що ацетат кобальту та сполуки бромю діють спільно, можливо утворюючи комплекс монобромідкобальту, який знаходиться у розчині у вигляді двох рівноважних форм: $\text{Co}^{2+}\text{Br}^{\bullet} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}\text{Br}^{-}$.

Захаров і Баланов [105] дійшли висновку у тому, що як сіль кобальту, і вуглеводень беруть участь у реакціях продовження ланцюга. Але якщо реакція з сіллю кобальту призводить до розгалуження, то реакція з вуглеводнем (у реакції має брати участь і сіль кобальту) є чистою реакцією продовження:

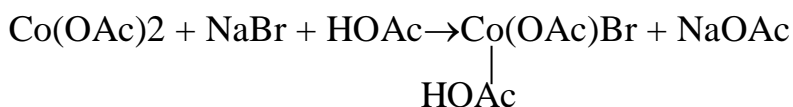


Комплекс $\text{Co(II) Br}^{\bullet}$, що ініціюється в реакціях (1.55) і (1.56), забезпечує продовження ланцюга реакції з вуглеводнем (1.57). У реакції утворюється

бромистоводневий комплекс $Z(II)BrH$. Реакція (1.58) пероксидного радикалу з цим комплексом призводить до утворення гідроперекису, що забезпечує розгалуження ланцюга. Паралельна їй реакція (1.59), що здійснюється за допомогою перенесення електрона, призводить до утворення альдегіду. У реакції (1.61) відбувається загибель активних комплексів $Co(II) Br^*$ [105].

При автоокисленні толуолу (I), каталізоване монобромідом кобальту (II) в оцтовій кислоті, швидкість процесу дорівнює $W = [I]^{0.1} [II]^{0.2}$. Подібний характер залежності пояснюється спільним окисненням толуолу та проміжного продукту реакції бензальдегіду. Зі зростанням концентрації (II) спостерігається різке збільшення швидкості, що зростає до максимальної швидкості окислення при співвідношенні $[NaBr]/[Co(OAc)_2] = 2$ [106].

Активна форма каталізатора, як вважають автори [102], утворюється в середовищі оцтової кислоти з еквімолекулярних кількостей ацетату кобальту та бромистого натрію за схемою:



У роботі [107] припускають, що каталізаторами є тетраедричні комплекси кобальту $[Co(OAc)_3Br]^{2-}$, $[Co(OAc)_2Br_2]^{2-}$, $[Co(OAc)Br_3]^{2-}$, $[CoBr_4]^{2-}$.

Подібні тетраедричні комплекси двовалентного кобальту з аніонами галогенів Cl^- , Br^- , OAc^- , були виявлені та досліджені за допомогою іон-міграційних та спектральних методів у роботах [108, 109].

Окиснення вуглеводнів відбувається через утворення комплексу між каталізатором та вуглеводнем [103]:



який, піддаючись атаці киснем, дає кисневмісні продукти. На користь утворення комплексу свідчить той факт, що окиснення алкілароматичних вуглеводнів відбувається у дві чітко розділені стадії: спочатку вуглеводень окислюється на альдегід, а потім альдегід перетворюється на кислоту.

Окиснення характеризується високою вибірковістю цих продуктів. Отримано кінетичні рівняння для обох стадій процесу:

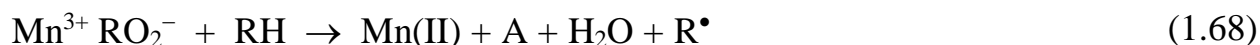
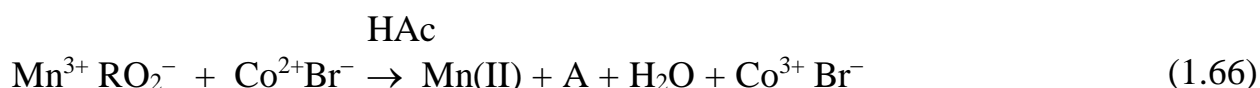
$$r_1 = k[\text{RH}] [\text{Br}^-] [\text{Co}^{2+}]_2 [\text{O}_2] \text{ для стадії утворення альдегіду};$$

$$r_2 = k[\text{RH}] [\text{Co}^{2+}]_2 \text{ для стадії утворення бензойної кислоти.}$$

Ефективність процесів окислення метилбензолів при спільному використанні солей кобальту та бромю може бути суттєво збільшена частковим заміщенням солі кобальту на сіль марганцю [110].

У роботі [111] на основі вимірювання швидкості поглинання кисню та хемілюмісценції вивчена кінетика та запропоновано механізм спільної каталітичної дії ацетатів кобальту та марганцю у початковій стадії реакції окиснення толуолу, ініційованої NaBr.

Можливо, що перераховані вище радикали утворюють комплекси з сіллю двухвалентного марганцю, ці комплекси реагують аналогічно комплексам, утвореним солями кобальту і бромю [105, 112].

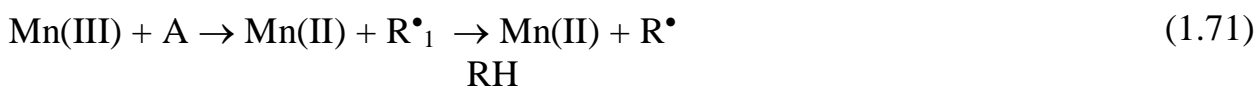
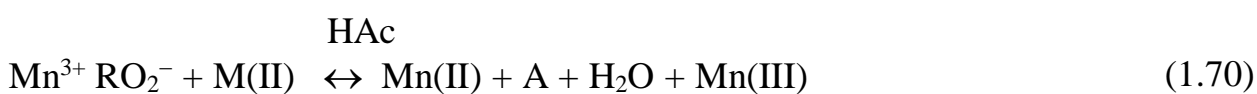


З огляду на меншу величину окислювально-відновного потенціалу (відомо [113], що солі Mn(II) дуже легко реагують з перекисними радикалами, обриваючи ланцюг) константа рівноваги реакції комплексоутворення (1.63) із сіллю марганцю буде значно більше, ніж із

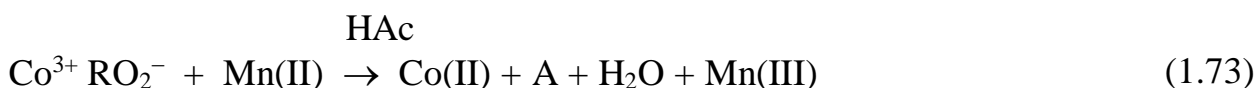
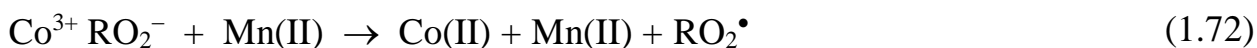
сіллю кобальту. У системі встановлюється висока концентрація комплексів $Mn^{3+}RO_2^-$ що з урахуванням (1.64-1.68) і пояснює різке збільшення швидкості окислення та ініціювання при введенні добавки солі Mn(II). Але реакції (1.64-1.68) не пояснюють, чому швидкість окислення, починаючи з певної концентрації солі марганцю, має нульовий порядок за марганцем. Спостерігаються у роботі [111] закономірності можна пояснити, якщо додатково припустити:

1) існування взаємодії $Mn^{3+} RO_2^-$ із сіллю Mn(II), що призводить до ефективної дезактивації комплексу (1.69) та частково до перенесення електрона (1.70);

2) іон Mn(III) не здатний відібрати електрон у броміду кобальту і відновлюється, в основному, по реакції з альдегідом:



Слід також припустити, що аналогічну дію іони Mn(II) можуть чинити на комплекс $Co^{3+}RO_2^-$:



У роботі [114] досліджено кінетика рідкофазного окислення толуолу киснем повітря в присутності CoMnBr-каталізатора в розчині оцтової кислоти. Показано, що реакція має перший порядок толуолу. Швидкість реакції пропорційна концентраціям іонів Mn(VI) і Br - тоді як Mn(II) гальмує процес окислення. Вивчено послідовність утворення продуктів окислення

толуолу, знайдено, що бензальдегід та бензиловий спирт утворюються паралельним шляхом. Запропоновано механізм процесу окислення толуолу, що розвинувся, згідно з яким основна роль у залученні вуглеводню в окислення відводиться металобромідному комплексу.

1.4 Висновки до розділу

1. Розглянуто літературні дані щодо озонолітичних перетворень алкілбензолів у рідкій фазі. Як виявилось, існує багато досліджень цієї галузі, але вони стосуються переважно озонолізу алкілбензолів з подальшим руйнуванням бензенового кільця, впливу структури субстрату на селективність окиснення. Деякі вчені вважають, що поряд з озонолізом перебігає і окиснення бічного ланцюга з утворення оксигенвмісних похід, але у будь яких умовах озоноліз є переважаючим процесом.

2. В літературі почали з'являтися дані щодо каталітичного озонування алкілбензолів до відповідних бензойних кислот. В якості каталізаторів активно використовують солі перехідних металів. Селективність окиснення залежить від будови субстрату, але вже селективне окиснення за бічним ланцюгом стає головною реакцією.

3. Розглянуто питання окиснення толуолу різними окисниками, в тому числі і киснем повітря. Реакції відбуваються за високих температур та надлишкового тиску, що ускладнює технологічне оформлення процесу. Тому розробка низкотемпературного синтезу бензойної кислоти шляхом прямого окиснення толуолу озоном є актуальним завданням.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Опис лабораторної установки

Дослідження реакції окиснення толуолу озоновмісними газами проводили на лабораторній установці, представлений на рис.2.1, що складається з блоку осушки та очищення газу (1-4), системи контролю та регулювання витрати газу (5), озонатора (6), блоку електроживлення озонатора та системи контролю та регулювання параметрів його роботи (13 - 15), реактора для дослідження реакцій озонування (9), озонметра (16) та склянки з калій йодидом (10).

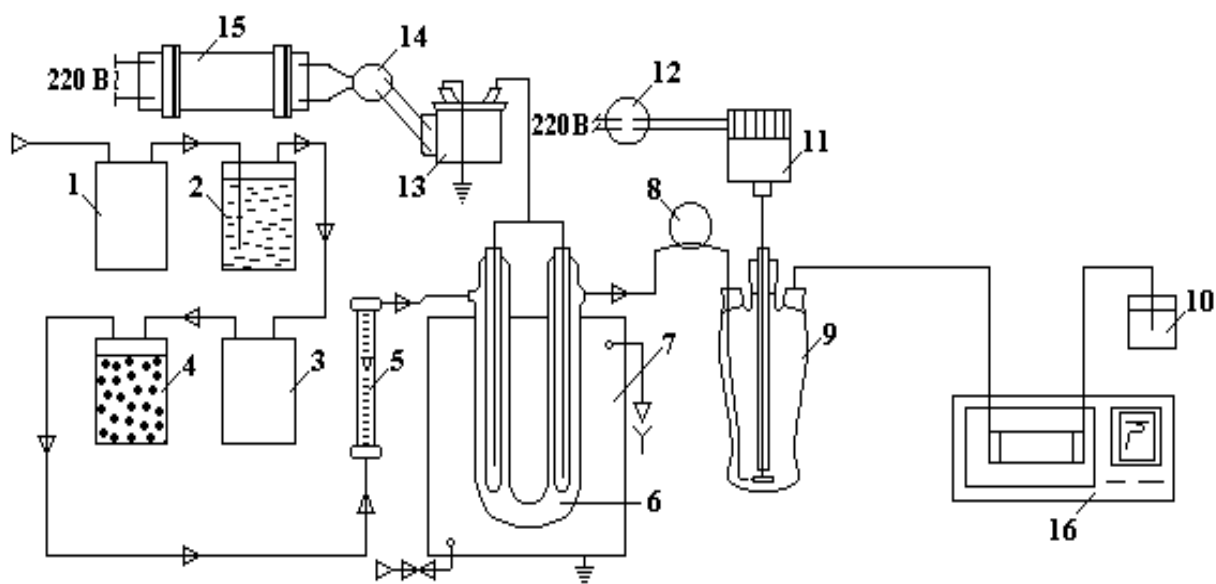


Рисунок. 2.1. Принципова схема лабораторної установки.

1-4 – система осушення; 5 – ротаметр; 6 – озонатор; 7 - охолодна лазня; 8 - чотириходовий кран; 9 - реактор; 10 - склянка з йодидом калію; 11 – електродвигун; 12,14 – лабораторні автотрансформатори; 13 - трансформатор, що підвищує; 15 – стабілізатор напруги; 16 – озонometr.

Кисень з балона за допомогою двоступеневого кисневого редуктора надходить на осушення в систему, що складається з послідовно з'єднаних

склянок Тищенка. Склянка (2) заповнена концентрованою сірчаною кислотою, а склянка (4) - силікагелем марки КСМ. Контроль витрати кисню здійснювали за допомогою ротаметра РС - 3а (5). Для калібрування та перевірки ротаметра (5) застосовували мильно-пінний витратомір. Відхилення витрати газу від заданого параметра не перевищувало 3%.

При роботі на повітрі останній подавали за допомогою компресора через масловідділювач на осушування.

Озоновмісні гази отримували в озонаторі (6). Озонатор являє собою систему послідовно з'єднаних скляних елементів (U-подібні трубки), в які опущені скляні електроди, наповнені 5%-ним розчином сульфату міді. На електроди подавали напругу від трансформатора, що підвищує типу НОМ-10 (13). Живлення трансформатора здійснювалося через стабілізатор напруги (15). Концентрація озону в газовій фазі регулювалася або величиною напруги живлення, або витратою газу. Контроль електроживлення здійснювали амперметром та вольтметром. Озонатор поміщався в ємність (7), що заповнена проточною водою. Отримані озonomісткі гази направлялися в реактор (9). Концентрацію озону визначали спектрофотометричним або йодометричним методами. Озон, що не прореагував, направляли на поглинання 5%-ним розчином іодиду калію (10). У збиранні елементів реактора, озонатора, а також газових ліній використовувалася стійка до озону поліхлорвінілова трубка.

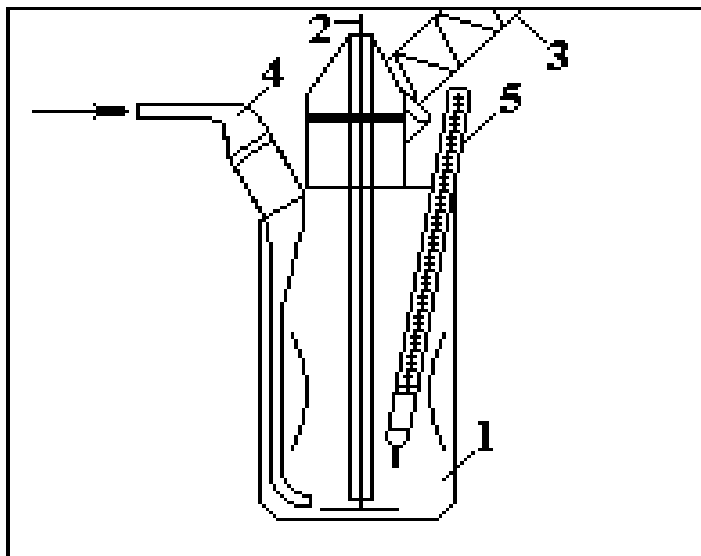
2.1.1. Прилади для озонування

2.1.1.1. Прилад для окиснення толуолу

Дослідження процесу окиснення толуолу озоновмісними газами здійснювали в реакторі з розмішуванням (рис. 2.2).

Скляний реактор (1) (рис. 2.2) являв собою чотиригорлу колбу з вм'ятинами, поміщену в термостат, з пропелерною швидкохідною мішалкою (2), що робить до 800 об/хв, зворотним холодильником(3), барботером для

подачі озоноповітряної суміші (4) та контактним термометром (5), що



дозволяє регулювати температуру з точністю $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Рисунок 2.2. Прилад з розмішуванням для окислення толуолу озоноповітряною сумішшю.

1- скляний реактор з вм'ятинами; 2- пропелерна швидкохідна мішалка; 3- зворотний холодильник; 4- барботер для подачі озоноповітряної суміші; 5- контактний термометр.

2.1.1.2. Реактор типу "каталітична качка"

Скляний реактор (1) (рис. 2.3), забезпечений сорочкою (2) для термостатування реакційного розчину; барботером (3) для подачі озоноповітряної суміші; зворотним холодильником (4).

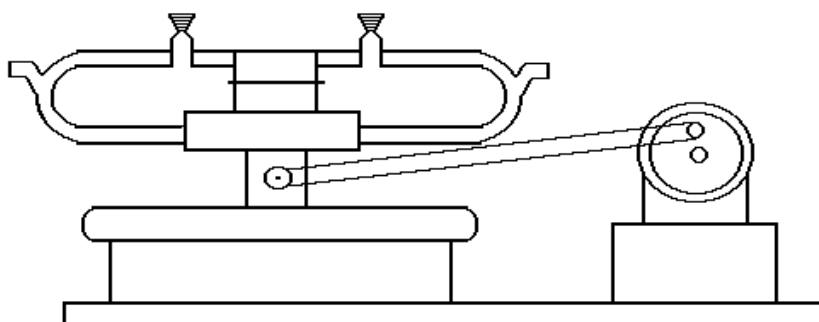


Рисунок 2.3. Реактор типу "каталітична качка". 1 скляний реактор; 2-сорочка; 3-барботер; 4 - зворотний холодильник.

У реакторі типу "каталітична качка" змішання газу з рідиною здійснюється за рахунок струшування реактора (1) зі швидкістю 8-10 струшування в секунду.

2.1.2. Прилад для контролю вмісту озону в газовій фазі

Кінетичні дослідження реакції озону з різними класами хімічних сполук, як правило, супроводжуються безперервним контролем вмісту озону у газовій фазі до та після реактора.

Нами був використаний газоаналізатор, конструкція якого аналогічна до описаної в роботі [2]. Для цієї мети був використаний спектрофотометр "Spektromom-202", у вимірювальну камеру якого помістили проточну кювету з кварцовими вікнами. Матеріал кювети-тефлон. Безперервний контроль поточної концентрації озону із записом результатів у вигляді кінетичної кривої здійснювався при проходженні озоновмісного газу через кювету при певній довжині хвилі монохроматичного джерела світла. Безперервний запис результатів аналізу проводився з використанням потенціометра КСП-4, який був включений у схему відліку оптичної щільності спектрофотометра, замість відрахункового реохорду, з шкалою оптичної щільності. Прилад КСП-4 здійснював автоматичну компенсацію фотоструму із записом його величини. Шкала КСП-4 відградуєвана в одиницях оптичної густини, а перерахунок в абсолютну концентрацію озону проводився за рівнянням Ламберта-Бера з використанням коефіцієнтів молярної екстинкції [8]. Відносна помилка аналізу не перевищувала $\pm 5\%$. При довжині оптичного ходу кювети від 0,01 до 0,10 м чутливість установки становила близько 10^{-7} моль/л озону.

2.2. Методика проведення дослідів

2.2.1. Реактор із розмішуванням

У термостатований реактор (рис. 2.2), завантажували 40 мл оцтової кислоти, розрахункову кількість толуолу та каталізатор. Включали мішалку, при певній температурі і в режимі роботи озонатора, що встановився, пропускали озоноповітряну суміш зі швидкістю 30 л/год. Висока швидкість обертання мішалки (800 об/хв) забезпечувала інтенсивне змішування газу з рідиною. Аналіз концентрації озону в газовій фазі, субстрату, проміжних та кінцевих продуктів у рідкій фазі визначали за методиками, описаними в розділі (2.3).

2.2.2. Реактор типу "каталітична качка"

Реактор типу "каталітична качка" використовувався визначення константи швидкості реакції озону з інгредієнтами реакційної маси. У реактор (рис. 2.3), з сорочкою для термостатування реакційного розчину, вносили 30 мл розчинника, включали систему термостатування (вода з певною температурою прокачувалася через сорочку за допомогою насоса термостата) і, струшуючи реактор, подавали озоноповітряну суміш ($0,07 \div 0,34$ с⁻¹), після насичення розчинника озоном вводили точний обсяг субстрату (0,5-2 мл). Після введення субстрату концентрація озону різко падала протягом 5-35 сек і далі або деякий час залишалася постійною, або знову зростала. Значення констант швидкості знаходили за допомогою рівняння:

$$K = \frac{w([O_3]^o - [O_3]^r)}{\alpha \cdot [O_3]^r [A]}$$

де w - питома швидкість подачі газової суміші, 1/с;

$[O_3]^o$ - початкова концентрація озону в газовій фазі, моль/л;

$[O_3]^r$ - концентрація озону на виході з реактора, моль/л;

α - коефіцієнт розподілу озону між рідкою та газовою фазами;

A - початкова концентрація вуглеводню, моль/л;

По озонограмах також знаходимо стехіометричні коефіцієнти реакції озону з субстратом.

2.3. Методики аналізів

2.3.1. Йодометричний метод аналізу концентрації озону у газовій фазі

Йодометричний контроль концентрації озону в газовій фазі використовувався в оцінних дослідках і полягав у поглинанні 5% розчином йодистого калію певної кількості озону з наступним титруванням йоду, що виділився розчином тіосульфату натрію:

$$[\text{O}_3] = \frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{Г}}} \cdot N_{\text{T}} \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

де V_{T} - обсяг тіосульфату, що пішов на титрування розчину йоду, мл;

$V_{\text{Г}}$ - витрата озонмісткого газу, л / год;

N_{T} - нормальність тіосульфату.

2.3.2. Спектрофотометричний метод вимірювання концентрації озону в газовій фазі

Для визначення концентрації озону в газовій фазі застосовували спектрофотометричний метод, що ґрунтується на вимірі оптичної щільності газового потоку в УФ-області. З цією метою використовували озномір, пристрій якого описано в 2.1.2. Вимірювання проводили в проточній кюветі з довжиною оптичного ходу від 0,01 до 0,10 м. Реєстрували зміну щільності щільності газового потоку при довжині хвилі 254 нм. Чутливість приладу по озону становила 10^{-7} моль/л.

Зміна концентрації озону виконувалася в такий спосіб. Через кювету пропускали озонкисневу суміш і на діаграмній стрічці реєстрували показання оптичної щільності, відповідні певної концентрації озону.

Концентрацію озону визначали за калібрувальною діаграмою, побудованою відповідно до формули:

$$[\text{O}_3] = D / E \cdot l,$$

де $[\text{O}_3]_0$ - концентрація озону, моль/л;

D - оптична щільність;

E - коефіцієнт екстинції, $E = 3030 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ [10] ;

l - довжина кювети, $0,01 \div 0,10 \text{ м}$.

Відносна похибка вимірів не перевищувала 5%.

2.3.3. Аналіз пероксидних сполук

При окисненні алкілароматичних сполук озоновмісними газами утворюються пероксидні сполуки (озоніди), розчинні в оцтовій кислоті. Пероксиди визначали йодометричним методом [115].

Причому для визначення вмісту гідропероксидів було достатньо витримувати аналітичний розчин протягом однієї години. Діалкілпероксиди реагують з йодом калію повільніше. Для завершення реакції потрібно не менше двадцяти двох годин при температурі 294 К.

2.3.4. Аналіз толуолу та продуктів його окиснення

Аналіз проводили методом газо-рідинної хроматографії на хроматографі "ЛХМ-80" з детектором теплопровідності на колонці 2 м, діаметром 4 мм, заповненою носієм хроматон N-AW, з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 в кількості 5% від ваги носія . Температура випарника 523 К, температура термостата 373 К. Швидкість газу-носія (азот) 1,8 л/год, водню - 1,8 л/год, повітря - 18 л/год, швидкість діаграмної стрічки - 600 мм/год; струм детектора - 230 мА.

Пробу реакційної маси змішували з внутрішнім стандартом (етилбензолом), отриману суміш вводили в хроматограф. Кількісний розрахунок хроматограм проводили методом внутрішнього стандарту. Відсотковий вміст речовин у суміші розраховували за площами піків з

урахуванням коефіцієнтів чутливості. Як розрахунковий параметр використовували добуток часу утримання на висоту піку. Концентрацію кожного компонента визначали за такою формулою:

$$C_i = C_{ст} S_i K / S_{ст},$$

де C_i - концентрація і-того компонента, моль/л;

$C_{ст}$ - кількість доданого стандарту, моль/л;

$S_i, S_{ст}$ - добуток часу утримування на висоту піку відповідно для визначеного компонента та для стандарту;

K - коефіцієнт чутливості і-того компонента.

Типова хроматограма суміші продуктів окиснення толуолу наведено на рис.2.4.

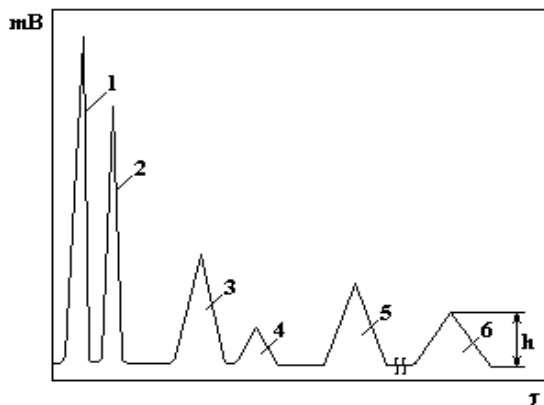


Рисунок 2.4. Типова хроматограма суміші продуктів окиснення толуолу.
1 - толуол; 2 - етилбензол; 3 - бензальдегід; 4 - бензиловий спирт; 5- бензилбромід; 6 - бензойна кислота.

2.4 Висновки до розділу

Розглянуто основні фізико-хімічні методи аналізу реакційної маси, продуктів реакції, концентрації озону у газовій фазі які використовувались у дослідях для розробки сучасного синтезу бензойної кислоти.

