

УДК 541.127: 542.943

**ОЗОНОЛІЗ 4-НИТРОЕТИЛБЕНЗЕНУ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ**

Соломатін Д. А., Галстян А. Г., Бушуєв А. С., Костенко А. Ю.

**THE OZONOLYSIS 4-NITROETHYLBENZENE IN THE ACETIC ACID**

Solomatin D. A., Galstyan A. G., Bushuyev A. S. Kostenko A. Yu.

Досліджено реакцію озонолізу 4-нітроетилбензену в оцтовій кислоті. Показано, що окиснення озonom перебігає переважно за бічними ланцюгом з утворенням 4-нітроацетофенону з виходом 78.0%. Серед проміжних продуктів реакції ідентифіковано 4-нітрометилфенілкарбінол 11.5% та до 5% продуктів озонолізу ароматичного кільця. Визначені константи швидкості реакції озону з 4-нітроетилбенzenом при різних температурах. Запропоновано механізм реакції, який пояснює отримані експериментальні дані.

**Ключові слова:** озоноліз, окиснення, озон, 4-нітроетилбензен, 4-нітроацетофенон, оцтова кислота, кінетика.

**Постанова проблеми.** Авторами робіт [1,2] було показано, що окиснення етилбензену озonom в оцтовій кислоті перебігає переважно по ароматичному кільцю з утворенням продуктів озонолізу. Сумарний вихід ароматичних продуктів в тих умовах не перевищує 35%. В роботах [3,4] відмічене, що введення в молекулу толуену електроноакцепторної нітрогрупи підвищує селективність озонування за бічним ланцюгом, при цьому вихід ароматичних продуктів зростає практично у двічі. Ми вважаємо, що за аналогією введення нітрогрупи в пара-положення молекули етилбензену призведе до підвищення стійкості ароматичного кільця до дії озону і дозволить одержувати відповідні ароматичні спирти і кетони з високими виходами.

**Мета.** В даній роботі проведено дослідження кінетики та продуктів окиснення 4-нітроетилбензену озonom в оцтовій кислоті з метою створення нових сучасних методів синтезу відповідних ароматичних кетонів та спиртів.

**Матеріали та результати дослідження.** Кінетику окиснення 4-нітроетилбензену в оцтовій кислоті досліджували за методикою, описаною у [1]. Концентрацію 4-нітроетилбензену і продуктів його

подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3м і діаметром 4мм, заповненою носієм „Інертон-супер”, з нанесеною нерухою фазою “ГГАР” у кількості 5% від маси носія за наступних умов: температура термостату – за програмою 115-220 °С за 10 хв; швидкість газу носія (азот) – 1.8; водню – 1.8; повітря – 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували нітробензен. Продукти пероксидного характеру визначали йодометричним методом. Визначення констант швидкості реакції озону з 4-нітроетилбенzenом проводили по методиці, описаній у роботі [5].

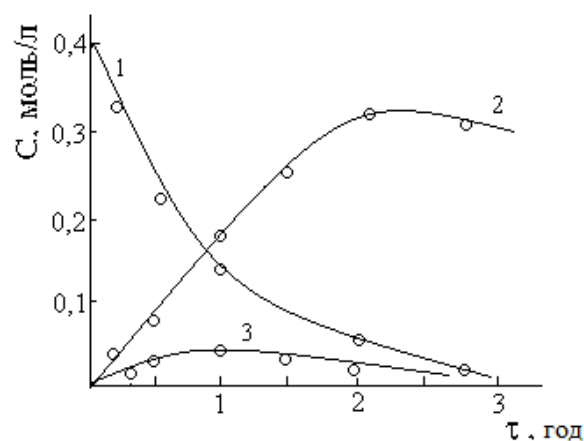


Рис.1 Кінетика окиснення 4-нітроетилбензену озonom в оцтовій кислоті при 50 °С: 1- втрата 4-нітроетилбензену, 2- накопичення 4-нітроацетофенону; 3- накопичення 4-нітрометилфенілкарбінолу; С – концентрація 4-нітроетилбензену і продуктів його перетворення, моль/л; τ – час процесу, год.  
 $[ArC_2H_5]_0 = 0,4$ ;  $[O_3]_0 = 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $\omega = 0,18$  с<sup>-1</sup>

З рис.1 видно, що при температурі 50 °С та атмосферному тиску головними продуктами окиснення 4-нітроетилбензену є 4-нітроацетофенон (78%) та 4-нітрометилфенілкарбінол (11,5%). Вихід продуктів озонолізу не перевищує 5%.

З підвищенням температури селективність утворення відповідного кетону збільшується, але після 50 °С вихід 4-нітроацетофенону поступово зменшується при постійному зрості селективності окиснення за бічним ланцюгом (табл.), що пов'язане з підвищенням швидкості окиснення від-повідного кетону до 4-нітробензойної кислоти [1].

Таблиця