РОЗДІЛ 3

РЕАКЦІЯ ТОЛУОЛУ З ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

3.1 Продукти реакції толуолу з озоном

Дослідження процесу окиснення толуолу озоном в оцтовій кислоті проводили в приладі типу "каталітична качка" (див.п.2.2.2) при атмосферному тиску і температурі 303 К. Толуол і окиснені продукти окиснення аналізували методом газорідинної хроматографії.

Кінетичні криві витрати толуолу та продуктів його окиснення наведені на рис.3.1. Головними продуктами озонування толуолу є пероксидні сполуки. У значно менших кількостях утворюються бензиловий спирт, бензальдегід та бензойна кислота (відзначено також виділення діоксиду вуглецю) (таб.3.1.).

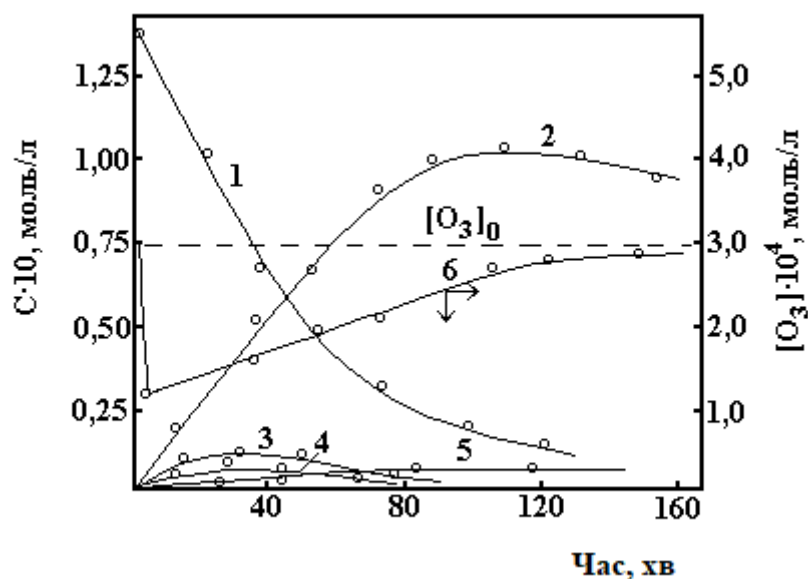


Рисунок 3.1. Кінетика окиснення толуолу в оцтовій кислоті.

$T=303\text{K}$; $[\text{O}_3] = 3,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $V_{\text{ж}} = 0,035$ л; швидкість газового потоку – $5,6 \cdot 10^{-4}$ л/с.

Зміна концентрації: 1 - толуолу; 2 - озонідів; 3 - бензальдегіду; 4 - бензилового спирту; 5 - бензойної кислоти; 6-озону в газах, що відходять.

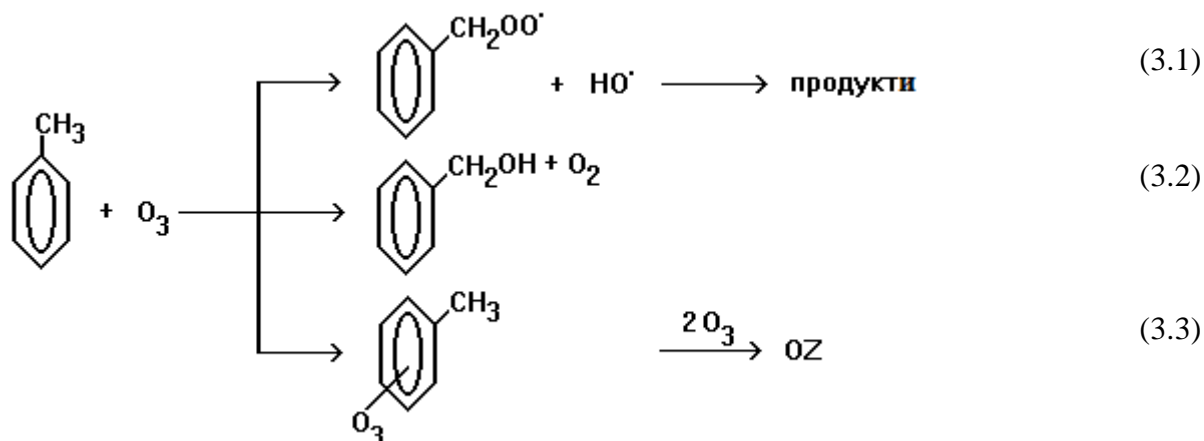
Таблиця 3.1. - Окислення толуолу озоном в оцтовій кислоті при 303К.
(Умови окислення див. рис.3.1)

| Ступінь перетворення, % | Селективність окиснення, % | |
|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| | окиснення бічного ланцюга | окиснення ароматичного кільця |
| 11.0 | 16.3 | 84.6 |
| 17.0 | 16.0 | 83.9 |
| 33.0 | 15.8 | 83.4 |
| 90.4 | 3.3 | 80.3 |

До кінцевих продуктів реакції відносяться пероксиди та бензойна кислота. Бензиловий спирт, бензальдегід накопичуються паралельно і є, поза сумнівом, проміжними продуктами окиснення бічного ланцюга, що піддаються подальшим перетворенням у процесі окиснення. Пероксидні сполуки досить стійкі до дії озону і накопичуються з високою швидкістю (рис.3.1.) Їх вихід на толуол, що прореагував, становить 83,9%. Слід зазначити, що бензилпероксидні радикали, що утворюються при окисненні толуолу по метильній групі, легко піддаються подальшим перетворенням ($K=3,01 \cdot 10^8$ л/моль·с [116]) і тому стаціонарна концентрація їх у розчині повинна бути вичерпно мала. Для уточнення характеру пероксидних сполук було проведено термічне окиснення реакційного розчину толуолу в оцтовій кислоті після двогодинного озонування (рис.3.1.). Передбачалося, що у разі ароматичної природи пероксидів при термічній обробці оксидату (при 368 К протягом 1,5 години) у розчині підвищиться концентрація бензинового спирту, бензальдегіду та бензойної кислоти. Проте, методом газорідинної хроматографії додаткові кількості ароматичних продуктів окиснення толуолу не виявлено. Отримані після відгону розчинника пероксиди являли собою маслянисту в'язку рідину світло-жовтого кольору, добре розчинну в оцтовій кислоті, але погано розчинну в дихлоретані і чотирихлористому вуглеці. Вони реагують із лугами та йодистим калієм. Інфрачервоні спектри

пероксидів показали відсутність у складі ароматичних структур. Очевидно, вони є продуктами ознолітичної деструкції ароматичного кільця і є олігомери лінійної будови (сх.1.1.) [4].

З отриманих експериментальних даних можна припустити таку схему окиснення толуолу:



Причому переважним є напрямок 3.3. Відомості, наведені в табл.3.1, дозволяють оцінити ставлення $K_{3.1}+K_{3.2}/K_{3.3}$, використовуючи ту обставину, що при невеликих глибинах перетворення кількість продуктів реакцій (3.1), (3.2) та (3.3) пропорційно кількості поглиненого озону, які співвідношення завжди у часі і приблизно дорівнює відношенню констант швидкостей реакцій. В умовах експерименту, при ступені перетворення толуолу до 33,0% ($K_{3.1}+K_{3.2} / K_{3.3} = 0,19$), а при максимальному ступені перетворення 90,4%-всього 0,04.

3.2. Кінетика реакції толуолу з озоном

Наведені у розділі 3.1 дані щодо складу кінцевих продуктів реакції озону з толуолом суттєво уточнюють уявлення про механізм досліджуваної реакції. Показано, що озонування толуолу в оцтовій кислоті проходить в основному ароматичним кільцем. Селективність реакції метильної групи не перевищує 16%.

Для отримання додаткової інформації про механізм було проведено кінетичні дослідження реакції озону з толуолом в оцтовій кислоті. Слід зазначити, що систематичні публікації з цієї реакції (за винятком [36]) у літературі відсутні, а наведені в [36] константи залучалися різними авторами при обговоренні результатів своїх досліджень, не піддаючи, за рідкісним винятком [117], перевірці їх чисельних значень.

Попередньо було встановлено, що толуол при температурі до 368К молекулярним киснем окислюється вкрай повільно, а реакціях з озоном виявляє високу активність (рис.3.1). При температурах до 313 К реакція підпорядковується бимолекулярному закону (рис.3.2) й у всіх випадках має перший порядок за кожним із реагуючих речовин $r = K_{\text{ef}}[\text{O}_3] \cdot [\text{ArH}]$ (рис.3.3). Стехіометричний коефіцієнт по озону не залежить від концентрації речовин, що реагують, і дорівнює 3,11 (табл.3.2).

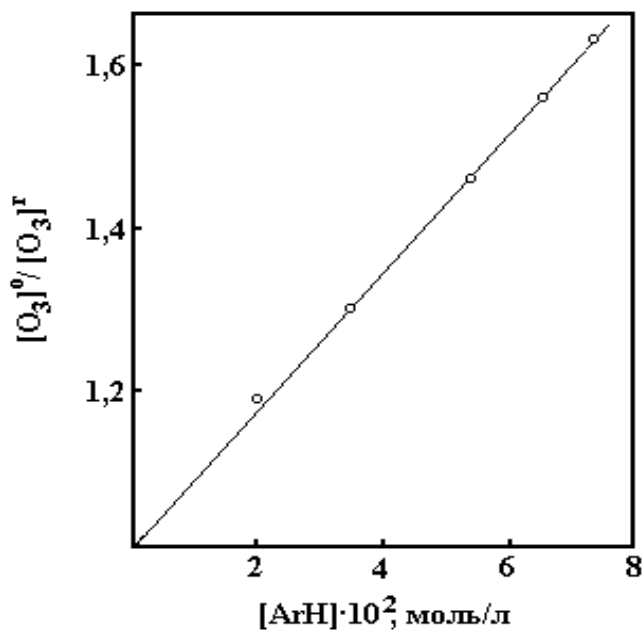


Рисунок 3.2. Залежність $[\text{O}_3]_o/[\text{O}_3]_r - [\text{ArH}]$ в оцтовій кислоті при 294К.

Таблиця 3.2. - Стехіометричні співвідношення реакції озон-толуол в оцтовій кислоті при температурі 294 К.

| $([O_3]/[ArH]) \cdot 10^2$ | мольОз/мольArH=n |
|----------------------------|------------------|
| 0.84 | 3.17 |
| 1.51 | 3.22 |
| 2.48 | 2.98 |
| 3.50 | 3.09 |

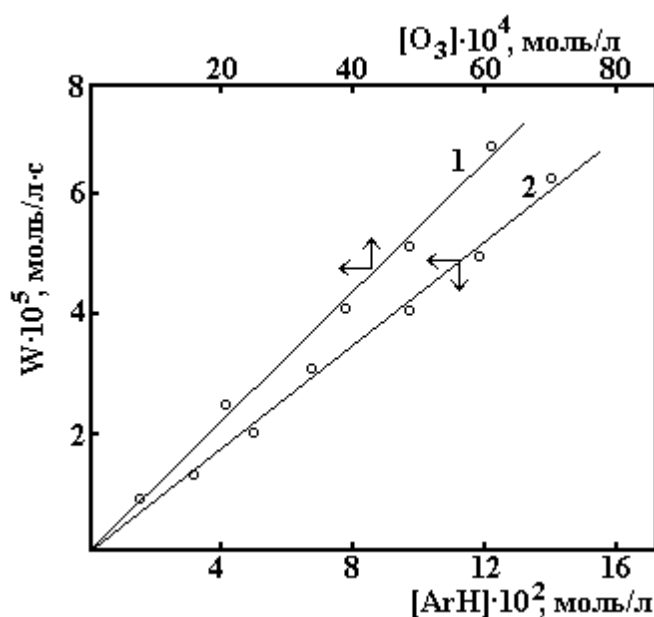


Рисунок 3.3. Залежність початкової швидкості окиснення толуолу від концентрації: 1 - озону; 2 - толуола при 294К.

У таблиці 3.3 наведено значення констант швидкостей реакції озону з толуолом в оцтовій кислоті, оцтовому ангідриді та чотирехлористому вуглеці. Видно, що реакційна здатність толуолу реакціях з озоном мало залежить від природи розчинника.

Таблиця 3.3 - Константи швидкості реакції тоуолу з озоном у різних розчинниках при 294 К. $[ArH] = (1,33-12,10) \cdot 10^2$; $[O_3] = (0,16-1,16) \cdot 10^4$ моль/л.

| Розчинник | К, л/моль·с |
|-------------------------------------|-------------|
| CH ₃ COOH | 0,80±0,04 |
| (CH ₃ CO) ₂ O | 0,90±0,05 |
| CCl ₄ | 0,66±0,03 |

Дані щодо кінетичного ізотопного ефекту свідчать про те, що в лімітуючій стадії реакцій ArH+O₃ не відбувається розрив С-Н-зв'язку (табл.3.4). Це підтверджує дані з переважної атаки озону по ароматичному кільцю (табл.3.1)

Таблиця 3.4 - Розмір кінетичного ізотопного ефекту реакції толуолу з озоном при 294 К.

| К _Н , л/моль·с | К _Д , л/моль·с | К _Н / К _Д |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 0.80±0.04 | 0.68±0.03 | 1.18 |

Отримане значення константи швидкості озону з толуолом є ефективним: $K_{\text{еф}}=K_{3.1}+K_{3.2}+K_{3.3}$. Для оціночних розрахунків значень $K_{3.1}+K_{3.2}$ та $K_{3.3}$ були використані відомості щодо селективності (табл.3.1) Як видно з табл.3.5 $K_{3.1}+K_{3.2}/K_{3.3}=0.19$.

Таблиця 3.5 - Кінетичні дані реакції озону з толуолом у розчині оцтової кислоти T = 294 К; $[O_3] = (0,11\div 3,88) \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[ArH] = 2 \cdot 10^{-4} \div 21 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{ж}} = 0,03$ л; швидкість газового потоку = $4,72 \cdot 10^{-3}$ л/с

| Початкова селективність, % | Константи швидкості, л/моль. | | | $(K_{3.1} + K_{3.2}) / K_{3.3}$ |
|----------------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------|---------------------------------|
| | К _{еф} | К _{3.1} + К _{3.2} | К _{3.3} | |
| 16,0 | 0,80 | 0,15 | 0,65 | 0,19 |

При температурах вище 313 К ефективна константа швидкості витрачання озону, що визначається нами, виявляє залежність від концентрації реагуючих речовин (табл.3.6). Зіставлення різних варіантів пояснення цього явища з даними дослідів показало, що залежність ефективної константи швидкості від концентрації озону і толуолу є результатом появи ланцюгового шляху витрачання озону: $k_{O_3} = k_{O_3r} + k_{O_3r_1}$ де k_{O_3r} та $k_{O_3r_1}$ - відповідно швидкість неланцюгового та ланцюгового шляху витрачання озону, моль/л·с.

Таблиця 3.6 - Залежність ефективної константи швидкості реакції озону з толуолом від складу реакційної суміші за різних температур $w = 0,152c^{-1}$.

| Т,К | α | $[ArH] \cdot 10^2$, моль/л | $[O_3]_o \cdot 10^4$, моль/л | $[O_3]_r \cdot 10^4$ моль/л | K_{ef} , л/моль. | $\sqrt{\frac{[O_3]}{[ArH]}} \cdot 10^2$ |
|-----|----------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 297 | 1.634 | 7.44 | 0.97 | 0.55 | 0.94 | 3.59 |
| | 1.634 | 3.87 | 0.63 | 0.46 | 0.89 | 4.03 |
| | 1.634 | 7.44 | 0.30 | 0.17 | 0.94 | 2.01 |
| | 1.634 | 3.53 | 0.27 | 0.21 | 0.74 | 2.78 |
| | 1.634 | 1.80 | 0.96 | 0.82 | 0.87 | 5.33 |
| | 1.634 | 4.70 | 3.83 | 2.70 | 0.82 | 9.03 |
| 313 | 1.41 | 7.44 | 0.30 | 0.12 | 1.92 | 2.02 |
| | 1.41 | 7.44 | 0.77 | 1.92 | 1.96 | 3.24 |
| | 1.41 | 3.87 | 0.87 | 0.50 | 2.01 | 4.76 |
| | 1.41 | 1.30 | 0.95 | 0.75 | 2.20 | 7.30 |
| | 1.41 | 4.74 | 3.83 | 1.93 | 2.25 | 9.03 |
| 323 | 1.26 | 7.44 | 0.32 | 0.11 | 2.96 | 2.09 |
| | 1.26 | 7.44 | 0.93 | 0.30 | 2.91 | 3.54 |
| | 1.26 | 3.87 | 0.96 | 0.49 | 3.04 | 5.01 |

Продовження таблиці 3.6

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----|------|------|------|------|------|------|
| 333 | 1.26 | 1.33 | 0.47 | 0.35 | 3.22 | 5.96 |
| | 1.26 | 1.33 | 1.00 | 0.72 | 3.62 | 8.68 |
| | 1.16 | 7.44 | 0.32 | 0.10 | 4.37 | 2.10 |
| | 1.16 | 7.44 | 0.72 | 0.20 | 4.60 | 3.53 |
| | 1.16 | 3.87 | 0.92 | 0.37 | 4.71 | 4.85 |
| | 1.16 | 1.33 | 0.51 | 0.34 | 5.08 | 6.20 |
| | 1.16 | 1.33 | 0.96 | 0.62 | 5.57 | 8.53 |
| 343 | 1.07 | 3.87 | 0.33 | 0.21 | 6.15 | 2.84 |
| | 1.07 | 3.87 | 0.99 | 0.35 | 6.74 | 5.07 |
| | 1.07 | 2.63 | 0.99 | 0.42 | 7.26 | 6.55 |
| | 1.07 | 1.33 | 0.98 | 0.56 | 8.34 | 8.62 |

Вважаючи, що ініціювання ланцюгового процесу витрачання озону здійснюється з якоюсь частинкою зі швидкістю $r_i \sim [\text{ArH}] [\text{O}_3]$, отримаємо $r_{\text{озг}} \sim [\text{O}_3] \sqrt{r_i}$ [92] або

$$r_{\text{озг}} = K_{\Gamma} [\text{ArH}]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2} \quad (3.4)$$

Загальна швидкість витрачання озону

$$r_{\text{O}_3} = K_{\Gamma} [\text{ArH}] [\text{O}_3] + K_{\Gamma} [\text{ArH}]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2} \quad (3.5)$$

или

$$r_{\text{O}_3} = (K_{\Gamma} + K_{\Gamma} \sqrt{[\text{O}_3] / [\text{ArH}]}) [\text{ArH}] [\text{O}_3] \quad (3.6)$$

де

$$K_{\text{эф}} = K_{\Gamma} + K_{\Gamma} \sqrt{[\text{O}_3] / [\text{ArH}]} \quad (3.7)$$

K_t і K_{tt} - емпіричні параметри, що залежать від температури, відповідно константа швидкості поглинання озону по неланцюжному та ланцюговому механізму.

Лінійна залежність K_{ef} від відношення $\sqrt{[O_3]/[ArH]}$ (рис.3.4) є додатковим аргументом на користь ланцюгового шляху витрачання озону. Відрізок прямої, що відсікається, на осі ординат дозволяє визначити величину K_t , а тангенс кута нахилу прямої - величину K_{tt} . Залежності K_{tt} від температури наведено у табл.3.7.

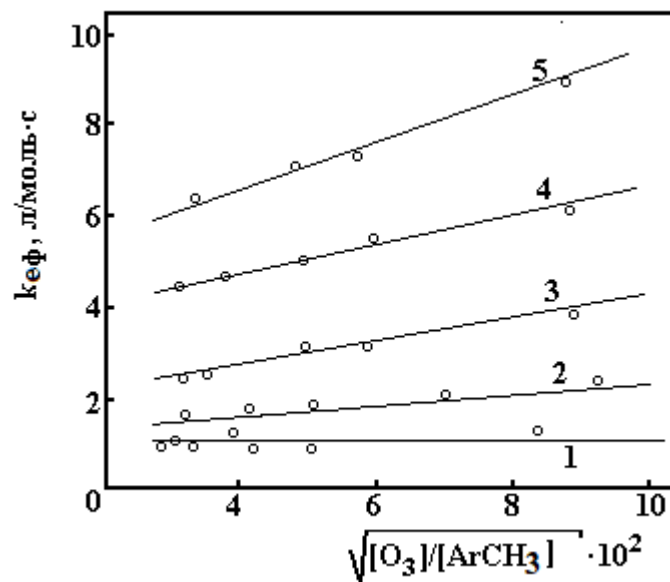


Рисунок 3.4 Залежність ефективної константи швидкості від концентрації озону та толуолу при температурах:

1 - 297; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333; 5 - 343 К.

Наявність ланцюгового шляху витрачання озону підтверджується дослідженнями з стехіометрії озону ($\Delta[O_3]/\Delta[ArH]$). Для вивчення стехіометрії озону досліди проводили до повного зникнення толуолу.

Таблиця 3.7. – Залежність K_f та K_{ff} від температури реакції озонування толуолу.

| T, K | $K_{\text{эф}}$ | K_{of} | K_{off} | $E_{\text{кД/моль}}$ | $A, \text{л/моль}\cdot\text{с}$ |
|------|-----------------|----------|-----------|------------------------|---|
| 294 | 0,8 | 0,8 | 0,0 | $E_{\text{эф}} = 40,0$ | $A_{\text{эф}} =$ $(0,08 \pm 0,07) \cdot 10^7$ |
| 313 | 2,0 | 1,8 | 3,5 | $E_f = 36,0$ | $A_f = (0,02 \pm 0,05) \cdot 10^7$ |
| 323 | 3,0 | 2,6 | 10,2 | $E_{ff} = 66,0$ | $A_{ff} = (0,40 \pm 0,01) \cdot 10^{12}$ |
| 333 | 4,6 | 3,9 | 17,1 | | |
| 343 | 6,5 | 5,2 | 33,3 | | |

У зв'язку з тим, що концентрація субстрату в кінці досвіду була вичерпно мала, кількість витраченого озону $\Delta[\text{O}_3]$ відносили не до $\Delta[\text{ArH}]$, а до початкової його концентрації: $\Delta[\text{O}_3]/[\text{ArH}]$. З рис.3.5 видно, що з температури 294 К кількість поглиненого озону для одного моль толуолу залежить від

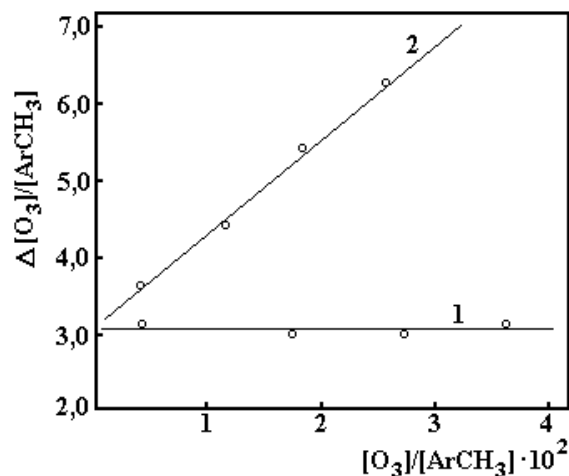


Рисунок 3.5. Залежність витрати озону на моль толуолу від концентрації озону та толуолу за температур: 1 – 294К; 2 - 313К.

Відношення $\Delta[\text{O}_3]/[\text{ArH}]$ і дорівнює $3,1 \pm 0,12$ молей на один моль толуолу. При температурі 313К за умов, коли ефективна константа швидкості реакції починає залежати від співвідношення $\sqrt{[\text{O}_3]/[\text{ArH}]}$, відношення $\Delta[\text{O}_3]/[\text{ArH}]$ зростає зі збільшенням $[\text{O}_3]/[\text{ArH}]$. Так, якщо при $[\text{O}_3]/[\text{ArH}] = 0,2 \cdot 10^{-2}$ на один

моль толуолу витрачається $3,1 \pm 0,12$ молей озону, то при збільшенні $[O_3]/[ArH]$ у дванадцять разів витрата озону на моль толуолу зростає до $6,5 \pm 0,15$ молей.

Ланцюгове витрачання озону можливе не тільки за підвищених температур, але і в присутності добавок води.

Як впливає з вищевказаного та рис.3.6, при температурі 294 К реакція толуолу з озоном в оцтовій кислоті бімолекулярна, озон витрачається неланцюговим шляхом (рис.3.6, кр.1). У присутності води стає помітним ланцюговий шлях витрачання озону і вже в 50% оцтовій кислоті озон витрачається лише за ланцюговим механізмом (рис.3.6, кр.2).

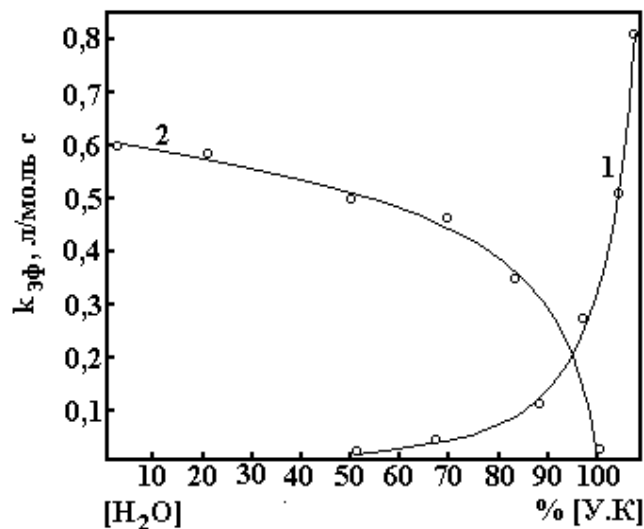


Рисунок 3.6. Залежність 1-К' і 2-К'' від концентрації оцтової кислоти при окисненні толуолу озонотолуольною сумішшю.

$V_{ж} = 0,03$ л; $V_{г} = 30$ л/год; $T = 294$ К.

3.3 Механізм реакції озону з толуолом

Вираз для швидкості витрачання озону (3.5) свідчить про два шляхи витрачання озону:

$$\text{неланцюгового } r_{O_3} = K_1 [ArH] [O_3] \quad (3.8)$$

$$\text{і ланцюгового } r_{O_3} = K_2 [ArH]^{1/2} [O_3]^{3/2} \quad (3.9)$$

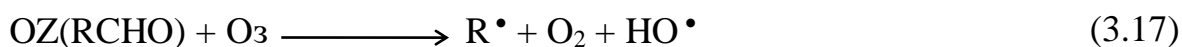
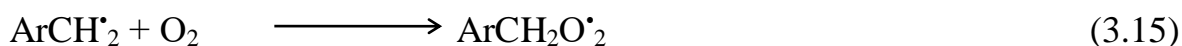
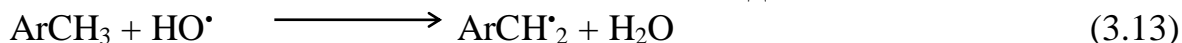
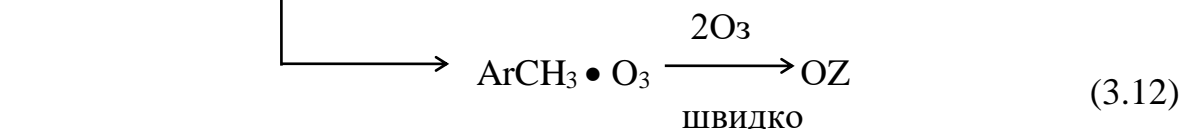
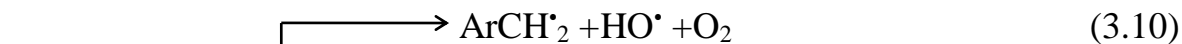
При високих концентраціях толуолу і низької концентрації озону K_{ef} при температурах до 313К залишається незмінною (табл.3.6), тобто у цих умовах $K_{ef} \approx K_t$. Неланцюгове витрачання озону, мабуть, пов'язане з його участю в первинних реакціях з толуолом, в результаті яких утворюються вільні радикали (3.1), ароматичний спирт (3.2) та озонід (3.3).

Ланцюгове витрачання озону протікає відповідно до виразу (3.9). В умовах ланцюгового витрачання озону толуол окиснюється неланцюговим шляхом, про що свідчать ряд факторів: вид експериментального виразу для швидкості окиснення толуолу $r_{ArH} = K_{ArH}[ArH] \cdot [O_3]$ (табл.3.8) і поява в системі з перших хвилин реакції ароматичного спирту. Неланцюгове окиснення підтверджується також озонуванням у присутності амілового спирту, добавки якого впливають на швидкість витрачання субстрату.

Таблиця 3.8 - Залежність швидкості окиснення толуолу від концентрації реагентів та температури.

| Т,К | [ArH] моль/л | [O ₃]·10 ⁴ моль/л | K _{ArH} , л/моль·с | r·10 ⁵ , моль/л |
|-----|-----------------|---|--------------------------------|----------------------------|
| 303 | 0,196 | 4,10 | 0,52 | 4,22 |
| | 0,134 | 5,12 | 0,51 | 3,51 |
| | 0,081 | 2,83 | 0,59 | 1,34 |
| 323 | 0,047 | 3,92 | 0,55 | 1,01 |
| | 0,027 | 3,74 | 0,57 | 0,53 |
| | 0,027 | 2,30 | 1,81 | 1,12 |
| | 0,047 | 2,00 | 1,90 | 1,79 |
| | 0,084 | 2,30 | 1,86 | 3,62 |
| | 0,134 | 3,32 | 1,79 | 9,35 |

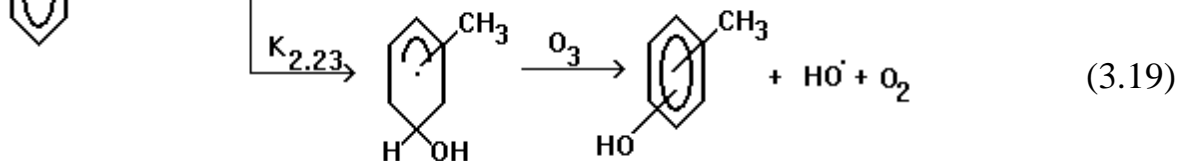
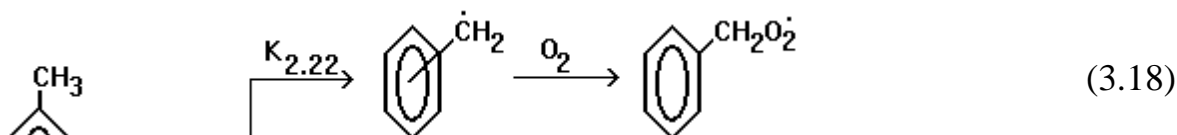
Розглянемо наступний механізм радикально-ланцюгового витрачання озону:



де $\text{R}^\bullet = \text{RCO}$.

Утворюються в системі реакції (3.10) гідроксильні радикали, на нашу думку, не можуть залучати озон в ланцюгове витрачання, оскільки відношення констант швидкостей $K_{(\text{HO}^\bullet + \text{ArH})} / K_{(\text{HO}^\bullet + \text{O}_3)} \approx 1$ [2]. У зв'язку з тим, що в умовах дослідів концентрація толуолу перевищує концентрацію озону на два порядки (табл.3.6), можна зробити висновок про те, що радикали HO^\bullet переважно реагують із толуолом.

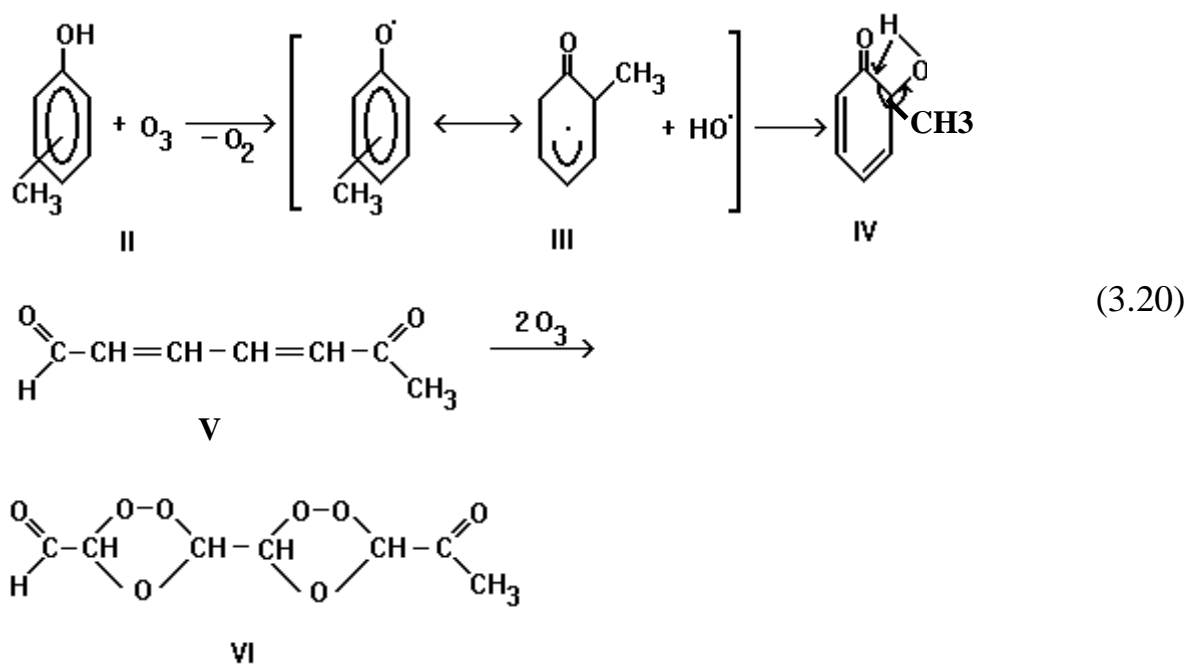
Дія гідроксильних радикалів на ароматичні сполуки досліджується досить докладно [76]. Гідроксильний радикал у реакціях з алкілбензолами реагує у двох напрямках: з утворенням бензильного радикала (3.18) та гідроксильних похідних (3.19):



I

II

Однак, загальноприйнято, що основним маршрутом витрати гідроксильних радикалів є схема (3.19) з утворенням гідроксициклогексادیєнільного радикалу (I) ($K_{3.19} / K_{3.18} \geq 10^1 \div 10^2$ [85]). Відповідно до сучасних уявлень радикал (I) переважно реагує з молекулою озону [76] з утворенням фенолів (II). У розчинах фенол легко реагує з озоном з утворенням фенокиських радикалів, що викликають ланцюгове витрачання озону [2]:



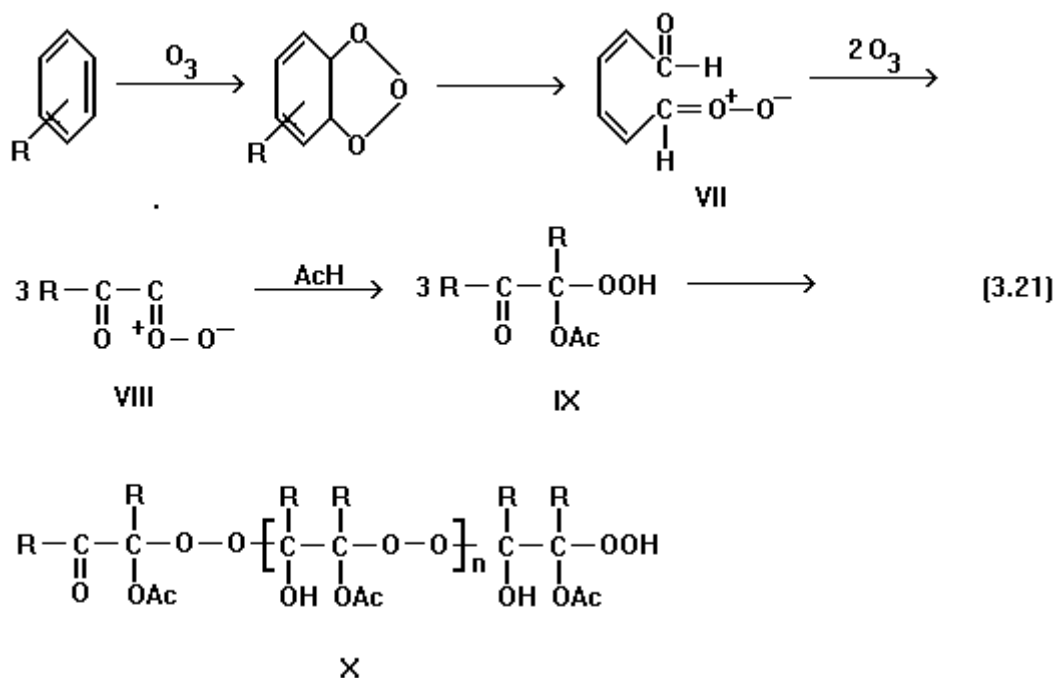
Озоніди (VI) були ідентифіковані за ІЧ-спектрами (характерні смуги при 1040, 1100 та 1160 см^{-1}) [118, 119].

Таким чином, ланцюгове витрачання озону в реакціях (3.18)—(3.20) цілком можливо. Однак, цей шлях ланцюгового витрачання озону, мабуть, є другорядним: по-перше частка озону, що витрачається по реакції (3.10) з утворенням $\text{HO}\cdot$ -радикала не перевищує 16,0% від загальної його кількості, яка взяла участь в реакції, і по-друге, реакції за участю $\text{HO}\cdot$ -радикалу йдуть з високими швидкостями ($K_{(\text{ArCH}_3 + \text{HO}\cdot)} \approx 10^9$ л/моль \cdot с [116]) вже за кімнатних температурах, а ланцюгове витрачання озону за умов дослідів спостерігається лише за температурах вище 313 К.

Розглядаючи інші можливі шляхи ланцюгового витрати озону необхідно зазначити, що при високому вмісті молекулярного кисню в розчині ($[O_2] \gg [O_3]$), як це має місце у наших дослідах, що утворюються в системі радикали $ArCH_2^{\bullet}$ з озоном не реагують, і цей шлях ланцюгового витрачання озону є також малоімовірним.

Зупинимося докладніше реакції приєднання озону по подвійним зв'язкам ароматичного кільця (реакція 3.12).

Відповідно до експериментальних даних при температурі 294К на моль толуолу витрачається близько трьох моль озону. Згідно з Бейлі [4] та Розумовським [2], при такій витраті озону озоноліз толуолу може протікати відповідно до схеми 3.21:



Після приєднання трьох молекул озону утворюється нестійка бімолекулярна сполука (VIII), що перетворюється в присутності оцтової кислоти на ацилоксиалкілгідроперексид (IX), і далі в олігомер типу (X). Про наявність олігомеру типу (X) свідчать такі спостереження. Відзначено, що реакція озонідів з йодистим воднем протікає у дві стадії: протягом першої, швидкої, виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентній одній пероксидній групі, і протягом другої, повільної – ще двом (рис.3.7). Відповідно до літературних даних легше вступають у реакцію з йодистим

калієм кінцеві гідропероксидні угруповання [115]. Відновлення пероксидних груп, що за своєю природою відповідають діалкілпероксидам (сх.3.21) (рис.3.7), відбувається значно важче.

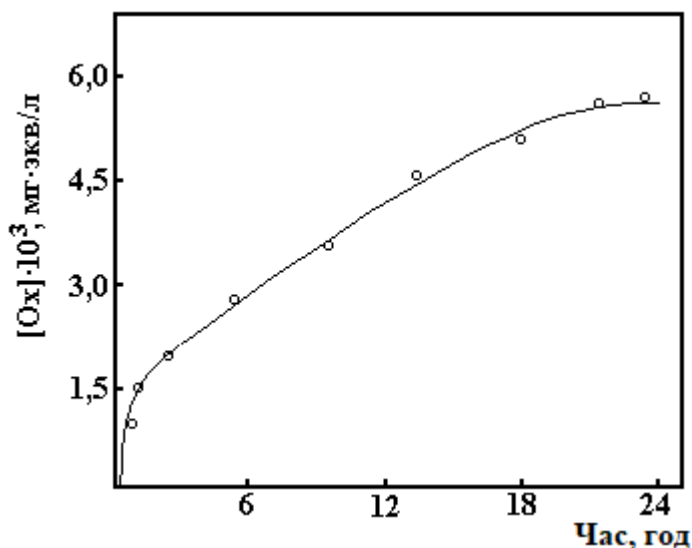


Рисунок 3.7. Вплив тривалості витримки суміші розчинів аналізованих пероксидів толуолу з йодистим калієм на результати аналізу.

Отримані пероксиди за кімнатної температури досить стійкі. Однак з підвищенням температури вони розкладаються з утворенням аліфатичних альдегідів, спиртів, кислот [115]. На малюнку 3.8 наведено кінетичні криві термічного розпаду перекосидів, одержаних при озонуванні толуолу. Видно, що розпад пероксидів стає помітним при температурі 313 К і значною мірою залежить від температури. Характерним є те що, що температура, коли він починається термічне розкладання пероксидів збігається з температурою початку ланцюгового витрати озону (табл.3.6).

Сукупність наведених даних може свідчити про те, що ланцюгове витрачання озону пов'язане з його участю в реакціях з низькомолекулярними сполуками кисню - продуктами термічного розкладання олігомерних пероксидів, наприклад, з аліфатичними альдегідами. Подібне тлумачення отриманих результатів дозволило провести наближений опис кінетики ланцюгового витрати озону відповідно до модельної схеми реакції (3.10–3.17). Кількісний опис кінетики процесу утруднений через відсутність

даних про структуру пероксидів, кінетику їх подальшого перетворення, швидкості перебігу елементарних реакцій.

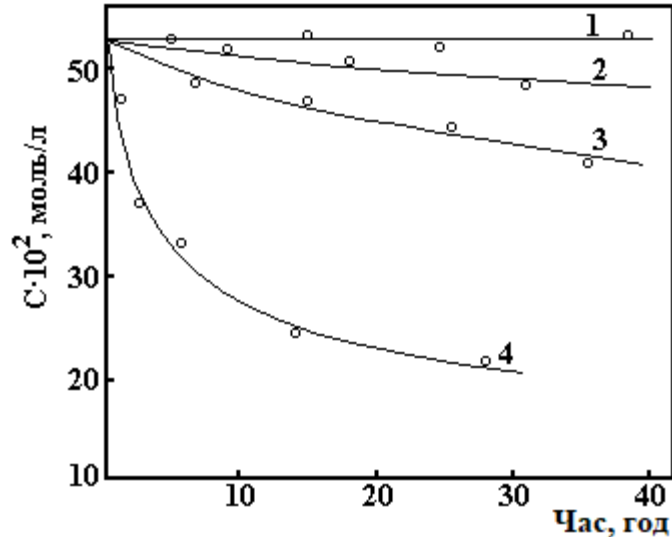


Рисунок 3.8. Кінетичні криві термічного розпаду пероксидів толуолу за температур: 1 – 294; 2 – 308; 3 – 323; 4 - 343К.

Вважаючи, що ініціювання ланцюгового процесу витрачання озону здійснюється за реакцією з аліфатичними альдегідами зі швидкістю $r_i \sim [\text{RH}][\text{O}_3]$, отримуємо $r''_{\text{O}_3} = K''[\text{RH}]^{1/2}[\text{O}_3]^{3/2}$ (відповідно до рівнянь (3.9) та $r_{\text{O}_3} r_i \sim [\text{O}_3] \sqrt{r_i}$). Такий вид залежності швидкості ланцюгової реакції від r_i та $[\text{O}_3]$ вказує на квадратичний обрив ланцюгів та участь озону в лімітуючій стадії продовження ланцюгів.

Дотримуючись запропонованої схеми, ланцюгове витрачання озону можна як чергування реакцій (3.26) і (3.27), які є реакціями продовження ланцюгів. Квадратичний обрив ланцюгів здійснюється за реакцією (3.28):





Якісна реєстрація CO_2 у газах, що відходять, підтверджує протікання реакцій (3.24). Відповідно до наведеної схеми в стаціонарному режимі окислення за умови, що лімітує є реакція (3.26) [44].

$$r_{\text{O}_3} = K_{3.12}[\text{O}_3][\text{ArH}] + (K_{3.26} / \sqrt{2K_{3.28}}) \sqrt{K_{3.22}[\text{O}_3]^3[\text{ArH}]^{1/2}} \quad (3.29)$$

Вираз (3.29) формою збігається з експериментально знайденим виразом (3.5) з тією різницею, що у першій частині виразу (3.29) відсутні складові неланцюгової витрати озону. Беручи до уваги неланцюгове витрачання озону, вираз (3.29) можна перетворити на вигляд:

$$r_{\text{O}_3} = (K_{3.10} + K_{3.11} + K_{3.12})[\text{O}_3][\text{ArH}] + (K_{3.26} / \sqrt{2K_{3.28}}) \sqrt{K_{3.22}[\text{O}_3]^3[\text{ArH}]^{1/2}} \quad (3.30)$$

де

$$K_{3.10} + K_{3.11} + K_{3.12} = K' \quad (3.31)$$

$$K'' = (K_{3.26} / \sqrt{2K_{3.28}}) \sqrt{K_{3.22}} \quad (3.32)$$

Для оцінки величини константи швидкості продовження ланцюгів $K_{3.26}$ ($\text{R}_1 \text{O}_2^\bullet + \text{O}_3$), можна прийняти величину $K_{3.28} \approx 1 \cdot 10^8$ л/моль·с [120]. Тоді для толуолу за значенням $K' = 5,2$ л/моль·с і $K'' = 33,3$ л/моль·с (при 343К та $\sqrt{[\text{O}_3]/[\text{ArH}]} = 2,84 \cdot 10^2$ (табл.3.6)) $K_{3.22} = K' \cdot 0,83 = 5,2 \cdot 0,83 = 4,28$ л/моль·с, а $K_{3.26} = 2,29 \cdot 10^5$ л/моль·с. Оціночні значення $K_{3.10}$, $K_{3.11}$ та $K_{3.12}$, знайдені за селективністю реакції озону по ароматичному кільцю та бічному ланцюгу, при співвідношенні в продуктах реакції

$[\text{ArCH}_2\text{OH}] / [\text{ArCHO}] = 1 : 2,5$, відповідно дорівнюють $K_{3,10} = 0,09$; $K_{3,11} = 0,04$ та $K_{3,12} = 0,67$ л/моль.

3.4 Висновки до розділу

1. Вивчено кінетику і механізм окиснення толуолу озоном в розчині оцтової кислоти. Показано, що озон переважно реагує за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних продуктів пероксидного характеру. Селективність окиснення за метильною групою не перевищує 16%.

2. Встановлено, що толуол при температурі до 368К молекулярним киснем окислюється вкрай повільно, а реакціях з озоном виявляє високу активність. При температурах до 313 К реакція підпорядковується бимолекулярному закону й у всіх випадках має перший порядок за кожним із реагуючих речовин. Стехіометричний коефіцієнт по озону не залежить від концентрації речовин, що реагують, і дорівнює 3,11.

3. Таким чином, рідкофазне озонування толуолу в оцтовій кислоті є складним радикально-ланцюговим процесом, в якому толуол окиснюється неланцюговим шляхом, а озон витрачається по двох маршрутах; при температурах до 313 До переважним є неланцюгове витрачання озону, а при вищих температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону. Відповідно до цих маршрутів озон витрачається у первинній реакції з алкілбензолами, а й у стадіях продовження ланцюгів із продуктами термічного розкладання олігомерних озонідів.

4. Ланцюгове витрачання озону пов'язане з його участю в реакціях з низькомолекулярними сполуками кисню - продуктами термічного розкладання олігомерних пероксидів, наприклад, з аліфатичними альдегідами. Подібне тлумачення отриманих результатів дозволило провести наближений опис кінетики ланцюгового витрати озону відповідно до модельної схеми реакції (3.10–3.17). Кількісний опис кінетики процесу утруднений через відсутність даних про структуру пероксидів, кінетику їх подальшого перетворення, швидкості перебігу елементарних реакцій.

РОЗДІЛ 4

РЕАКЦІЯ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТУ З ОЗОНОМ

Бензиловий спирт є відносно стійким проміжним продуктом реакції озону за метильною групою толуолу. Незважаючи на низьку концентрацію бензилового спирту в умовах окиснення толуолу (рис.2.1), він, безсумнівно, впливає на процес окиснення, що розвивається.

Відомості про реакцію озонування бензилового спирту у літературі відсутні. У зв'язку з цим доцільними були дослідження реакції озону з бензиловим спиртом у розчині оцтової кислоти.

4.1 Кінетика та продукти реакції

На відміну від толуолу, бензиловий спирт реагує з озоном переважно за бензильним положенням (рис.4.1). Основними продуктами окиснення спирту є бензальдегід (кр.4), бензойна кислота (кр.2) та озоніди (кр.3).

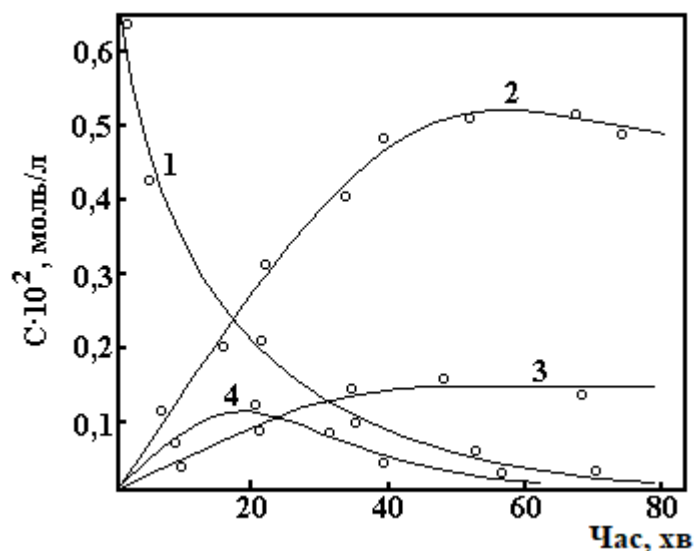


Рисунок 4.1 Кінетика окиснення бензилового спирту в оцтовій кислоті при 294 К. $[O_3] = 3,81 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $V_{ж} = 0,03$ л; швидкість газового потоку = $6,15 \cdot 10^{-3}$ л/с.

1 – бензиловий спирт; 2 – бензойна кислота; 3 – озоніди; 4 – бензальдегід.

У початковий час продукти накопичуються паралельними шляхами. Концентрація бензальдегіду проходить через максимум, а потім монотонно зменшується. Як кінцеві продукти, стійкі до дії озону, утворюються бензойна кислота з виходом 83,4% і озоніди. Озоніди за своїми властивостями відрізняються від озонідів, одержуваних при озоноліз толуолу. На відміну від останніх, усі три пероксидні угруповання в молекулі озоніду бензилового спирту реагують з йодистим калієм з однаковою швидкістю (табл.4.1). Цей факт враховувався при розрахунку концентрації озоніду в розчині, що окислюється.

Таблиця 4.1 - Зміна концентрації пероксидів під час озонування бензилового спирту. $V_{ж} = 0,03$ л; швидкість газового потоку = $6,16 \cdot 10^{-3}$ л/с; $[O_3] = 3,81 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ArCH_2OH] = 0,0645$ моль/л.

| Т, К | Час озонування, хв. | Знайдена концентрація пероксидів $\cdot 10^2$, моль/л | |
|------|------------------------|--|---|
| | | після години витримки аналізованого розчину | після 24 год. витримки аналізованого розчину |
| 294 | 10 | 0,47 | 0,46 |
| | 20 | 0,87 | 0,90 |
| | 30 | 1,00 | 1,10 |
| | 40 | 1,14 | 1,12 |
| | 50 | 1,14 | 1,13 |
| | 60 | 1,14 | 1,13 |
| | 70 | 1,14 | 1,14 |
| 343 | 10 | 0,43 | 0,45 |
| | 20 | 0,71 | 0,69 |
| | 30 | 0,92 | 0,92 |
| | 40 | 1,01 | 1,00 |
| | 50 | 1,04 | 1,06 |
| | 60 | 1,02 | 1,01 |

Швидкість витрати бензилового спирту, обчислена за кінетичними даними (рис.4.1), дорівнює $1,45 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, швидкість витрачання озону в тих же умовах - $1,28 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, тобто $r_{\text{O}_3} / r_{\text{ArCH}_2\text{OH}} = 0,88$.

Кінетика реакції озону з бензиловим спиртом при температурах до 313 К описується рівнянням другого порядку $r_{\text{O}_3} = K [\text{O}_3] [\text{ArCH}_2\text{OH}]$. Перший порядок по озону та бензиловому спирту впливає з лінійної залежності початкової швидкості окиснення бензилового спирту від концентрації речовин, що реагують (рис.4.2). Стехіометричний коефіцієнт по озону при 294К дорівнює $1,25 \pm 0,11$ і залишається постійним у широкому інтервалі концентрацій озона $(0,25 \div 3,9) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Ефективна константа швидкості витрати озону при 294К дорівнює $3,4 \pm 0,4$ л/моль·с.

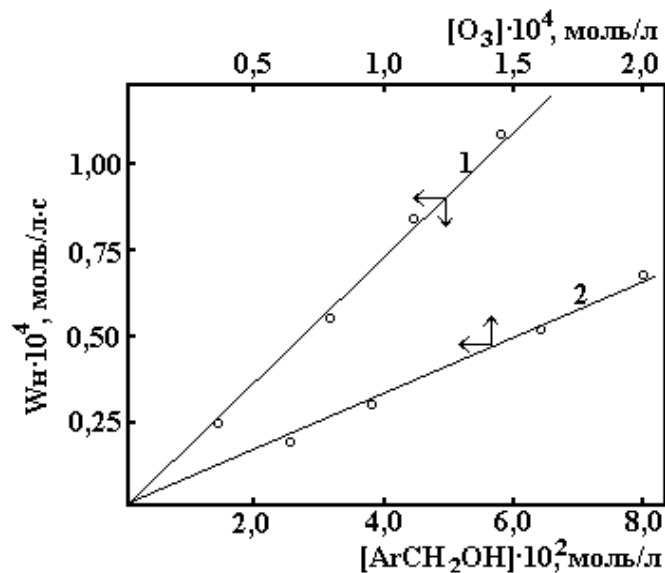
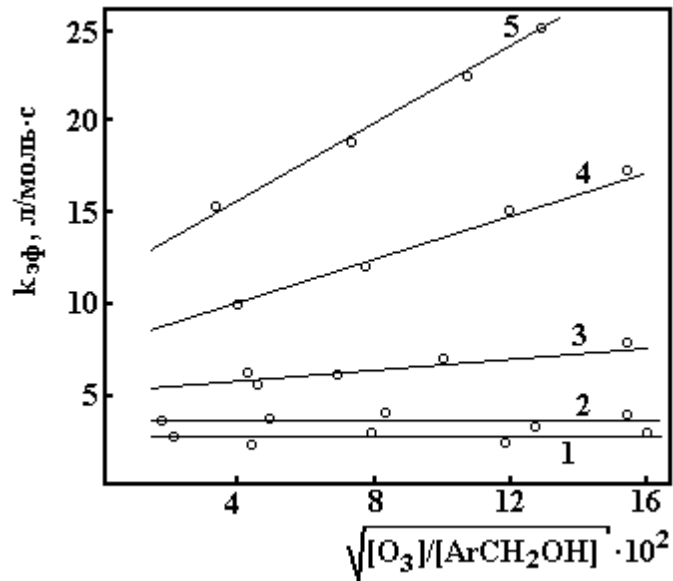


Рисунок. 4.2 Залежність початкової швидкості окиснення бензилового спирту озonom від концентрації речовин, що реагують. $T = 294$ К; $V_{\text{ж}} = 0,03$ л; швидкість газового потоку = $6,15 \cdot 10^{-3}$ л/с.

1 - при $[\text{O}_3] = 3,81 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 - при $[\text{ArCH}_2\text{OH}] = 6,45 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

При температурах вище 313 К ефективна константа швидкості витрати озону, як і у разі озонування толуолу, лінійно залежить від

співвідношення $\sqrt{[O_3]/[ArCH_2OH]}$ (рис.4.3), а стехіометричний коефіцієнт по



озону стає змінним (табл.4.2.).

Рисунок 4.3. Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону та бензилового спирту при: 1 – 294; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 333; 5 - 353 К.

Таблиця 4.2 - Залежність стехіометричного коефіцієнта озону від співвідношення $[O_3] / [ArCH_2OH]$ у реакції озону з бензиловим спиртом.

$V_{ж} = 0,03$ л; швидкість газового потоку = $6,15 \cdot 10^{-3}$ л/с; $[O_3] = 8,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

| T, K | $[O_3]/[ArCH_2OH] \cdot 10^2$ | $\Delta[O_3] / [ArCH_2OH]$ |
|------|-------------------------------|----------------------------|
| 294 | 0,48 | 1,25 |
| | 1,80 | 1,28 |
| | 2,83 | 1,26 |
| 363 | 0,48 | 1,35 |
| | 1,80 | 1,67 |
| | 2,73 | 1,97 |

Аналіз кінетичних даних, наведених на рис.4.3, показує, що в загальному випадку при постійній температурі характер залежності ефективної константи швидкості витрати озону від концентрації речовин, що реагують, має вигляд:

$$K = K' + K'' \sqrt{[O_3] / [ArCH_2OH]} \quad (4.1)$$

а експериментальний вираз для швидкості витрачання озону в реакції з бензиловим спиртом аналогічно до виразу (3.6)

$$r_{oz} = K' [ArCH_2OH] [O_3] + K'' [O_3]^{3/2} [ArCH_2OH]^{1/2} \quad (4.2)$$

Емпіричні параметри і K'' залежить від температури (табл.4.3).

Таблиця 4.3 - Кінетичні параметри витрачання озону у реакції з бензиловим спиртом $V_{ж} = 0,03$ л; $[O_3] / [ArCH_2OH] = 4 \cdot 10^{-2} \div 18 \cdot 10^{-2}$; швидкість газового потоку $= 6,15 \cdot 10^{-3}$ л/с.

| Т, К | К, л/моль·с | К', л/моль·з | К'', л/моль·с |
|------|-------------|--------------|---------------|
| 303 | 4,5 | 4,5 | 0,0 |
| 313 | 6,3 | 5,5 | 11,4 |
| 323 | 8,5 | 6,8 | 22,4 |
| 333 | 11,7 | 8,2 | 50,1 |
| 343 | 15,2 | 10,0 | 70,8 |
| 353 | 18,2 | 11,9 | 98,6 |

З даних таблиці 4.3 знайдено:

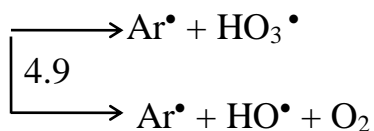
$$K' = 4,9 \cdot 10^6 \exp(-36200/RT) \text{ л/моль·с};$$

$$K'' = 3,3 \cdot 10^9 \exp(-50300/RT) \text{ л/моль·с}.$$

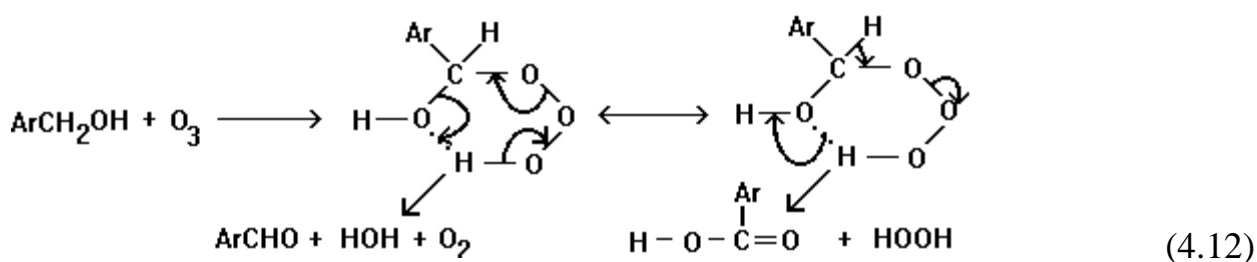
Перша складова рівняння (4.2) характеризує нечіпне витрачання озону зі швидкістю

$$r_{oz}' = K' [O_3] [ArCH_2OH] \quad (4.3),$$

а друга - ланцюговий шлях витрачання зі швидкістю

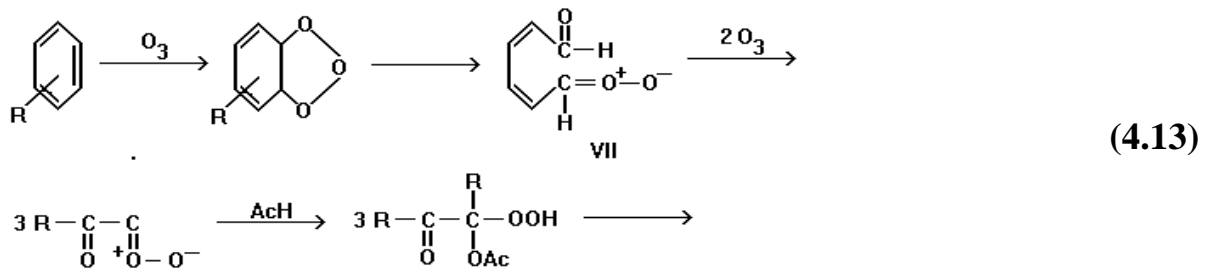


Найбільш вірогідним шляхом утворення гідротриоксиду (р.4.6) є гібридне перенесення від субстрату до озону (II) з наступним перегрупуванням іонної пари [121]. Мюррей із співробітниками [125 – 127] за допомогою низькотемпературного ЯМР довів наявність гідротриоксидів при озонуванні спиртів та етерів, пояснюючи їх досить високу стійкість за рахунок утворення шестичленного ненапруженого циклу, стабілізованого водневим зв'язком за участю неподіленої пари кисню гідроксилу. При розкладанні гідротриоксиди трансформуються на різні молекулярні продукти:



На користь запропонованої схеми (4.12) переконливим аргументом є паралельне накопичення у початковий період окиснення бензальдегіду та бензойної кислоти.

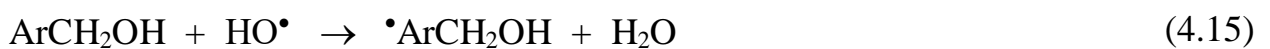
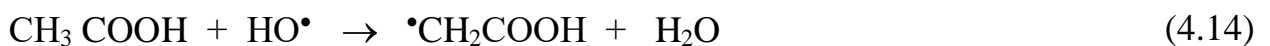
Неланцюгове витрачання озону за реакцією (4.11) відбувається відповідно до схеми (3.21), з тією різницею, що після приєднання до молекули спирту озону утворюються мономерні озоніди, розчинні не тільки в оцтовій кислоті, а й у чотирьохлористому вуглеці та дихлоретані:



де $\text{R} = -\text{H}; -\text{CH}_2\text{OH}; \text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}^-$.

На ланцюговий шлях витрачання озону вказує вид експериментально знайденого виразу для швидкості (4.1), залежність стехіометричного коефіцієнта по озону від співвідношення $[\text{O}_3] / [\text{ArCH}_2\text{OH}]$ (табл.4.2) і зниження швидкості поглинання озону в присутності амілового спирту (без добавок амі) = 10,8 л/моль·с, з добавкою спирту $K_{\text{эф}} = 9,01$ л/моль·с; $T = 343\text{K}$).

Оскільки швидкість ланцюгового витрати озону $r_{\text{оз}}'' = K''[\text{O}_3]^{3/2} [\text{ArCH}_2\text{OH}]^{1/2}$, а швидкість ініціювання $r_i = 2 K_{4.9} [\text{O}_3] [\text{ArCH}_2\text{OH}]$, то $r_{\text{оз}}'' \sim [\text{O}_3] \sqrt{r_i}$. Отже, ланцюговий процес характеризується участю озону в лімітуючій стадії продовження ланцюгів та квадратичному обриві ланцюга. Для з'ясування механізму ланцюгового витрати озону проаналізовано радикальні реакції, які можливі в умовах експерименту. Ті, що утворюються в системі HO^\bullet -радикали (р.4.9) можуть реагувати з оцтовою кислотою, бензиловим спиртом та озоном.



За даними [2] $K_{4.16} (\text{HO}^\bullet + \text{O}_3) = 3,0 \cdot 10^9$ л/моль·с. Відповідно до [85] $K_{4.15} (\text{HO}^\bullet + \text{ArCH}_2\text{OH}) = 8,4 \cdot 10^9$ л/моль·с і відповідно до [128] $K_{4.14} (\text{HO}^\bullet + \text{AcH}) =$

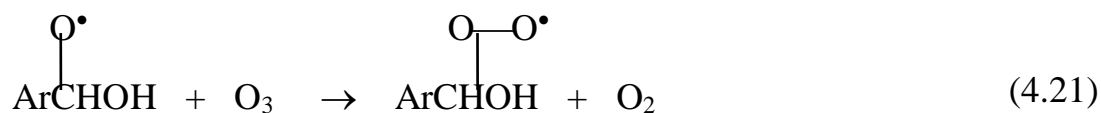
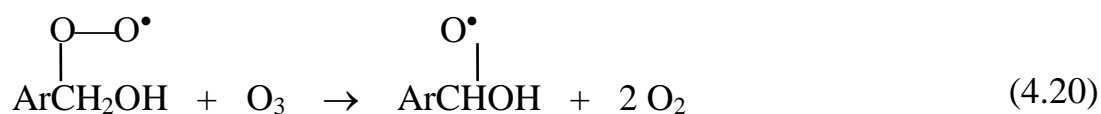
$0,14 \cdot 10^8$ л/моль·с. При $[\text{ArCH}_2\text{OH}] / [\text{O}_3] > 10^2$ та $[\text{AcH}] / [\text{ArCH}_2\text{OH}] > 10^2$ можна вважати, що радикали HO^\bullet , в основному, реагують з бензиловим спиртом і потім з оцтовою кислотою ($r_{4.16} : r_{4.15} : r_{4.14} = 1 : 420 : 175$). Звідси випливає, що ланцюгове витрачання озону за реакціями (4.16) та (4.17) в умовах експерименту помітної ролі не відіграє. Не реагує озон і з органічними радикалами $\text{ArC}^\bullet\text{HOH}$ та $^\bullet\text{AcH}$, оскільки $[\text{O}_3] \ll [\text{O}_2]$. Основною реакцією $\text{ArC}^\bullet\text{HOH}$ у цих умовах є реакція:



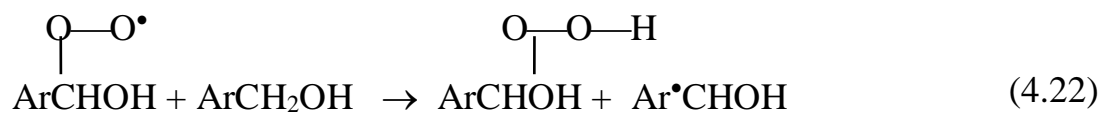
Пероксидні радикали, що утворюються, далі або перетворюються по реакції (4.19)



або реагують з озоном, залучаючи їх у ланцюгове витрачання

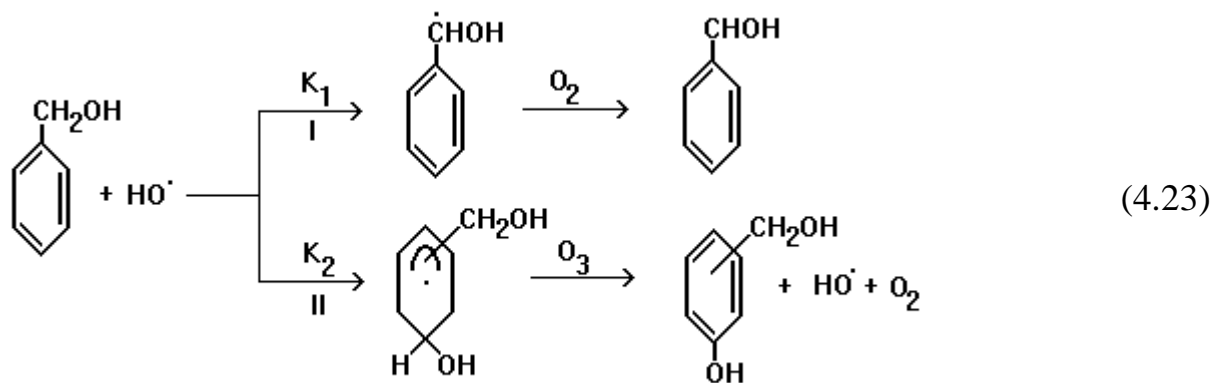


Реакція продовження ланцюга



помітної ролі не грає, оскільки пероксидні радикали малоактивні.

Іншим каналом ланцюгової витрати озону поряд з реакціями (4.20) та (4.21) можуть бути реакції, що протікають за схемою (4.23).



За схемою (4.23) основним маршрутом витрати гідроксильного радикала є напрямок II [85], відповідно до якого на один моль бензилового спирту витрачається чотири моля озону.

Тим не менш, цей шлях також не відіграє істотної ролі, оскільки відповідно до схеми озон повинен витрачатися по ланцюговому механізму при температурах нижче 313К [2, 85], що на практиці не спостерігається.

Зі сказаного випливає, що при окисненні бензилового спирту озоном ланцюгове витрачання озону представляється як чергування реакцій (4.20) і (4.21), що є реакціями продовження ланцюга. Обрив ланцюгів відбувається за реакцією (4.19).

У стаціонарному режимі з урахуванням того, що лімітує стадія є реакція (4.20), сумарна швидкість витрачання озону визначається виразом:

$$r_{O_3} = K' [O_3] [ArCH_2OH] + (\sqrt{K_0''} / \sqrt{K_{4.19}}) \cdot K_{4.20} [O_3]^{3/2} [ArCH_2OH]^{1/2} \quad (4.24)$$

$$\text{де } K_0' = K_{4.5} + K_{4.6} + K_{4.7}; \quad (4.25)$$

$$K'' = (\sqrt{K_0''} / \sqrt{K_{4.19}}) \cdot K_{4.20}, \text{ где } K_0'' = K_{4.8} + K_{4.9} \quad (4.26)$$

Для оцінки значення $K_{4.20}$ при температурі 313К приймемо $K_0'' = 0,5 \cdot K' = 2,75$ л/моль·с (табл.4.3). Тоді за $K_{4.19} = 2 \cdot 10^7$ л/моль·с [129] і $K'' = 11,4$ л/моль·с (табл.4.3) $K_{4.20} = 4,3 \cdot 10^4$ л/моль·с.

Розглянутий нами механізм витрати озону передбачає окиснення бензилового спирту неланцюговим шляхом. Це підтверджується кінетичними

дослідженнями, відповідно до яких при температурі 293-353 К бензиловий спирт витрачається за рівнянням другого порядку $r_{\text{ArCH}_2\text{OH}} = K_{\text{ArCH}_2\text{OH}} [\text{ArCH}_2\text{OH}] [\text{O}_3]$ (табл.4.4), а також результатами дослідів з добавками амілового спирту.

Таблиця 4.4 - Залежність швидкості окиснення бензилового спирту від складу реакційної суміші $V_{\text{ж}} = 0,03$ л; швидкість газового потоку = $5,6 \cdot 10^{-3}$ л/с.

| Т, К | $[\text{ArCH}_2\text{OH}] \cdot 10^2$ моль/л | $[\text{O}_3]_0 \cdot 10^4$ моль/л | $K_{\text{ArCH}_2\text{OH}}$, л/моль·с | $r \cdot 10^4$, моль/л·с |
|------|---|------------------------------------|--|---------------------------|
| 303 | 6,6 | 6,24 | 4,4 | 1,84 |
| | 5,2 | 6,24 | 4,5 | 1,47 |
| | 3,6 | 8,24 | 4,6 | 1,38 |
| | 7,6 | 8,24 | 4,7 | 2,95 |
| | 6,4 | 2,08 | 4,7 | 0,63 |
| 353 | 6,6 | 3,12 | 11,4 | 2,34 |
| | 5,2 | 2,03 | 10,8 | 1,14 |
| | 3,6 | 1,24 | 11,0 | 0,49 |
| | 3,0 | 2,95 | 10,6 | 0,94 |
| | 3,6 | 6,24 | 10,8 | 2,45 |

4.3 Висновки до розділу

1. Озон реагує з бензиловим спиртом переважно за α -СН-зв'язками групи $-\text{CH}_2\text{OH}$.

2. При температурах до 313 К спирт і озон витрачаються за неланцюговим механізмом. Ланцюгове витрачання спостерігається при вищих температурах. Причиною ланцюгового витрати озону, вірогідно, є чергування реакцій продовження ланцюга.

3. Кінцевими продуктами окиснення бензилового спирту є бензойна кислота та озоніди.

РОЗДІЛ 5

РЕАКЦІЇ БЕНЗАЛЬДЕГІДУ З ОЗОНОМ

При озонуванні толуолу поряд із бензиловим спиртом утворюється бензальдегід. У процесі озонування альдегід піддається різним перетворенням і відіграє важливу роль на глибоких стадіях окиснення толуолу, істотно впливаючи на склад і вихід кінцевих продуктів.

5.1 Кінетика та продукти реакції

На відміну від реакції озону з бензальдегідом у розчині чотирихлористого вуглецю [128], окиснення бензальдегіду озonom в розчині оцтової кислоти супроводжується частковим руйнуванням бензольного кільця. При цьому утворюється бензойна кислота (42%), озоніди (48%) та діоксид вуглецю (рис.5.1). Кінетику утворення та витрачання надбензойної кислоти вивчити не вдалося, оскільки досі не розроблені методи визначення надкислот у присутності озонідів. Однак, за аналогією окиснення бензальдегіду молекулярним киснем і озonom в чотирихлористому вуглеці [128], ми допускаємо утворення надбензойної кислоти як проміжний продукт окиснення. У роботі [128] показано, що в присутності озону швидкість утворення надбензойної кислоти підвищується вдесятеро, що відповідає збільшенню швидкості ініціювання на два порядки.

В умовах дослідів при температурі 303 К початкова швидкість витрачання бензальдегіду $r_{\text{БА}} = 2,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, швидкість утворення бензойної кислоти $r_{\text{БК}} = 0,81 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с та сумарна швидкість утворення надбензойної кислоти та озонідів $r_{\text{oz}} = 1,37 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. Стехіометричний коефіцієнт g_j озону мало залежить від температури та в діапазоні 293-333 К дорівнює $0,77 \pm 0,11$. Швидкість витрачання бензальдегіду підпорядковується бімолекулярному закону (рис.5.2): $r_{\text{БА}} = K_{\text{БА}} [\text{ArCHO}] [\text{O}_3]$, а ефективна константа швидкості при 303 К дорівнює $2,3 \pm 0,5$ л/моль·с. Енергія активації

окислення, знайдена за кінетичним кривим витрати бензальдегіду, $E = 38,3$ кДж/моль.

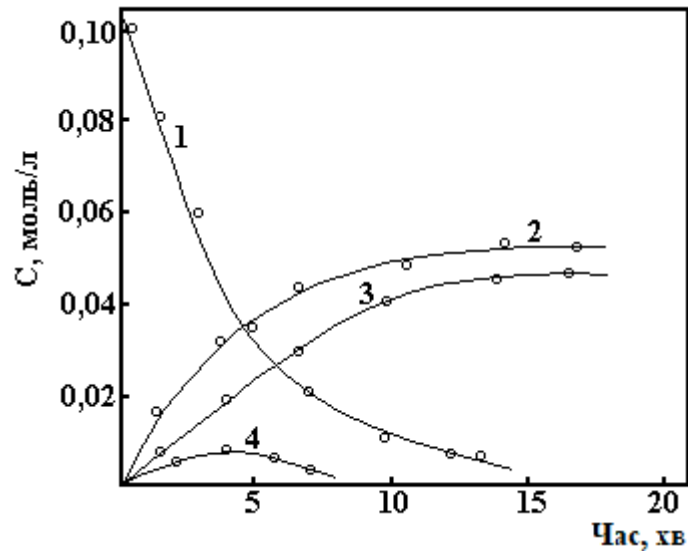


Рисунок 5.1 Кінетика окиснення бензальдегіду озонкисневою сумішшю в оцтовій кислоті при 303 К. $[O_3] = 8,29 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ArCHO] = 0,097$ моль/л; $V_{ж} = 0,03$ л; $V_{газу} = 5,55 \cdot 10^{-3}$ л/с.

1 – бензальдегід; 2 – пероксиди; 3 – бензойна кислота; 4 – CO_2 .

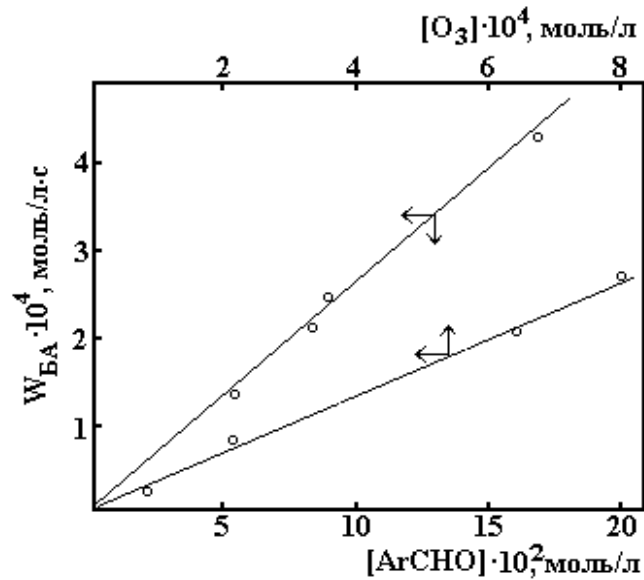


Рисунок.5.2 Залежність γ_{BA} від $[ArCHO]$ і $[O_3]$ при окисуенні озонкисневою сумішшю.

$T = 294K$; $[O_3] = 8,29 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ArCHO] = 0,097$ моль/л; $V_{ж} = 0,03$ л; $V_{газу} = 5,55 \cdot 10^{-3}$ л/с.

Ефективні константи швидкості утворення продуктів реакції, обчислені із співвідношення концентрацій продукту та витраченого бензальдегіду в початковий момент окиснення при 303 К становить: $K_{BK} = 0,89 \pm 0,11$ л/моль·с; $K_{Oz} = 1,53 \pm 0,11$ л/моль·с.

Константа швидкості витрати озону виявляє залежність від концентрації речовин, що реагують, у широкому інтервалі температур (табл.5.1). Залежність константи швидкості від концентрації бензальдегіду та озону, очевидно, як і у разі окиснення толуолу, є наслідком існування двох шляхів витрачання озону: ланцюгового та неланцюгового. Про це свідчить і лінійна залежність ефективної константи швидкості витрати озону від концентрації речовин, що реагують (рис.5.3):

$$K = K' + K'' \sqrt{[O_3] / [ArCHO]} \quad (5.1)$$

Вираз для швидкості витрачання озону має відомий вигляд:

$$r_{Oz} = K'[ArCHO] [O_3] + K''[ArCHO]^{1/2} [O_3]^{3/2} \quad (5.2)$$

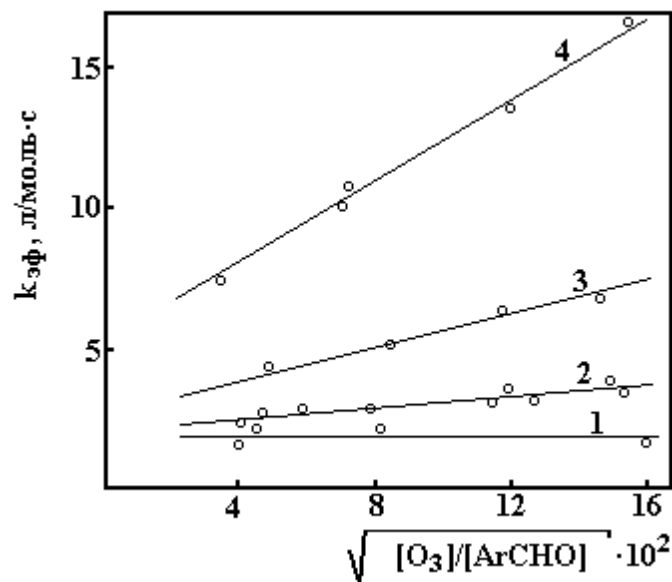


Рисунок 5.3. Залежність ефективної константи швидкості поглинання озону від концентрації озону та бензальдегіду при: 1 – 294; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 333К.

Таблиця 5.1 - Кінетичні параметри витрачання озону реакції з бензальдегідом $V_{ж} = 0,03$ л; $\sqrt{[O_3] / [ArCHO]} = (3 \div 18) \cdot 10^{-2}$; $V_{\Gamma} = 5,55 \cdot 10^{-3}$ л/с.

| Т, К | К _{еф} , л/моль·с | К' л/моль·с | К'' л/моль·с |
|------|----------------------------|-------------|--------------|
| 294 | 2,3 | 1,4 | 10,4 |
| 303 | 2,8 | 1,8 | 14,4 |
| 313 | 5,0 | 2,8 | 25,4 |
| 333 | 10,9 | 5,9 | 63,3 |

З даних таблиці 5.1

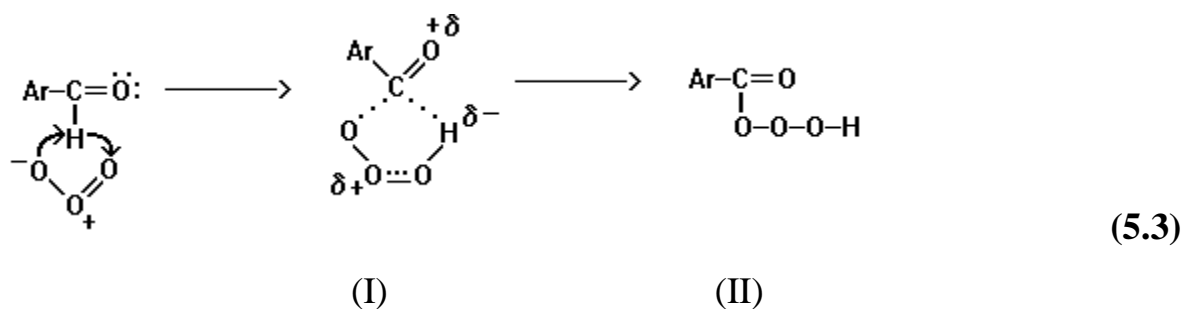
$K_{еф} = (5,32 \pm 0,31) \cdot 10^5 \exp(-30330/RT)$; $K' = (1,14 \pm 0,12) \cdot 10^6 \exp(-33600 / RT)$;

$K'' = (6,22 \pm 0,18) \cdot 10^7 \exp(-38300 / RT)$.

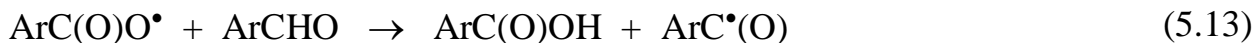
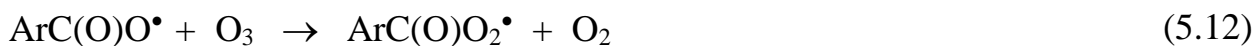
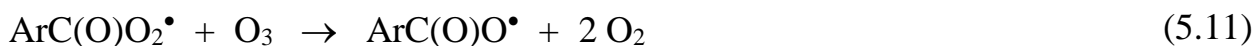
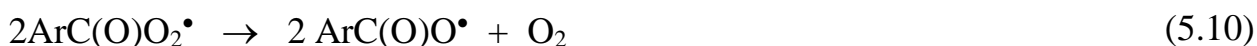
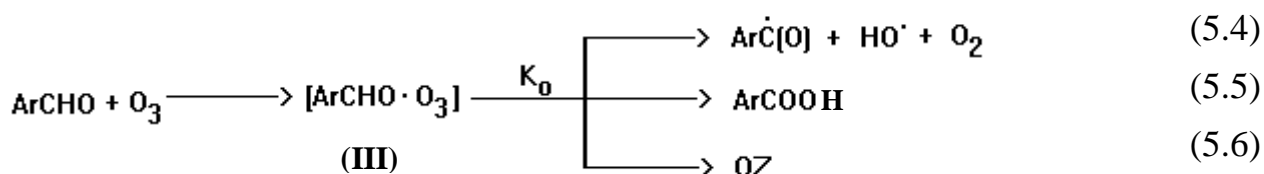
5.2 Механізм реакції озону з бензальдегідом

Наведені у таблиці 5.1 значення констант швидкостей є ефективними. Вони характеризують взаємодію озону по карбонільній групі та ароматичному кільцю. Розглянемо можливий механізм взаємодії озону з альдегідом по карбонільній групі (механізм взаємодії озону з ароматичним кільцем обговорювався раніше (див. сх. 1.1)).

Відповідно до сучасних уявлень [130-132] первісним актом взаємодії є 1,3-диполярне включення озону в альдегідний вуглець-водневий зв'язок з утворенням циклічного перехідного стану (I) з трансформуванням останнього в досить стійкий при низьких температурах (333÷353К) гідротриоксид (II):



В умовах дослідів утворення гідротріоксиду супроводжується його швидким розпадом з утворенням радикалів. У цьому створюються умови реалізації радикально—ланцюгового механізму окиснення:



Відповідно до запропонованої схеми нечіпне витрачання озону обумовлено первинним актом взаємодії озону з альдегідом. Розпад комплексу (III) призводить до утворення бензойної кислоти (5.5), озонідів (5.6), радикалів $\text{ArC}^\bullet(\text{O})$ та HO^\bullet (5.4). Продовження ланцюгів здійснюється за реакціями (5.7-5.13), ланцюги обриваються за реакцією (5.17). Реакції (5.14) та (5.15), по суті, не є реакціями обриву ланцюга, оскільки відповідно до

схеми (3.19) при взаємодії молекули озону з гідроксициклогексадієнільним радикалом регенерується гідроксильний радикал.

Як було показано вище (див.разд.4.2), ланцюгове витрачання озону не може бути пов'язане ні з реакцією озону з гідроксильним радикалом, ні з реакцією озону з арильним радикалом. Одним з можливих варіантів ланцюгового витрачання озону може бути участь його в реакціях (5.11) та (5.12), на що вказує і характер залежності r_{O_3} від концентрації речовин, що реагують (ур.5.18). У стаціонарному режимі окислення, за умови, що реакція (5.11) є лімітною, швидкість витрачання озону описується рівнянням (5.18):

$$r_{O_3} = (K_{5.4} + K_{5.5} + K_{5.6})[ArCHO][O_3] + (2K_{5.11}/\sqrt{2}K_{5.17}) \cdot \sqrt{2}K_{5.4}[ArCHO]^{1/2}[O_3]^{3/2} \quad (5.18)$$

Отримане рівняння (5.18) аналогічно експериментально знайденому (5.2),

$$\text{де: } K' = K_{5.4} + K_{5.5} + K_{5.6} \quad (5.19)$$

$$K'' = (2K_{5.11} / \sqrt{2} K_{5.17}) \cdot \sqrt{2} K_{5.4} \quad (5.20)$$

Значення сумарної константи швидкості витрати озону за реакціями (5.5) та (5.6) визначається при спільному розв'язанні рівнянь для швидкості утворення озонів

$$r_{O_3} = K_{5.6} [ArCHO] [O_3] \quad (5.21)$$

та швидкості утворення надбензойної кислоти:

$$r_{НБК} = K_{5.9}[ArC(O)O_2^{\bullet}][ArCHO] - K_{5.16}[ArC(O)O_2H][ArCHO] \quad (5.22)$$

Враховуючи що

$$d[ArC(O)O_2H] / dt = K_{5.9}[ArC(O)O_2^{\bullet}][ArCHO] - K_{5.16}[ArC(O)O_2H][ArCHO],$$

$$[ArC(O)O_2H] = (K_{5.9} / K_{5.16}) \cdot (\sqrt{2} K_{5.4} / \sqrt{2} K_{5.17}) [O_3]^{1/2} [ArCHO]^{3/2},$$

$$r_{НБК} = (K_{5.9} / \sqrt{2}K_{5.17}) \cdot \sqrt{2}K_{5.4} [ArCHO]^{3/2}[O_3]^{1/2} (1 - [ArCHO]) \quad (5.23)$$

Відповідно до (5.21) та (5.23) при $K_{5.17} \cong 2 \cdot 10^8$ л/моль·с [92] та $K_{5.9} = 1,9 \cdot 10^8$ л/моль·с [92], $K_{5.4} = 0,097$ л/моль·с ($r_{O_3} = 1,37 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с). При вирішенні рівняння (5.18) визначаємо сумарну величину $K_{5.5}$ та $K_{5.6} = 1,7$

л/моль·с (при $K' = 1,8$ л/моль·с). Вираз (5.20) дозволяє оцінити величину $K_{5.11}$. При 303 К $K_{5.11} = 3,3 \cdot 10^5$ л/моль·с.

Швидкість утворення бензойної кислоти:

$$r_{BK} = (K_{5.5} + (2 K_{5.10} / 2 K_{5.17}) \cdot K_{5.4}(K_{5.13}[ArCHO] / K_{5.13}[ArCHO] - K_{5.14} \cdot [ArCH]_0[O_3]_0 + (\sqrt{2}K_{5.4}/\sqrt{2}K_{5.17}) \cdot K_{5.9}[O_3]^{1/2}[ArCHO]^{3/2} \quad (5.24)$$

Припустимо, що $K_{5.10} = 10^4$ л/моль·с [116], $K_{5.13} = 5 \cdot 10^5$ л/моль·с [133], тоді $r_{BK} = 0,77 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. Розрахункове значення r_{BK} практично збігається з експериментально знайденим ($r_{BK} = 0,81 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с).

Швидкість окиснення бензальдегіду за умови, що $K_{5.13}[ArCHO] \gg K_{5.14}$ та

$$[^{\bullet}OH] = (K_{5.4} [O_3]) / K_{5.8}$$

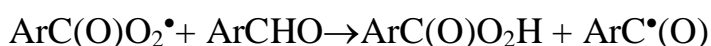
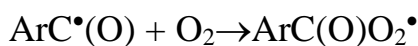
$$r_{BA} = (2K_{5.4} + K_{5.5} + K_{5.6} + (2K_{5.10}/K_{5.17}) \cdot K_{5.4}) \cdot [ArCHO] [O_3] + (2 K_{5.9} / \sqrt{2} K_{5.17}) \sqrt{2} K_{5.4} [O_3]^{1/2} [ArCHO]^{3/2} \quad (5.25)$$

Вирішення цього рівняння дає величину для $r_{BA} = 2,23 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, близьку до значення швидкості окиснення, отриманої з кінетичних даних ($2,25 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с).

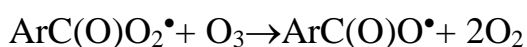
4.3 Висновки до розділу

1. Рідкофазне окиснення бензальдегіду озоном є складним радикально-ланцюговим процесом, в якому озон і альдегід витрачається ланцюговим і неланцюговим шляхом.

2. Ланцюгове окиснення альдегіду пов'язане з участю його в реакціях



а ланцюгове витрачання озону - безперервним чергуванням реакцій



Константа швидкості ланцюгового розкладання озону $K_{5.11} = 3,3 \cdot 10^5$ л/моль·с.

РОЗДІЛ 6

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ТОЛУОЛУ ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

У розділі 3 показано, що в системі озон-толуол-оцтова кислота окиснення озonom протікає переважно за ароматичним кільцем [9,10,12,18]. Селективність окиснення не перевищує 16%. Як буде показано нижче, селективність окиснення по метильній групі може бути збільшена введенням у систему МЗВ або їх сумішей з бромідами [10, 11,13-17].

У цьому розділі вивчені кінетичні особливості каталітичної реакції озонування толуолу. Виявлено роль озону та каталізатора у цій реакції. Методика виконання експериментів, підготовка реактивів перед вживанням і методики аналізів описані у розділі 2.

6.1 Каталіз сполуками МЗВ реакції окиснення толуолу озonom

На рис. 6.1 наведено кінетичні дані, отримані при окисненні толуолу озonomповітряною сумішшю в присутності кобальту діацетату при 368К.

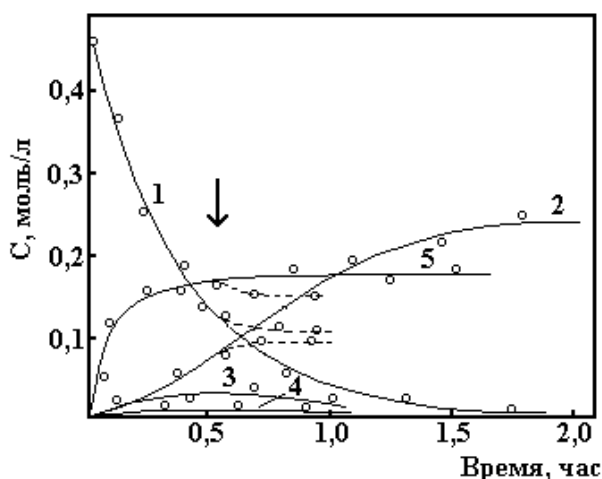


Рисунок 6.1. Окиснення толуолу озonomповітряною сумішшю у присутності каталізатора ацетату кобальту при температурі 368К.

$[ArCH_3] = 0,45$ моль/л; $[Co(OAc)_2] = 0,18$ моль/л; $[O_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

1-толуол; 2-бензойна кислота; 3-бензальдегід; 4-бензиловий спирт; 5-Co(III).

Основними продуктами реакції є бензойна кислота (48,9%), пероксидні продукти деструктивного окиснення ароматичного кільця та у значно менших кількостях бензальдегід. Бензиловий спирт виявлений у вигляді "слідів". Бензилацетат та бензилидендіацетат у продуктах реакції не ідентифіковані. Молекулярний кисень у цих умовах окиснює толуол досить повільно.

Селективність окиснення толуолу по метильній групі в першому наближенні залежить від природи каталізатора, точніше від величини окисно-відновного потенціалу пари M^{n+1}/M^{n+} і є максимальною у присутності кобальту діацетату (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 - Вплив природи каталізатора на селективність окиснення толуолу при 368К. $[ArCH_3]=0,46$ моль/л; $[Co(OAc)_2]=0,14$ моль/л; $[O_3]=4,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

| Каталізатор | $E_p^{298} M^{n+1}/M^{n+}$ [134] | Вихід бензойної кислоти |
|-------------|----------------------------------|-------------------------|
| $Co(OAc)_2$ | 1,810 | 48,9 |
| $Mn(OAc)_2$ | 1,510 | 31,8 |
| $Pd(OAc)_2$ | 0,987 | 22,4 |
| $Cr(OAc)_3$ | 0,740 | 18,6 |

На відміну від окиснення молекулярним киснем, у присутності озону двовалентний кобальт у перші 15-30 хвилин (залежно від умов окиснення) переходить у тривалентний стан, концентрація якого згодом мало змінюється (рис.6.1). Гальмування реакції до повного витрачання толуолу немає. Досягнення максимальної швидкості утворення бензойної кислоти збігається за часом з переходом $Co(II)$ в $Co(III)$. Якщо ж толуол вводиться в систему попередньо проозоновану до перетворення кобальту в тривалентний стан, окиснення починається відразу з максимальною швидкістю. Припинення подачі озону в систему викликає швидке гальмування процесу (рис. 6.1

показано стрілкою). Витрата озону при окисненні толуолу до бензойної кислоти становить 38,3% теоретично необхідного.

Для вивченої нами реакції окиснення толуолу озonom у присутності каталізатора діацетату кобальту початкова швидкість окиснення не залежить від концентрації толуолу (рис. 6.2, 6.5) і має більш складну залежність від концентрації озону (рис.6.3 та 6.5) та каталізатора (рис. 6.4, 6.5):

$$d[\text{ArCH}_3] / d\tau = K_{\text{еф}} [\text{M}^{\text{п}+}]^{3/2} [\text{O}_3]^{1/2} \quad (6.1)$$

Такий вид залежності швидкості окиснення толуолу від концентрації інгредієнтів свідчить про ланцюговий іонно-радикальний механізм реакції.

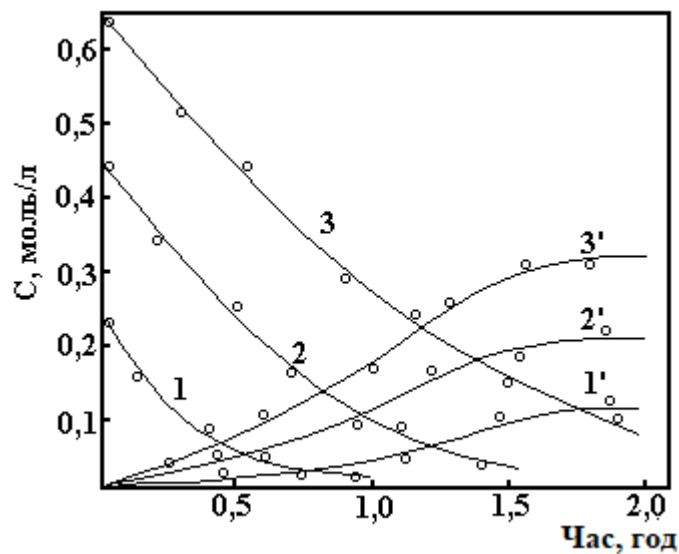


Рисунок 6.2. Вплив концентрації толуолу на швидкість окиснення толуолу (1,2,3) та утворення бензойної кислоти (1', 2', 3').

$[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 0,14$ моль/л; $[\text{O}_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчинника 0,04 л;

$V_{\Gamma} = 30$ л/годину. $T = 368\text{K}$. $[\text{ArCH}_3] - 0,025$ (1, 1'); 0,45 (2, 2'); 0,67 (3, 3') моль/л.

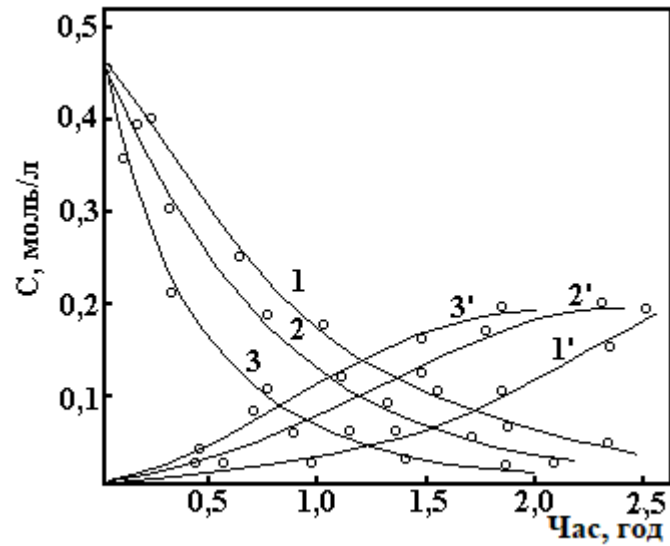


Рисунок 6.3. Вплив концентрації озону на швидкість окиснення толуолу (1,2,3) та утворення бензойної кислоти (1',2', 3').

$[\text{ArCH}_3] = 0,45$ моль/л; $[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 0,14$ моль/л; $[\text{O}_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; $V_{\Gamma} = 30$ л/годину.

$[\text{O}_3] - 1,5 \cdot 10^{-4}$ (1,1'); $3,0 \cdot 10^{-4}$ (2,2'); $4,5 \cdot 10^{-4}$ (3,3') моль/л.

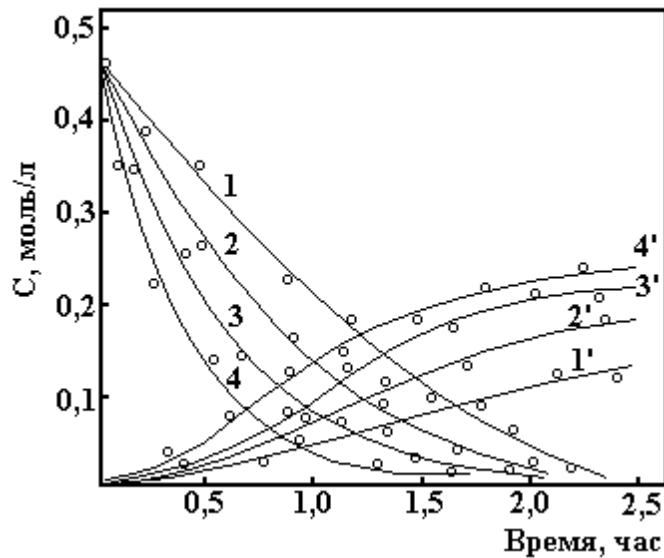


Рисунок 6.4. Вплив концентрації ацетату кобальту на швидкість окиснення толуолу (1,2,3,4) та утворення бензойної кислоти (1',2', 3',4') при $T = 368\text{K}$.

$[\text{ArCH}_3] = 0,45$ моль/л; $[\text{O}_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; $V_{\Gamma} = 30$ л / год. $[\text{Co}(\text{OAc})_2] - 0,04$ (1,1'); $0,09$ (2,2'); $0,14$ (3,3'); $0,18$ (4,4') моль/л.

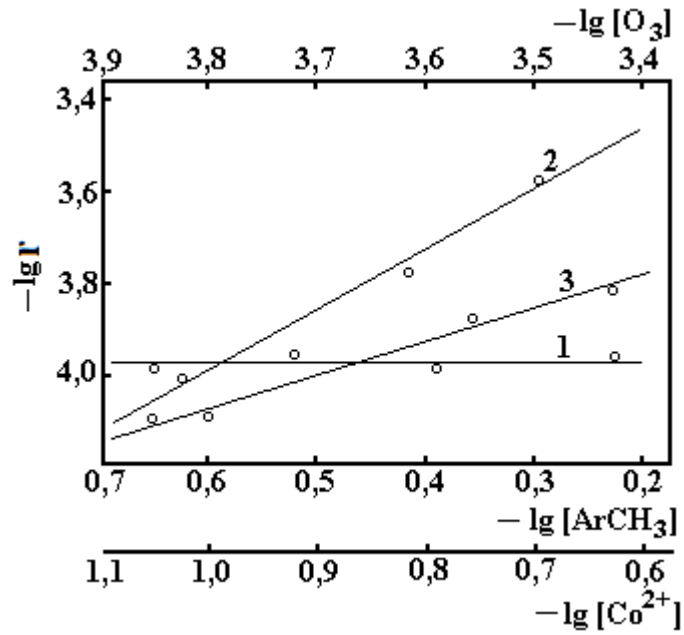
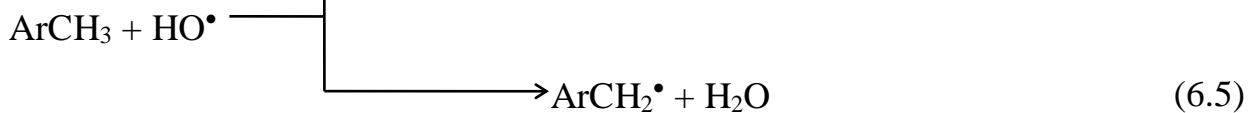
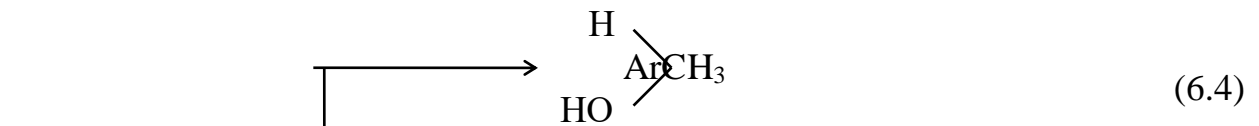
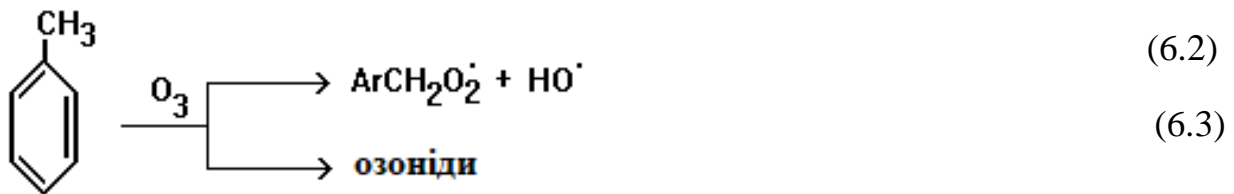
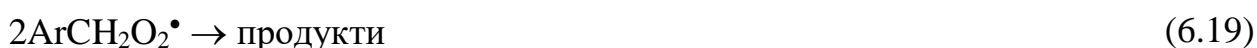
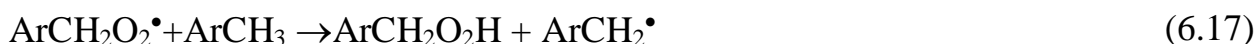
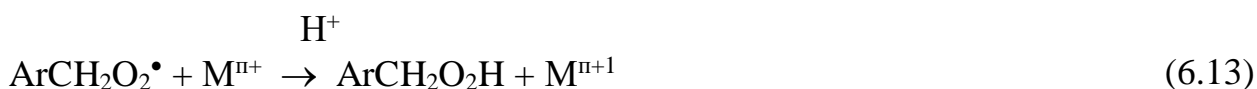


Рисунок 6.5. Залежність швидкості окиснення толуолу озоні повітряною сумішшю від концентрації: 1 – толуолу; 2 - $\text{Co}(\text{OAc})_2$; 3 – озону.

$[\text{ArCH}_3] = 0,45$ моль/л; $[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 0,14$ моль/л; $[\text{O}_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; $V_{\Gamma} = 30$ л/годину. $T = 368\text{K}$.

Розглянемо таку схему окиснення:





У відсутності МЗВ основним напрямом окиснення є озоноліз за реакцією (6.3). Окиснення по метильній групі здійснюється за рахунок перебігу реакцій (6.2), (6.15), (6.17), (6.18), (6.19).

У присутності МПВ істотну роль починає відігравати двостадійне окиснення озоном, відповідно до якого озон переважно реагує з відновленою формою металу (6.8), а потім окислена форма металу відновлюється за реакціями (6.11) і (6.13) з утворенням активних частинок. Далі, відповідно до кінетичного рівняння (6.1) окиснення розвивається по ланцюговому іонному.–радикальному механізму, що включає чергування реакцій (6.13), (6.17), (6.12), (6.18) та (6.19).

У цьому випадку пероксидний радикал, що утворюється в системі, здатний реагувати з толуолом і $\text{M}^{\text{II}+}$. Однак розрахунки показують (для толуолу при $343 \text{ K}_{6.13} [\text{M}^{\text{II}+}] / \text{K}_{6.17} [\text{ArCH}_3] = 1 \cdot 10^2$ [135]), що визначальною в цьому циклі виступає реакція (6.13).

Лімітує стадією в циклі валентних перетворень каталізатора є реакція $\text{M}^{\text{II}+}$ з толуолом (6.11) (табл.6.2). $\text{M}^{\text{II}+}$, що утворюється за реакцією (6.11), швидко окиснюється озоном за реакцією (6.8). Причому різниця в

швидкостях реакції (6.11) і (6.8) настільки велика, що у вивченій системі іон металу переважно знаходиться в окисненій формі (рис.6.1).

Таблиця 6.2 - Термодинамічні параметри реакції толуолу созоном та M^{n+} при 293 та 373К.

| Реакція | К, л/моль·с 293К | К, л/моль·с 373К | Е, КДж/моль | А, КДж/моль |
|--------------------|----------------------|---------------------|-------------|------------------|
| Co(III)+ толуол | $0,18 \cdot 10^{-3}$ | 0,05 | 57,5 | $0,6 \cdot 10^7$ |
| Mп(IV)+ толуол | $0,20 \cdot 10^{-4}$ | 0,007 | 64,0 | $0,6 \cdot 10^7$ |
| Oз+толуол | 0,80 | 25,1 | 40,0 | $0,8 \cdot 10^7$ |
| Oз+Co(II) | $9,6 \cdot 10^2$ | | | |
| Oз+Mп(II) | $4,9 \cdot 10^3$ | | | |

Відповідно до схеми, що розглядається, гідроксильні радикали можуть реагувати з толуолом, оцтовою кислотою і відновленою формою металу. Однак, проведені розрахунки показують, що в умовах дослідів при $[ArCH_3]=0,45$ моль/л, $[AcOH]=20,0$ моль/л, $[Co^{2+}]=0,14$ моль/л і $K_{6.5}(ArCH_3+HO^{\bullet})=3,02 \cdot 10^9$ моль/л·с [116], $K_{6.6}(ArOH+HO^{\bullet})=4,3 \cdot 10^8$ моль/л·с [116], $K_{6.7}(Co^{2+}+HO^{\bullet})=1,41 \cdot 10^8$ моль/л·с [116], гідроксильні радикали переважно реагують з розчинником ($r_{6.6}:r_{6.5}:r_{6.7}=430:65:1$). Реакції гідроксильного радикалу з ацетатом кобальту та толуолом у цих умовах можна знехтувати.

У разі дослідів при $[O_2]/[O_3]=10^1 \div 10^2$, що утворюється за реакцією 6.11 бензильний радикал або реагує з молекулою кисню (6.15), або рекомбінує реакції (6.18). Пероксидні радикали рекомбінують за реакціями (6.18) та (6.19). Про можливість протікання реакції (6.18) свідчить виявлена залежність швидкості реакції окислення толуолу і виходу бензойної кислоти

від концентрації кисню в газах, що містять озон (рис.6.6). З рис. 6.6 видно, що при окисленні озонкисневою сумішшю селективність окислення за метильною групою збільшується із 48,9 до 72,0%.

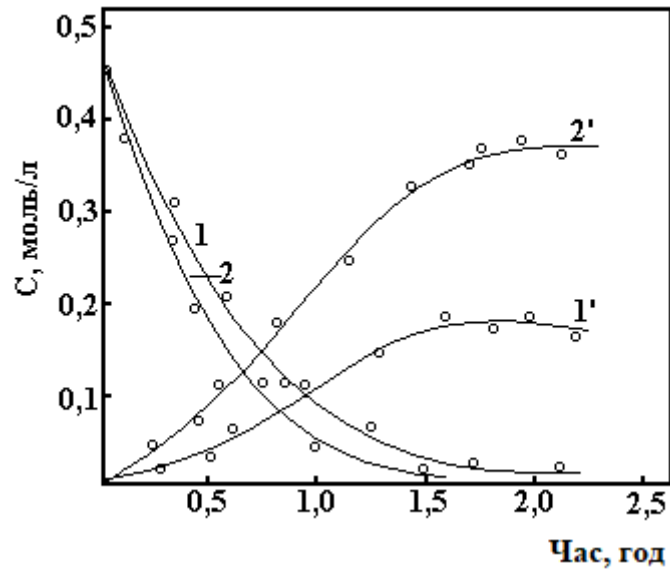


Рисунок 6.6. Залежність початкової швидкості окислення толуолу (1,2) та виходу бензойної кислоти (1',2') від концентрації O_2 у газовій суміші.

$[ArCH_3] = 0,45$ моль/л; $[Co(OAc)_2] = 0,14$ моль/л; $[O_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; $V_{\Gamma} = 30$ л/годину; $T = 368K$.

$[O_2]$ - 12,4 (1,1'); 99,4 (2,2')% об.

Враховуючи, що за стаціонарного режиму окислення швидкість ініціювання та обриву ланцюга рівні

$$2K_{6.11}[ArCH_3] [M^{n+1}] = K_{6.19}[ArCH_2OO\bullet]^2 \quad (6.20),$$

$$[ArCH_2O_2\bullet] = \sqrt{2K_{6.11} [M^{n+1}] [ArCH_3]/K_{6.19}} \quad (6.21),$$

а швидкість окиснення

$$r = K_{6.13}[ArCH_2O_2\bullet] [M^{n+1}] = \sqrt{2K_{6.13}K_{6.11}/K_{6.19}} [M^{n+1}]^{1/2} [M^{n+1}] [ArCH_3]^{1/2} \quad (6.22),$$

за умови, коли $r_{6.8} > r_{6.13}$ (≈ 10) та

$$[M^{n+1}] = K_{6.8}[O_3] [M^{n+}]/K_{6.11}[ArCH_3] \quad (6.23)$$

рівняння (6.25) трансформується до виду:

$$r = \sqrt{2}K_{6.11}^{1/2}K_{6.13}/K_{6.19}^{1/2}[O_3]^{1/2} [M^{n+}]^{3/2} \quad (6.24)$$

З урахуванням некаталітичного шляху окиснення толуолу сумарна швидкість окиснення виглядає наступним чином:

$$r = K [ArCH_3] [O_3] + (\sqrt{2}K_{6.11}^{1/2}K_{6.13})/K_{6.19}^{1/2}[O_3]^{1/2} [M^{n+}]^{3/2} \quad (6.25),$$

де $K = K_{6.2} + K_{6.3}$.

Рівняння (6.25) за змістом відповідає рівнянню (6.1), знайденому виходячи з досвідчених даних.

У вивченій реакції окиснення толуолу вже невеликі добавки води значно знижують швидкість та селективність окиснення (рис.6.7). Ці дані можна пояснити, виходячи з наступних міркувань. Будова комплексу $[Co(III)...ArCH_3]$ і, отже, його стійкість загалом залежить від лігандного оточення металу. У крижаній оцтовій кислоті як лігандні структури виступають молекули і аніони оцтової кислоти $[Co(OAc)_x(AcOH)_y]$. У водній оцтовій кислоті, мабуть, має місце лігандний обмін у атомів кобальту на молекулу води: $[Co(OAc)_x(AcOH)_y(H_2O)_{a+b}]$. Подібне лігандне оточення кобальту, очевидно, ускладнює перенесення електрона від толуолу до кобальту в проміжному комплексі $[Co(III)...ArCH_3]$ і таким чином знижує загальну швидкість зародження активних радикалів [136].

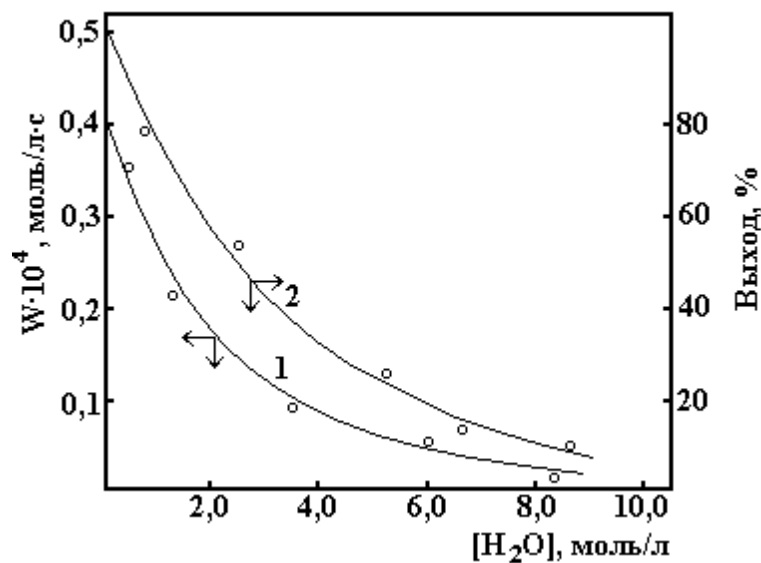


Рисунок 6.7. Вплив води на: 1 – швидкість накопичення; 2 – вихід бензойної кислоти. $[ArCH_3] = 0,45$ моль/л; $[Co(OAc)_2] = 0,14$ моль/л; $[O_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $T = 368K$.

Селективність окиснення толуолу за метильною групою залежить від температури реакції (табл.6.3) У таблиці 6.2 наведено величини констант швидкостей реакції толуолу зі (III) і озоном при 293 і 373 К. Видно, що при загальній тенденції до зростання, швидкість реакції (6.11) росте значно швидше, що й пояснює практичне збільшення селективності із підвищенням температури.

Таблиця 6.3 - Вплив температури на селективність окиснення толуолу $[ArCH_3] = 0,45$ моль/л; $[O_3]=4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[Co^{2+}]=0,18$ моль/л.

| Температура, К | Селективність, % | |
|----------------|------------------|-----------|
| | розрахункова | з досвіду |
| 297 | 22,9 | 22,0 |
| 313 | 30,1 | 29,1 |
| 333 | 43,0 | 39,2 |
| 343 | 48,2 | 46,1 |
| 373 | 56,0 | 48,9 |

Аналіз даних таблиці 6.2 показує, що швидкість озоноліз толуолу в багато разів перевищує швидкість окиснення його $Co(III)$. Звідси випливає, що селективне окиснення толуолу можливе лише за порівнянних концентраціях ацетату кобальту та толуолу, що й спостерігається на практиці (рис. 6.8).

За умови, що лімітуючою стадією каталітичного окиснення є реакція (6.11), селективність процесу окиснення за метильною групою може бути розрахована за формулою:

$$S = (K_{6.2}[O_3] + K_{6.11}[M^{n+}]) / (K_{6.2}[O_3] + K_{6.3}[M^{n+}] + K_{6.3}[O_3]) \cdot 100\% \quad (6.26)$$

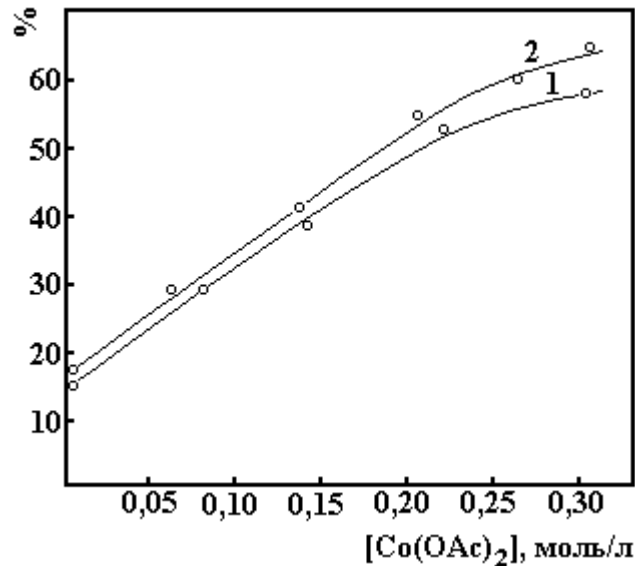
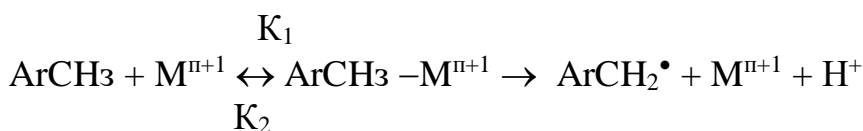


Рисунок 6.8. Вплив концентрації кобальту ацетату на вихід бензойної кислоти. $[ArCH_3] = 0,45$ моль/л; $[O_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; $V_{\Gamma} = 30$ л/годину; $T = 368K$. 1 – експериментальна крива; 2 – крива, побудована з використанням рівняння (6.26).

Насправді спостерігається добрий збіг розрахункових даних, і результатів експерименту (рис.6.8). Відповідно до даних рис. 6.8 збільшення концентрації каталізатора вище 0,2 моль/л призводить до визначення швидкості селективного окислення. Це є кінетичним підтвердженням утворення вільних радикалів при взаємодії толуолу та каталізатора через проміжний координаційний комплекс [122], в якому каталізатор містить толуол як ліганд:



6.2 Каталіз кобальтбромідним комплексом реакції окиснення толуолу озоном

З вищевикладеного слід, що у присутності МЗВ деструктивне окиснення ароматичного кільця в толуолі усувається лише частково. Вихід продуктів окиснення ароматичного характеру цих умовах вбирається у 49-72%. У зв'язку з цим цікавить виявлену у 50-ті роки прискорюючу дію бромідів при окисненні алкілароматичних вуглеводнів молекулярним киснем у присутності МПВ [77,87,88]. Досягана у своїй швидкості окиснення бічного ланцюга перевищує швидкість окиснення у присутності МЗВ вдесятеро.

Описана особливість бромідів в реакціях окиснення алкілбензолів представляє безперечний інтерес для реакції озону з алкілбензолами, особливо в умовах, коли МЗВ не мають високої селективності окиснення по боковому ланцюгу. У зв'язку з цим подальші дослідження реакції озону з толуолом проводили у присутності змішаного кобальтбромідного каталізатора.

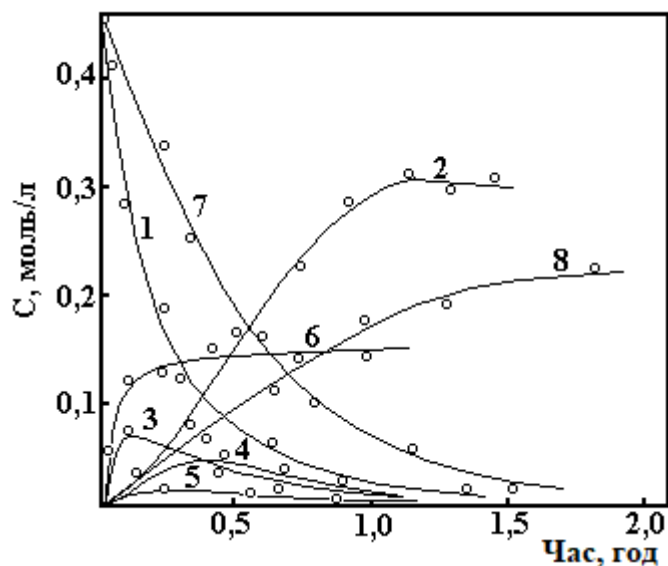


Рисунок 6.9. Окиснення толуолу озонотолуолярною сумішшю при температурі 368К. $[ArCH_3] = 0,45$ моль/л; $[Co(OAc)_2] = 0,14$ моль/л; $[O_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[KBr] = 0,1$ моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; $V_{\Gamma} = 30$ л/годину.

1-толуол; 2-бензойна кислота; 3-бензальдегід; 4 – бензилбромід; 5-бензиловий спирт; 6-Со(III); 7- толуол; 8 - бензойна кислота без броміду калію.

Попередні дослідження показали, що окиснення толуолу киснем повітря в присутності кобальтбромідного каталізатора при температурі 373К розвивається повільно, в продуктах реакції виявляються лише сліди бензойної кислоти. У присутності озону кобальтбромідний каталізатор виявляє високу активність, швидкість окиснення збільшується на кілька порядків. Через п'ять хвилин окиснення толуолу колір оксидату переходить у зелений, характерний для Со (III) у присутності бромиду, метал до кінця окиснення знаходиться переважно в окисненій формі. Продукти реакції ароматичного характеру утворюються без індукційного періоду, бензойна кислота та бензальдегід накопичуються послідовно. Одночасно в продуктах реакції виявлено бензилбромід і сліди бензилового спирту (рис.6.9), а в газах, що відходять, молекулярний бром становить 72,2%.

Введення в систему броміду калію в присутності діацетату кобальту (рис. 6.10) викликає одночасне збільшення швидкості окиснення толуолу (кр. 1–5) та швидкостей утворення бензальдегіду (кр. 1–4), бензилброміду (кр. 2–4) та бензойної кислоти (кр. 1'–5'). Причому, концентрації бензальдегіду і бензилброміду у всіх випадках проходить через максимум, і до кінця окиснення ці продукти практично відсутні в реакційній масі. Максимальна швидкість окиснення толуолу та утворення бензойної кислоти досягається при $[KBr]/[Co(OAc)_2] = 0,7$. Порядок реакції в цих умовах по броміду калію та діацетату кобальту дорівнює 1,5 (рис. 6.10, 6.11, 6.14), по озону 0,5 (рис. 6.12 та 6.14) та нульовий по толуолу (рис. 6.13 та 6.14). При більш високих концентраціях броміду калію та діацетату кобальту порядок реакції по цих компонентах прагне нуля (рис. 5.14), а швидкість накопичення та вихід бензойної кислоти не змінюється (рис.6.10, 6.11).

На підставі вище викладеного експериментальний вираз для швидкості окислення толуолу може бути представлений у вигляді:

$$- d[\text{ArCH}_3]/d\tau = K_{\text{эф}} [\text{Co(II)Br}^-]^{3/2} [\text{O}_3]^{1/2} \quad (6.27)$$

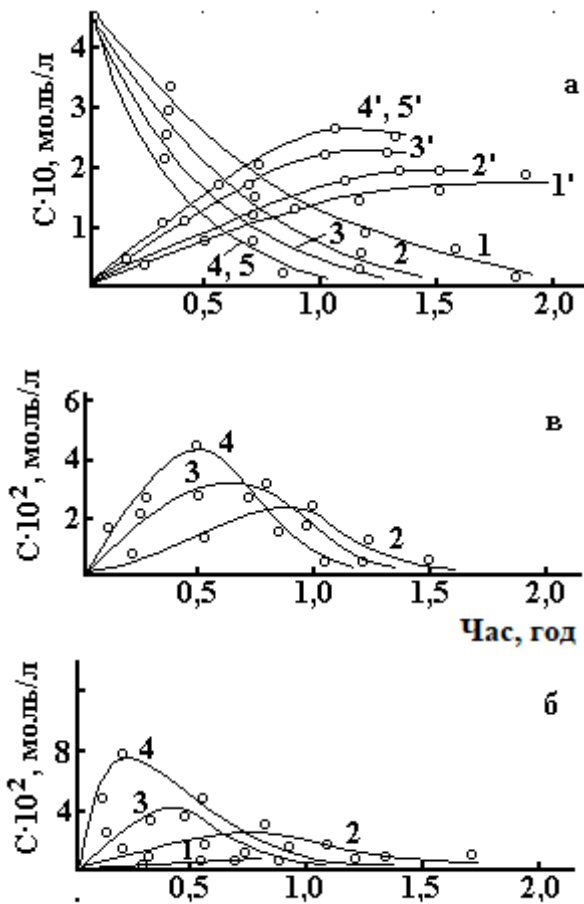


Рисунок 6.10. Зміна складу продуктів реакції окиснення толуолу озонотолуєнною сумішшю при різних початкових концентраціях броміду калію: а – толуол та бензойна кислота (цифри зі штрихом); б – бензальдегід; в – бензилбромід.

$[\text{ArCH}_3] = 0,45$ моль/л; $[\text{Co(OAc)}_2] = 0,14$ моль/л; $[\text{O}_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; $V_r = 30$ л/годину; $T = 368\text{K}$.

$[\text{KBr}]$: 1 - 0; 2 – 0,05; 3 – 0,07; 4 – 0,10; 5 - 0,20 моль/л.

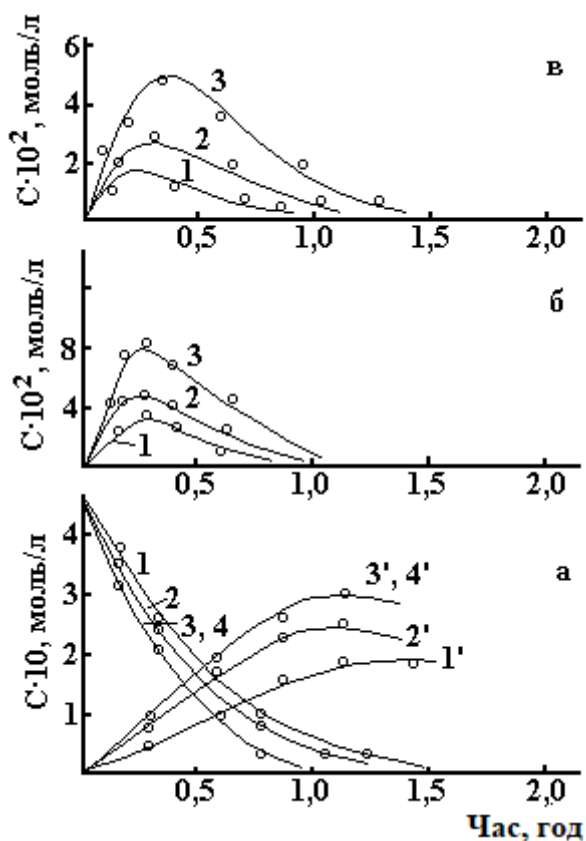
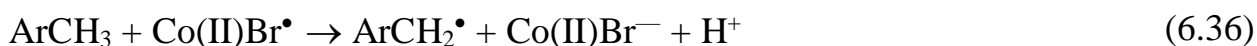
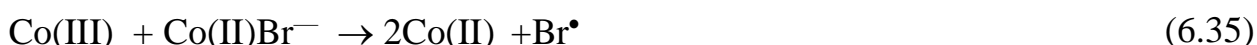
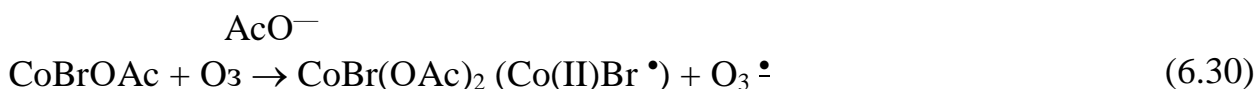
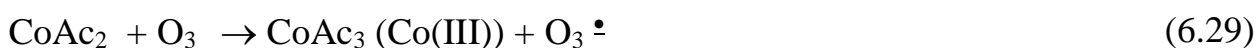
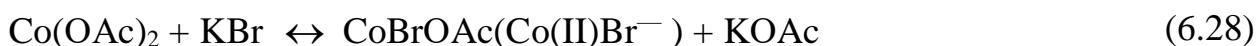
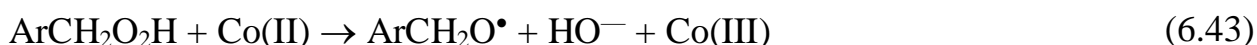
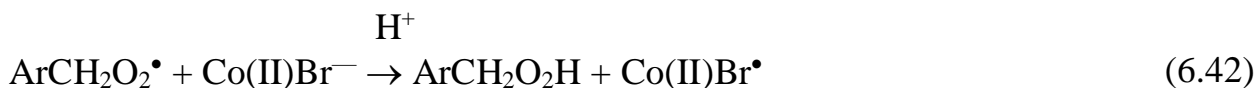
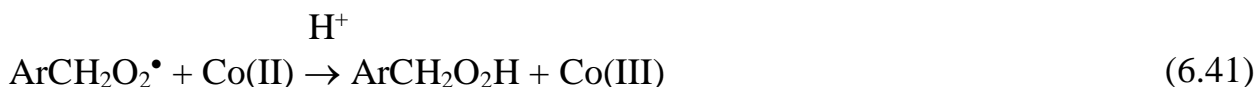


Рисунок 6.11. Зміна складу продуктів реакції окиснення толуолу озоні повітряною сумішшю при різних початкових концентраціях діацетату кобальту: а – толуол та бензойна кислота (цифри зі штрихом); б – бензальдегід; в – бензилбромід. $[ArCH_3] = 0,45$ моль/л; $[KBr] = 0,1$ моль/л; $[O_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; $V_{\Gamma} = 30$ л/годину; $T = 368K$. $[Co(OAc)_2]$: 1 - 0,094; 2 – 0,117; 3 – 0,140; 4 - 0,20 моль/л.

З урахуванням отриманих кінетичних даних, а також загальних уявлень про механізм реакцій окиснення, що каталізуються кобальтбромідним каталізатором [98–100,103–105, 143], розглянемо таку схему реакцій:





При невисоких концентраціях калію броміду ініціювання окиснення проходить по реакції Co(III) з толуолом. З умов стаціонарності отримуємо вираз для $[\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet]$ та швидкості окиснення:

$$[\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet] = \sqrt{2K_{6.36} / K_{6.48}} [\text{Co(III)}]^{3/2} [\text{ArCH}_3]^{1/2} \quad (6.49)$$

$$- \frac{d[\text{ArCH}_3]}{d\tau} = \sqrt{2K_{6.41} \cdot K_{6.36}^{1/2} / K_{6.48}^{1/2}} [\text{Co(II)}]^{3/2} [\text{O}_3]^{1/2} \quad (6.50)$$

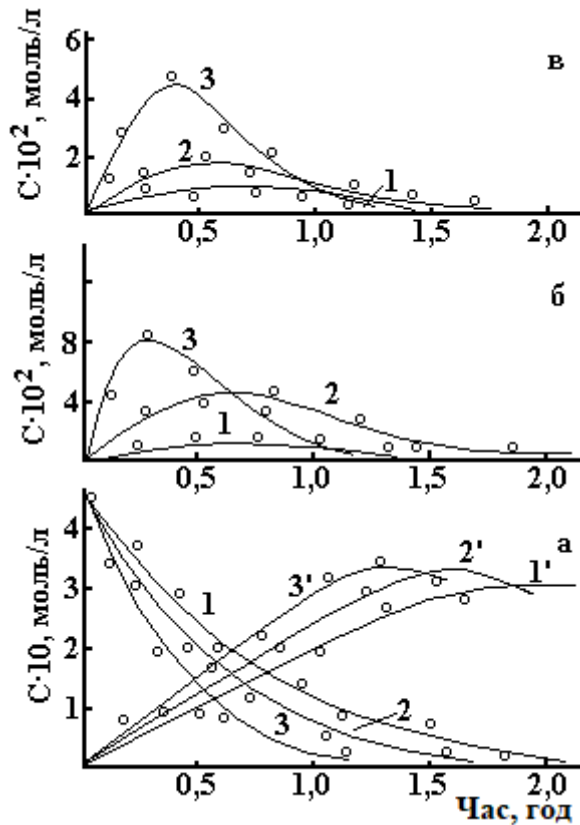


Рисунок 6.12. Зміна складу продуктів реакції окиснення толуолу озонотповітряною сумішшю при різних початкових концентраціях озону: а – толуол та бензойна кислота (цифри зі штрихом); б - бензальдегід; в – бензилбромід.

[ArCH₃] = 0,45 моль/л; [Co(OAc)₂] = 0,14 моль/л; [KBr] = 0,1 моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; V_г = 30 л/годину; T = 368K.

[O₃]: 1 - 1,5 · 10⁻⁴; 2 - 3,0 · 10⁻⁴; 3 - 4,5 · 10⁻⁴ моль/л.

З збільшенням концентрації броміду калію концентрація вільного діацетату кобальту знижується, ініціювання та продовження ланцюгів здійснюється за реакціями (6.36, 6.42) відповідно. В цьому випадку

$$[\text{ArCH}_2\text{O}_2 \cdot] = \sqrt{2} K_{6.36}^{1/2} / K_{6.48}^{1/2} [\text{Co(II)Br}^-]^{3/2} [\text{ArCH}_3]^{1/2} \quad (6.51)$$

$$- d[\text{ArCH}_3]/d\tau = \sqrt{2} K_{6.42} \cdot K_{6.36}^{1/2} / K_{6.48}^{1/2} [\text{Co(II)Br}^-]^{3/2} [\text{O}_3]^{1/2} \quad (6.52)$$

Видно, що рівняння (6.52) аналогічно до експериментально знайденого виразу для швидкості (6.57).

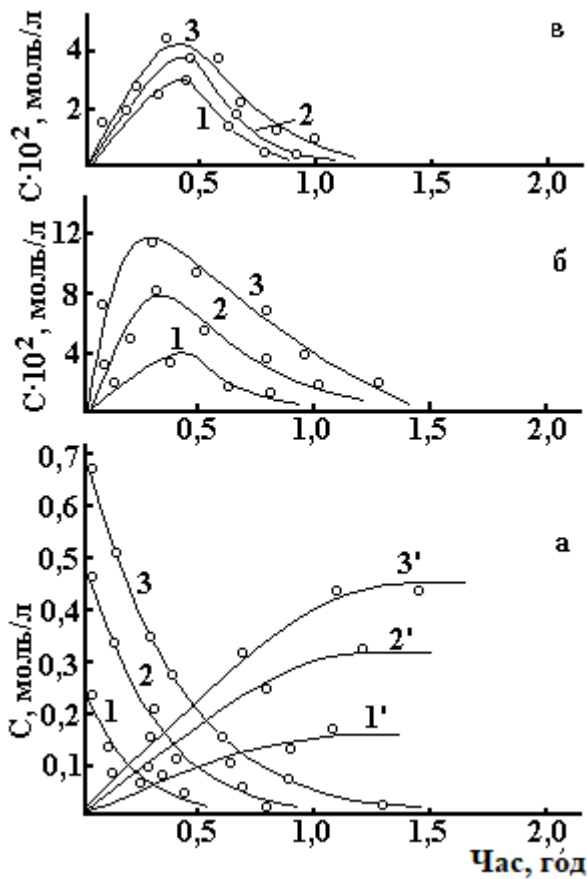


Рисунок 6.13. Зміна складу продуктів реакції окиснення толуолу озоні повітряною сумішшю при різних початкових концентраціях толуолу: а – толуол та бензойна кислота (цифри зі штрихом); б – бензальдегід; в – бензилбромід.

[KBr] = 0,1 моль/л; [Co(OAc)₂] = 0,14 моль/л; [O₃] = 4,5·10⁻⁴ моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; V_г = 30 л/годину; T = 368К.

[ArCH₃]: 1 - 0,225; 2 - 0,450; 3 - 0,670 моль/л.

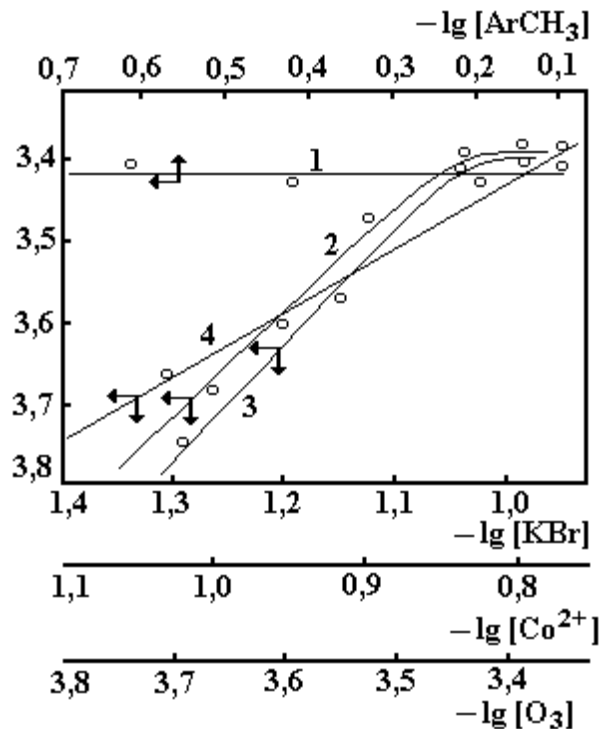


Рисунок 6.14. Залежність швидкості окиснення толуолу озоні повітряною сумішшю від концентрації: 1 – толуолу; 2 - Co(OAc)₂; 3 – KBr; 4 – озону.

[ArCH₃] = 0,45 моль/л; [Co(OAc)₂] = 0,14 моль/л; [O₃] = 4,5·10⁻⁴ моль/л; [KBr] = 0,1 моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; V_г = 30 л/годину; T = 368К.

Припинення подачі озону в систему гальмує процес окиснення аж до його повної зупинки. Як було показано раніше (табл. 6.2) і впливає з [135], навіть у розвиненому процесі основним шляхом залучення толуолу в селективне окиснення є реакція (6.36) ($r_{6.36} = 2 \cdot 10^{-3}$ і $r_{6.40} = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с при 343 К), тобто $r_{6.36} : r_{6.40} \approx 10^2$. Припинення подачі озону призводить до різкого зниження концентрації активних частинок (III) і (II) Br^* , внаслідок чого окиснення спочатку гальмується, а потім і зупиняється. При безперервній подачі озону в системі з'являється потужне джерело утворення кобальтбромідного радикалу за реакціями (6.30 та 6.34) і таким чином забезпечується інтенсивніше окиснення толуолу. Завдяки високій швидкості взаємодії озону з кобальтбромідним комплексом ($1,1 \cdot 10^3$ л/моль·с при 294К) ефективно окиснення толуолу до бензойної кислоти стає реальним навіть при низьких концентраціях озону в озоноповітряній суміші (табл.6.4). Витрата озону за умов дослідів вбирається у 15,8% від теоретично необхідної кількості окислювача.

Таблиця 6.4 - Баланс озону при окисненні толуолу. $[\text{ArCH}_3] = 0,02$ моль; $[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 0,14$ моль/л; $[\text{KBr}] = 0,023$ моль/л; $T = 268\text{K}$; $V_r = 30$ л/годину.

| Кількість озону 10^3 моль | | | Час окиснення, година | Вихід бензойної кислоти, % |
|-----------------------------|------------------------------|-----------|-----------------------|----------------------------|
| Пропущено | Пішло з газами, що відходять | Поглинено | | |
| 15,7 | 6,2 | 9,5 | 1,5 | 72 |

Вихід бензойної кислоти при окисненні толуолу в присутності кобальтбромідного каталізатора залежить від концентрації молекулярного кисню в газі, що містить озон. Так при заміні озоноповітряної суміші на озонокисневу суміш вихід кислоти збільшується з 72,0 до 91%. Очевидно, що при низьких концентраціях кисню стає помітною реакція (6.47) рекомбінації бензильного радикалу з утворенням побічних продуктів.

Селективність окиснення по метильній групі залежить від температури (рис.6.15). З даних табл.6.5 випливає, що з підвищенням температури від 343 до 370 до швидкості накопичення бензойної кислоти збільшується.

Таблиця 6.5 - Вплив температури на селективність окиснення толуолу.

$[O_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[Co^{2+}] = 0,143$ моль/л; $[KBr] = 0,1$ моль/л; $[ArCH_3] = 0,45$ моль/л.

| Температура, К | Максимальний вихід продукт у% | Швидкість утворення продукту, моль/л·с |
|-------------------|----------------------------------|---|
| 343 | 51.3 | $0,5 \cdot 10^{-4}$ |
| 358 | 60.2 | $0,9 \cdot 10^{-4}$ |
| 370 | 72.2 | $1,4 \cdot 10^{-4}$ |

Швидкість реакції (6.36) з підвищенням температури зростає швидше, ніж швидкість реакції (6.3), що пояснює практичне збільшення селективності з підвищенням температури.

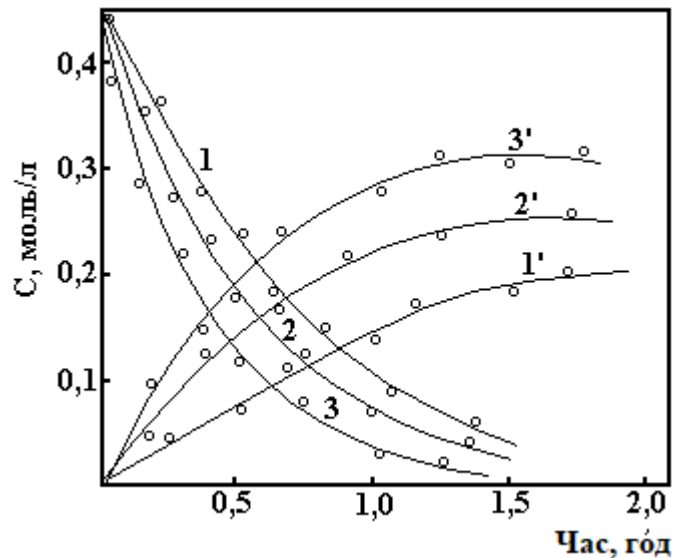


Рисунок 6.15. Вплив температури на швидкість окиснення толуолу (1,2,3) та вихід бензойної кислоти (1',2',3'). $[ArCH_3] = 0,45$ моль/л; $[Co(OAc)_2] = 0,14$ моль/л; $[O_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[KBr] = 0,1$ моль/л; об'єм розчинника 0,04 л; $V_T = 30$ л/годину. 1,1' - 343; 2, 2' - 358; 3,3' - 368 К.

6.3 Висновки до розділу

1. Вивчено кінетика окиснення толуолу озоновмісними газами в присутності каталізаторів - МЗВ. Показано, що селективність каталітичного окиснення толуолу по метильній групі в першому наближенні залежить від окислювально-відновного потенціалу пари M^{n+1}/M^{n+} і максимальна в присутності солей кобальту. При окисненні озонкисневою сумішшю вихід бензойної кислоти становить 72%.

2. Знайдено, що озон є потужним ініціатором каталітичного окиснення толуолу. Це дозволяє проводити селективне окиснення у м'яких умовах, при атмосферному тиску та температурах до 373К.

3. Ініціююча роль озону пов'язана з тим, що в його присутності в системі швидко встановлюється висока концентрація окисленої форми каталізатора, що призводить до прискорення окиснення толуолу, особливо в початковий час.

4. Введення бромідів при окисненні толуолу озоновмісними газами в присутності ацетату кобальту викликає різке збільшення швидкості та селективності окиснення толуолу. Вихід бензойної кислоти при окисненні озонкисневою сумішшю досягає 91,0%. Передбачається, що роль іонів бромю пов'язана з прискоренням внутрішньоядерного перенесення електрона, по-перше, від молекули толуолу на іон металу в стані вищої валентності, а по-друге, від іона металу, що знаходиться у відновленій формі, на молекулу пероксиду.

5. Запропоновано механізм окислювально-відновного каталізу МЗВ та металбромідними комплексами, що пояснює експериментальні факти та дозволяє керувати шляхами та селективністю процесу окиснення.

ВИСНОВКИ

1. Вивчено кінетика окиснення толуолу та проміжних продуктів-бензилового спирту та бензальдегіду, озоновмісними газами в оцтовій кислоті.

2. Показано, що озон взаємодіє з толуолом переважно по ароматичному кільцю. Виявлено ланцюговий шлях розкладання озону, оцінено величину константи швидкості реакції озону з пероксидними радикалами.

3. Бензиловий спирт реагує з озоном, в основному за метилольною групою з утворенням бензойної кислоти. Витрачається бензиловий спирт неланцюговим шляхом. Проміжним продуктом є бензальдегід, який однаково атакується озоном по ароматичному кільцю та карбонільній групі. Витрачається бензальдегід за радикально-ланцюговим механізмом.

4. Вивчено кінетика окиснення толуолу озоновмісними газами в присутності каталізаторів - МЗВ. Показано, що селективність каталітичного окиснення толуолу по метильній групі в першому наближенні залежить від окислювально-відновного потенціалу пари M^{n+1}/M^{n+} і максимальна в присутності солей кобальту. При окисненні озонорознесеною сумішшю вихід бензойної кислоти становить 72%.

5. Знайдено, що озон є потужним ініціатором каталітичного окиснення толуолу. Це дозволяє проводити селективне окиснення у м'яких умовах, при атмосферному тиску та температурах до 373К.

6. Ініціююча роль озону пов'язана з тим, що в його присутності в системі швидко встановлюється висока концентрація окисленої форми каталізатора, що призводить до прискорення окиснення толуолу, особливо в початковий час.

7. Введення бромідів при окисненні толуолу озоновмісними газами в присутності ацетату кобальту викликає різке збільшення швидкості та селективності окиснення толуолу. Вихід бензойної кислоти при окисненні озонорознесеною сумішшю досягає 91,0%. Передбачається, що роль іонів

бromу пов'язана з прискоренням внутрішньоядерного перенесення електрона, по-перше, від молекули толуолу на іон металу в стані вищої валентності, а по-друге, від іона металу, що знаходиться у відновленій формі, на молекулу пероксиду.

8. Запропоновано механізм окислювально-відновного каталізу МЗВ та металбромідними комплексами, що пояснює експериментальні факти та дозволяє керувати шляхами та селективністю процесу окиснення.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Bailey P.S. The reaction of ozone with with organic compounds // Chem. Rev.- 1958.- V.58.- N4.- P.925-1010.
2. Розумовський С.Д., Заїков Г.Є. Озон та її реакції з органічними сполуками // М. Наука.- 1974.- С.322.
3. Друга Всесоюзна конференція з озону // Тези доповідей. -1991.-с.249.
4. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds // Academic Press. N-Y, L. -1982. - V.2.- P.497.
5. Pryor W.A., Gleicher G.J., Church D.F. Reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with ozone. Linearfree-energy relationships and tosts of likely rate-determining steps using simple molecularorbital correlation // J.Org.Chem. - 1983. - V. 48. - N23.- P.4198-4202.
6. Pryor W.A., Gleicher G.J., Church D.F. Relative Reactivities of Alkylbenzens and Related. Compounds toward Ozone. The mechanism of Ozonation at Benzylic Positions // J.Org.Chem.-1984.- V.49.-N.14.-P.2574-2578.
7. Якобі В.А. Окислення ароматичних сполук озonom: Дис...докт.хім.наук: 05.17.05.-Захищена 22.09.82. -М.МХТІ.-330с.
8. Тюпало Н.Ф. Реакції гетаренів з озonom: Дис...докт.хім.наук: 05.17.05.-Захищена 27.11.87. М.МХТІ.-361с.
9. Галстян Г.А., Галстян С.Г., Плужник І.М. До питання механізму реакції газофазного озонування органічних сполук // Тез. доп. XVII Укр. конференції з органічної хімії.-Харків. -1995.-Т.2.-С.409.
10. Галстян Г.А., Плужник І.М. Розробка низькотемпературної маловідходної технології одержання бензойної кислоти // Тез. доп. на міжнародній IX науковій конференції.-Одеса.-1996.-С.40.
11. Плужник І.М., Галстян Г.А., Лозова С.Д. Окислення толуолу озonom в рідинній фазі в присутності металів змінної валентності // Тез. доп. на XVIII Укр. конференції з органічної хімії.-Дніпропетровськ.-1998.-Т.1.-С.42.

12. Плужник І.М., Романенко О.Г., Мамчур О.В. Реакції озону з толуолом та етилбензолом у розчинниках // Тез. дод. на VIII Всеукраїнській науковій конференції.-Донецьк.-1998.-Т.2.-С.138-139.

13.Галстян Г.А., Потапенко Е.В., Плужник І.М. Кінетика та механізм реакції озону з бензальдегідом та його заміщеними в оцтовій кислоті // Кінетика та каталіз.-1998.-Т.39.-N.5.-С.726-730.

14. Плужник І.М., Галстян Г.А. Каталітичне окислення толуолу озоном у рідкій фазі // III міжнародний конгрес. Вода: екологія та технологія. (Екватек-98). Тез. докл. -1998.-С.672-673.

15.Galstyan G.A., Potapenko E.V., Pluzhnik I.M., Romanenko A.G., Galstyan A.G. The kinetics and reaction mechanism of ozone with alkylbenzoles in the liquid phase // Regional Conference on Ozone Generation and Application to Water and Waste Water Treatment.-Moscow, Russia.-1998.-P.677-694.

16. Плужник І.М., Галстян Г.А. Кінетика та механізм каталітичної реакції озону з толуолом в оцтовій кислоті // Нафтохімія.-1999.-Т.39. -№ 2. -С.120-123.

17. Галстян Г.А. Окислення 1-феніл-2-(N-метил-п-толуолсульфамідо)-етанолу озоно-повітряною сумішшю / Г.А. Галстян, Т.М. Галстян, В.А. Якобі// Журн. прикл. хімії. - 1985. - Т.58, №12. - С. 2681-2685.

18. Галстян Г.А. Вивчення реакції озону з толуолом в оцтовій кислоті/Г.А. Галстян, І.М. Плужник // Вісник Східноукраїнського державного університету.-1999.-Т.20, №4.- С.18-19.

19. Schonbein Ch.F.// Pogg. Ann.-1940.- N.49.- P.616.

20. Harries C.D. Untersuchungen uber die naturlichen und kunstlichen Kautschukarten // Berlin.- 1919.- S.216.

21. Розумовський С.Д., Юр'єв Ю.М., Цисковський В.К. Термічне розкладання продуктів реакції озону із циклоолефінами // Ж. орган. хімії. -1970.-Т 6.- С.254 -260.

22. Меньяйло А.Т., Покровська І.Є., Яковлева А.К. Одержання адипінової кислоти озонолізом циклогексену // Нафтохімія. -1967.-Т.7. - №1. - С.70 -75.

23. Меньяйло А.Т., Поспелов М.В. Реакції озону з олефінами // Успіхи хімії.- 1967.- Т.36.-№4. -с.662 – 685.
24. Beley P.S. // Oxidation. N-Y.-1959. -V.1.- P.259.
25. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Olefinic Compounds // N-Y, L. Academic Press .-1978.- V.1.- P.42.
26. Розумовський С.Д. Кисень-елементарні форми та властивості // М.-Ізд. Хімія.-1979.-с.301.
27. Розумовський С.Д., Шопов Д.М., Раковський С. К., Заїков Г. Є. Озон та його реакції з органічними сполуками // Софія-Болг. АН-1983.-с.287.
28. Harries C. Uber die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen // Chemisches Central-Blatt.-1906.-B.1.-S.542-548.
29. Harries C. Uber die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen // Chemisches Central-Blatt-1908.-B.1.-S.-449-450.
30. Wibaut J.P., Naayman P.W. Ozonization of o-xylene and the Structure of the benzene ring // Nature (London) - 1939.-V.144.-P.290.
31. Naayman P.W., Wibaut J.P. Quantitative investigation of the Ozonization of o-xylene and 1,2,4-trimethylbenzene. A chemical proof of the equivalence of the six C'-C bonds in the benzene ring // Rec. Trav. Chim.-1941.-V.60.-P.842-867.
32. Wibaut J.P. Ozonization and ozonolyses of aromatic and heterocyclic compounds in the determination of the structure of molecules // J.Chim.Phys.-1956.-V.54.-P.143-153.
33. Wibaut J.P., Sixma T.L. Kinetical experimentals on Ozonization Reactions. III The Ozonization Velocities of Some Benzene Derivatives // J. Rec. Trav. Chim. - 1952.- №7.-P.761-768.
34. Розумовський С.Д., Ніазашвілі Г.А., Титорський І. А., Юр'єв Ю.М. та ін Синтез та дослідження властивостей полімерних озонідів // Високомолекулярні сполуки-1971.-Т.13А.- №1. -С.190-199.
35. Levine A.A., Cole A.G. The ozonides of ortho-xylene and the structure of the benzene ring // J.Am.Chem.Soc.-1932.-V.54.-№1.-P.338-341.

36. Nakagawa T.W., Andrews L.I., Keefer R. M.. The kinetics of Ozonization of Polyalkylbenzenes // J.Am.Chem.Soc.-1960.-V.82.-P.269-276.
37. Rupe H., Hirscheman. The action of ozone on benzoic acid and phenyl aliphatic acids // Helv.Chim. Acta.-1931.-V.14. -P.49-56.
38. Комісаров В.Д., Комісарова І.І. Утворення фенолу при озоноліз бензолу // Изв. АН. Сер.хім.- 1973.-№3.-с.677-679.
39. Комісарів В.Д. Механізм окислення озоном насичених органічних сполук: Автореферат. дис...докт.хім.наук: 02.00.04.- Уфа.-1989.-с.44.
40. Розумовський С.Д., Заїков Г.Є. Кінетика та механізм реакції озону з ароматичними вуглеводнями // Изв. АН. Сер. хім. - 1971. - № 12. -С.2657-2664.
41. Bernatck E., Karlsen E., Ledaal T. Acidolytic ozonolyses of benzene and some homologs. // Acta Chem.Scand.-1967.-V.21-N5.-P.1229-1233.
42. Котрелл Т. Міцність хімічних зв'язків// М.-І.Л.-1956.-с.254.
43. Шляпінтох В.Я., Кефелі А.А., Гольденберг В.І., Розумовський С.Д. Про механізм хемілюмінісценції в реакціях рідкофазного окислення органічних речовин озоном // Докл. АН СРСР. - 1969. - Т. 186. - С.1132-1136.
44. Шерешовець В.В., Комісарів В.Д., Денисов О.Т. Кінетика та механізм окислення кумолу озонованим киснем // Изв. АН СРСР. Сер. хім. - 1979. - №6.-с.1212-1219.
45. Комісарів В.Д., Герчіков А.Я., Галімова Л.Г., Денисов Є.Т. Ланцюгова реакція окислення озоном органічних речовин // ДАН СРСР. – 1973. – Т. 213.- № 4. – с.881-883.
46. Якобі В.А., Пономарьов Б.А., Галстян Г.А. та ін Рідкофазне каталітичне окислення озоном // Автоматизація та вдосконалення технології хімічної виробництв.- Донецьк-Донбас.-1972.-С.102-107.
47. А.с. 128547 СРСР. Спосіб окислення 2,2'-добензантронілу в 16,17-діоксівіолантрон. Плакідін В.Л., Якобі В.А.-№ 6363341-Заявл.12.08.1959.- Оpubл.15.05.1960.- Бюл.№ 20.48. А.с. 479792 СССР Способ получения

пурпурина. Якоби В.А., Ключко В.М., Трухальева Е.Г., Белецкая М.П.-№ 1928907.-Заявл. 01.06.1975- Опубл. 05.08.1975.- Бюл.№ 29.

49. Плакідін В.Л., Якобі В.А., Карпукін П.П., Похіла С.Є. Каталітичне окислення 2,2'-добензантронілу озono-кисневою сумішшю. Кінетика та каталіз. – 1962.-Т.3.-№ 2.-С.292-296.

50. А.с. 476492 СРСР. Спосіб визначення діоксовіолантрон у діоксिवіолантроні. Якобі В.А., Якобі А.Я., Котомін Л.П. -№ 1856544.- Заявл.11.12.1972.- Опубл. 05.07.1975 - Бюл. № 25.

51.А.с. 513303 СРСР Спосіб диференціального спектрометричного визначення 4,4-добензантронілу. Якобі В.А., Якобі А.Я., Одарич Л.А., Чуднова О.М. - № 1945207. - Заявл. 12.07.1973. - Опубл. 05.05.1976. - Бюл. № 17.

52. А.с. 491887 СРСР. Спосіб комплексного визначення діоксовіолантрон у діоксिवіолантроні. Якобі В.А., Якобі А.Я., Чуднова О.М., Ключко С.І. - №1852732. - Заявл. 30.11.1972. - Опубл. 15.11.1975. - Бюл. № 42.

53.Галстян Г.А., Ведерніков В.В., Гудим О.М. Кінетика взаємодії озону з п-нітротолуолом та продуктами його окислення // Изв. вищих навчальних закладів. Хімія та хім.технологія.-1983.-Т.26.-№ 9.-с.1041-1044.

54.Галстян Г.А., Мацегора Л.А., Рістер О.І. Дослідження процесу окислення п-нітротолуолу озonoповітряною сумішшю // Журн.прикл.хімії.-1982.-Т.55-№11.-с.2547-2552.

55. А.с. 740744 Спосіб отримання ароматичних альдегідів. Галстян Г.А., Галстян Т.М.-№ 2526147.-Заявл.14.09.1977.-Опубл.15.06.1980.-Бюл.№ 22.

56. А.с. 1351040 Спосіб отримання нітроацетофенонів. Галстян Т.М., Якобі В.А., Захаров Є.В., Єфремов Ю.В.-№ 3782241.-Заявл.17.08.1984.-Без права опубл.у відкритій пресі.

57. Галстян Т.М., Галстян Г.А., Якобі В.А. Окислення п-нітроетилбензолу озонованим киснем у розчині оцтової кислоти // Тез. Всесоюзної конференції "Озон, опалення та застосування".-М.-1991.-с.73.

58. Якобі В.А., Галстян Г.А., Пономарьов Б.А., Клочко В.М. Дослідження кінетики та механізму реакції каталітичного окиснення ароматичних сполук озоном // Тез. Всесоюзного симпозіуму з бензоїдних сполук.-М.-Ізд.Наука.-1974.-С.76-77.
59. А.с. 449029. Спосіб отримання конденсованих поліциклічних ароматичних карбоксильних сполук. Сіміков В.Г., Якобі В.А. та ін. -№ 1801611.-Заявл.26.06.1972.-Опубл.05.11.1974.-Бюл.№ 41.
60. Сіміков В.Г., Якобі В.А., Плакідін В.Л., Карпухін П.П. Окислення пірена двоокисом марганцю // Журн.прикл.хім.-1973.-Т.46.-№10.-с.2353-2355.
61. А.с. 148177. Спосіб отримання 6,15-діоксівіолантрона. Плакідін В.Л., Якобі В.А., Похіла С.Є. - №742028. - Заявл. 17.08.1961. - Опубл. 21.06.1962. - Бюл. № 47.
62. Галстян Т.М., Галстян Г.А., Якобі В.А., Погорелова І.П. Окислення 2-метилнафталіну озонованими розчинами // Тез. доп. II Всесоюзної конференції "Озон, отримання та застосування".-М.-1991- С.75.
- 63.Галстян Г.А., Галстян Т.М., Якобі В.А. Окислення мезитилену озонорисневою сумішшю // Нафтохімія-1975.-Т.15.-№ 4.-С.575-578.
64. Галстян Г.А., Якобі В.А., Дворцевий М.М. Рідкофазне окислення алкілбензолів, ініційоване озоном // Нафтохімія.-1976.-Т.16.-№ 3.-С.405-410.
65. Галстян Г.А., Якобі В.А., Галстян Т.М. Рідкофазне каталітичне окислення п-нітротолуолу озонорисневою сумішшю // Журн.прикл.хім.-1978.-Т.51.-№ 1.-с.133-136.
66. Карпухін П.П., Якобі В.А., Козорез Л.А., Пономарьов Б.А. Окислення 2-метилантрахінону та його похідних // Журн.прикл.хім. -1971.-Т.44.-№10.-с.2295-2299.
67. А.с. 545136. Спосіб отримання 1,2,3-триазол-4,5-дикарбонової кислоти. Тюпало Н.Ф., Степанян А.А., Якобі В.А. та ін. № 2080628.-Заявл.04.12.1974.- Без права опубл. у відкритий друк.

68. Тюпало Н.Ф., Якобі В.А., Бернашевський Н.В. Дослідження реакції окислення 2-метил-5-етилпіридину озоном у кислому середовищі // Укр.хім.журн.-1974.-Т.10.-№ 7-с.749-752.
69. Галстян Г.А., Якобі В.А., Рістер І.А., Галстян Т.М. Дослідження хлорування сульфокислоти антрахінону в присутності озону // Журн.прикл.хім.-1976.-Т.49.-№ 6.-с.1330-1334.
70. Галстян Г.А., Якобі В.А., Шкуренко Л.Г., Кліпач Л.В. Застосування озону для очищення стічних вод виробництва сульфокислоти антрахінону // Матеріали II Всесоюзної конференції з озону.-М.-МГУ.-1977.-с.111.
71. Каштанов Л.І., Олещук О.І. Вивчення окислення фенолу озоном у воді та сірчаній кислоті у присутності сірчаноокислого марганцю // Журн.общ.хім.-1937.-Т.7.-№ 9.-с.1413-1416.
72. Wibaut J.P., Sixma F.L. Kinetical experimentals on Ozonization Reactions. III The Ozonization Velocities of Some Benzene Derivatives // J. Rec. Trav. Chim.- 1952.- V. 71.- № 7.-P.761-768.
73. Плакідін В.Л., Якобі В.А., Похіла С.Є. Каталітичне окиснення озонокисневою сумішшю // Тез. науково-технічної конференції.-Рубіжне.-1959.-с.31-32.
74. А.с. 147192. Спосіб отримання антрахінон-2-карбонової кислоти. Плакідін В.Л., Якобі В.А., Похіла С.Є. - №742040.-Заявл. 17.08.1961.-Опубл.01.06.1962.-Бюл. № 10.
75. А.с. 201429. Спосіб отримання 1-нітроантрахінон-2-карбонової кислоти та 1-хлорантрахінон-2-карбонової кислоти. Якобі В.А., Плакідін В.Л., Похіла С.Є. -№1088803.-Заявл. 04.07.1966.-Опубл.08.09.1967.-Бюл. № 18.
76. Якобі В.А. Озонування ароматичних сполук. Реакційна здатність органічних сполук // Сб.труд.-М.-1978.-№ 103.-с.66-92.
77. Галстян Г.А., Соколова С.М., Якобі В.А., Дворцевий М.М. Рідкофазне каталітичне окиснення алкілбензолів озонованим повітрям. Тез.докл. III Конференції по рідко фазному окисненню органічних сполук.-Мінськ.-1975.-С.196-198.

78. Якобі В.А., Пономарьов Б.А., Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф. та ін. Рідкофазне каталітичне окиснення озоном. // У сб.: Теорія та практика рідкофазного окиснення.-М.-Наука.-1974.-С.303-309.
79. А.с. 387939 СРСР. Спосіб окиснення сполук тривалентного хрому. Якобі В.А., Тюпало Н.Ф., Чумаченко А.А., Сарана Т.І., Галстян Г.А., Козорез Л.А., Тютюнник С.М. - №1456667.-Заявл.03.07.1970.-Опубл.22.06.1973.-Бюл.№ 28.
80. Бернашевський Н.В. Дис... канд.хім.наук: 02.00.03.-Захищена 19.09.1985.-Донецьк.-ІНФОУ УРСР.-с.133.
81. Тюпало Н.Ф., Якобі В.А., Бернашевський Н.В., Пономарьов Б.А., Степанян А.А. Каталітичне окиснення алкілароматичних сполук озоном у рідкій фазі // Каталіз та каталізатори. Київ. Наукова думка.-1974. - №11.-с.65-69.
82. Тюпало Н.Ф., Якобі В.А., Степанян А.А., Бернашевський Н.В. Рідкофазне каталітичне окиснення алкілароматичних N-гетероциклічних сполук // Журн.прикл.хім.-1975.-Т.58.-№ 5.-с.1086-1091.
83. Тюпало Н.Ф., Якобі В.А., Степанян А.А., Заїка Р.Г. Окиснення бензімідазолу сполуками шестивалентного хрому, ініційоване озоном // Докл.АН УРСР.-Сер.Б.-1976.-№ 11.-с.1008-1011.
84. Метелиця Д.І. Механізм гідроксилювання ароматичних сполук// Усп.хімії.-1971.-Т.40.-№ 7.-с.1175-1210.135.
- 85.Walling C., Johnson R.J. Fenton's Reagent V. Hydroxylation and sid-chain cleavage of Aromatics // J.Am.Chem.Soc. - 1975. - V.97. - N2.- P.363-367.
- 86.Walling C., Kato S. The Oxidation of Alcohols of Copper by Fenton's Reagent.The Effect of Copper Jon // J.Am.Chem.Soc.-1971.-V.93.-N17.-P.4275-4281.
87. Марголіс Л.Я. Каталітичне окиснення вуглеводнів // Успіхи хімії. – 1951.-Т.20.-№2.-с.176.
88. Сосін С.Л., Сладков А. М. Каталітичне окиснення гомологів бензолу // Успіхи хімії. - 1954. - Т. 23. - № 3. - с.377-396.

89. Halstian A., Vashkurak J., Kosenko O. Study of the ozone reaction of benzyl acetate and its derivatives in the liquid phase // Технології та інжиніринг. – 2022. - № 3(8). С. 14-22.
90. Morimoto T., Ogata J. Kinetics of the Autoxidation of Toluene Catalysed by Cobaltic Acetate // J.Chem.Soc.-1967.-В.N1.-P.62-66.
91. Іванов А.М., Хакало Л.М., Червінський К.А. Про роль бензальдегіду в каталізованому окисненні толуолу // Нафтохімія.-1969.-Т.9.-№2.-с.260-263.
92. Емануель Н.М., Денисов Є.Т., Майзус З.К. Ланцюгові реакції окислення вуглеводнів у рідкій фазі // М.-Наука. – 1965.-с.375.
93. Іванов А.М., Багіра А.М. Каталітична активність солей кобальту в процесі рідкофазного окиснення толуолу в залежності від природи аніону // Ж. прикл. хімії. – 1975.- Т.48.- №1.-с.243-247.
94. Браїдт Б.Б., Махмудов Т.М., Перазич Д.І., Соколова А.І., Хайлов В.С. Каталітичне рідкофазне окислення толуолу киснем повітря // Хімічна промисленность.-1967.-№12.-с.893-897.
95. Фомін В.А., Мазгаров А.М. Отримання бензальдегіду при окисненні толуолу молекулярним киснем // Зб. тр. Всі з. об'єднаний. Нафтохімія. – 1975. – №7.-с.151-155.
96. Селютіна Е.Ф., Макаров М.Г., Дігуров Н.Г. Послідовність утворення продуктів окислення толуолу з кобальтбромідним каталізатором в оцтовій кислоті // М.-1972.-№70.-с.43-46.
97. Іванов С.І. Окислення толуолу у присутності ацетату кобальту N-бромсунциниміда // Нафтохімія.-1976.-Т.16.-№6.-с.880-886.
98. Дігуров Н.Г., Бухаріна Т.В., Батигіна Н.А. Математична модель процесу рідкофазного окислення толуолу та етилбензолу з кобальтбромідним каталізатором // Кінетика та каталіз.-1980.-Т.21.-№3.-с.661-664.
99. Щербина Ф.Ф., Тменов Д.М. Окислення толуолу в розчині оцтової кислоти в присутності кобальтбромідного каталізатора // Нафтопереробка та нафтохімія. Київ.- 1985.-№2.-с.27-29.

100. Kin'ya Ogawa, Nobuko Tobe. A Spectrophotometric Study of the Complex Formation between Iron (III) and Sulfosalicylic Acid // Bull.Chem. Soc. Japan. -1966.-№39.-P.223-227.
101. Kamiya J. // Tetrahedron.-1966.-№22.-P.2029.
102. Стыскін Є.Л., Бондаренко А.В., Фарберов М.І. Окислення трет-алкілтолуолів у трет-алкілбензойні кислоти // Нафтохімія.-1968.-Т.8.-№3.-с.404 - 413.
103. Дігуров Н.Г., Седяров В.А., Лебедев Н.М., Настюкова Я.В. Окислення толуолу та о-ксилолу в розчині оцтової кислоти з кобальтбромідним каталізатором // - Нафтохімія.-1969.-Т.9.-№4.-с.552-558.
104. Стеба С.С., Іванов А.М., Червінський К.А. Спільна каталітична дія стеарату кобальту та тетраброметану на окислення толуолу // Ж. фіз. хімія.-1969.-Т.43.-№3.-с.772-774.
105. Захаров І.В., Баланов Л.А. Кінетика та хемілюмінесценція реакцій окислення п-ксилолу та толуолу в оцтовій кислоті, каталізованих солями кобальту та броміду // ДАН. -1970.-Т.193. - №4.-с.851.
- 106.Sakota, Koichiro, Kamiya Yoshio, Onta Nobuto // Bull. Chem.Soc.Japan.-1968.- V. 41.-№3.-с.641-646.
107. Гаєвський В.Ф., Євмененко Н.П., Матковський К.І. Дослідження кінетики окислення толуолу на кобальтбромідному каталізаторі // Нафтохімія.-1974.-№2.-Т.24.-с.256-262.
108. Proll P.J., Sutcliffe L.H. Species of cobalt (II) in acetic acid. Part II. Cobalt (II) in the presence of lithium bromide, lithium chloride and ammonium thiocyanate // J.Phys.Chem.-1961.-V.65.-P.1993-2000.
109. Proll P.J., Sutcliffe L.H. // J.Phys.Chem.-1961.-V.65.-P.435.
110. Kamiya J., Nakajima T., Sakoda K. // Bull.Chem.Soc.Japan.-1956.-V.39.-N10.-P.2211.
111. Захаров І.В., Муратов В.М. Механізм синергізму солей кобальту та марганцю в реакціях окислення метилбензолів, ініційованих бромідами // ДАН.-1971.-Т.200.-№2.-с.371-374.

112. Захаров І.В., Муратов В.М. Механізм ініціюючої дії органічних бромідів у реакціях окислення метилбензолів, каталізованих солями кобальту // ДАН - 1971.-Т.196.-№5.-с.1125-1128
113. Гольдберг В.М., Обухова Л.М. Про високу реакційну здатність перекисних радикалів в окислювально-відновлювальній реакції // ДАН - 1965.-Т.165.-№4.-с.860-863.
114. Дігуров Н.Г., Шевирьова Є.В. // Моск. хім.-техн. ін-т. Рукопис Деп. у ВІНТІ. М-1980.
115. Емануель Н.М. Успіхи хімії органічних перекисних сполук та аутоокислення // М.- Хімія.-1969.- с.495.
116. Денисов Є.Т. Константи гомолітичних рідкофазних реакцій// М.-Наука.- 1971.-с.711.
117. Розумовський С.Д., Заїков Г.Є. Кінетика та механізм реакції озону з ароматичними вуглеводнями // Изв. АН. Сер.хім.-1971.-N12.-с.2657-2664.
118. Нізашвілі Г.А., Розумовський С.Д., Титорський І.А. Склад та будова продуктів реакції озону з полібутадієном та з 3-транс-1,5,9-додекатрієном. Високомолекулярні сполуки.-1971.-Т.-135.-N3.-с.211-216.
119. Победимський Д.Г., Розумовський С.Д. Про реакцію ароматичних амінів з озонідами олефінів // Изв. АН. Сер. хім. – 1970. – N.3.-с. 602-605.
120. Комісаров В.Д., Комісарова І.М., Фаррахова Г.К., Денисов Є.Т. Ланцюгове розкладання озону у системі $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$ // Изв. АН. Сер. хім.-1979.-N6.-с.1205-1212.
121. Nangia P.S., Benson S.W. Thermochemistry and kinetics of Ozonation Reactions // I.Am.Chem. Soc.-1980.-V.102.-№9.-P.3105--3115.
122. Попов А.А., Раковський С.К., Шопов Д.М., Рубан Л.В. Механізм реакції граничних вуглеводнів з озоном // Изв. АН. Сер. хім. – 1976. – N5. - С.982-990.
123. Шерешовець В.В., Галімова Л.Г., Комісарів В.Д. Дослідження комплексоутворення з ароматичними сполуками // Изв. АН. Сер. хім.-N11.- с.2488-2492.

124. Раковський С.І., Чернова Д.А., Шопов Д.М., Парфьонов В.О. Кінетика та механізм реакції озону з кумолом. // Изв. з хімії БАН.-1978.-Т.11.-с.153-159.
- 125.Murray R.W., Kaplan M.L.. Singlet Oxygen Surces in Ozone Chemistry Chemical Oxygenation Using the Adducts between Phosphite Esters and Ozone // I. Chem. Soc.-1976.-V.91.-№10.-P.5358-5367.
- 126.Murray R.W. Singlet Oxygen.-New.-York. // Academie Press.-Chapter 3.-P.93-114.
- 127.Шерешовець В.В., Шарфіков Н.Я., Комісарів В.Д.. Кінетичний ізотопний ефект при озонуванні етанолу // Кінетика і каталіз. – 1980. – Т.21. - №6. - С.1596-1598.
- 128.Комісарова І.М., Комісарів В.Д., Денисов Є.Т. Механізм окислення бензальдегіду озонованим киснем // Изв. АН. Сер. хім. - 1978. - №9. - с.1991-1996.
129. Шендрік А.М., Мицик Н.П., Опейда Н.А. Кінетичні параметри окислення бензилового спирту // Кінетика та каталіз.-1977.-Т.18.-№4.-с.1077.
- 130.Ericson R.E., Bakalik D.E., Richards C.E., Scanlon M.A., Huddienson G.H. Mechanism of Ozonation Reactions. II. Aldehydes // I.Org.Chem. - 1966. - V.31.-№2.- P.461-466.
131. Сиров А.А., Цисковський В.К.. До питання про механізм дії озону на альдегіди // Журн. орг. хімії.-1970.- Т.6.-№7.-с.1392-1398.
- 132.Комісаров В.Д., Галімова Л.П., Комісарова І.М., Шерешовець В.В., Денисов Є.Т. Окислення органічних сполук озонованим киснем // Тез. доп. Третьої Всесоюзної конференції з рідкофазного окислення органічних сполук.-Мінськ.-1975.-с.193-194.
- 133.Janzen E.G., Evans C.A., Nishi Y. Cinetic Study of Radical Production in the Thermal Decomposition of Benzol Peroxide by Electron Spin Resonance Spin Trapping // I. Amer. Chem. Soc.- 1972.- V.94.-№94.-P.8236-8238.
134. Лур'є Ю.Ю. Довідник з аналітичної хімії // М. Хімія.-1967.-с.390.

135. Захаров І.В., Галетій Ю.В. Механізм та параметри окислення алкілароматичних вуглеводнів у присутності іонів кобальту та бромиду // Нафтохімія.-1978.-Т.18.-№4.-с.615-621.
136. Галстян Г.А. Дослідження процесу окислення метилбензолів: Дис... канд. наук: 05.17.05 – Захищена 06.05.1972. – Харків. ХПІ.-с.131.
137. Накамура А., Цуцу М. Принципи та застосування гомогенного каталізу // М.-Мир.-1963.-с.232.
138. Ravens D.A.S. Kinetics and mechanism of the autoxidation of p-toluic acid in acetic acid solution catalyzed by cobalt and manganese bromides // Trans. Faraday Soc.-1959.-V.55.-P.1768.
139. Пат.2833816 США. Preparation of aromatic polycarboxylic acids // Barker S.A. (США). Опубл. 6.05.1958.
140. Пат. 837321 Брит. Improvements in relating to an oxidation process for the production of aromatic carboxylic acids // Howard W.G. (Брит.) Опубл. 09.06.1960.
141. Захаров І.В., Гелетій Ю.В., Адамян В.А. Кобальтбромідний катализ окислення органічних сполук // Кінетика та катализ.-1988.-Т.29.-№ 5.-с.1072-1077.
142. Захаров І.В., Гелетій Ю.В. Про механізм ініціюючої функції реакціях окислення з кобальтбромідним катализатором // Докл.АН СРСР. -1974. - Т.217. - № 4.-с.852-855.
143. Двуйло Г.Ю., Галстян А.Г. Озонолітичний синтез бензойної кислоти / Modern research in world science. Proceedings of the 7th International scientific and practical conference. SPC“Sci-conf.com.ua”. Lviv, Ukraine. 2022. P. 182-183.

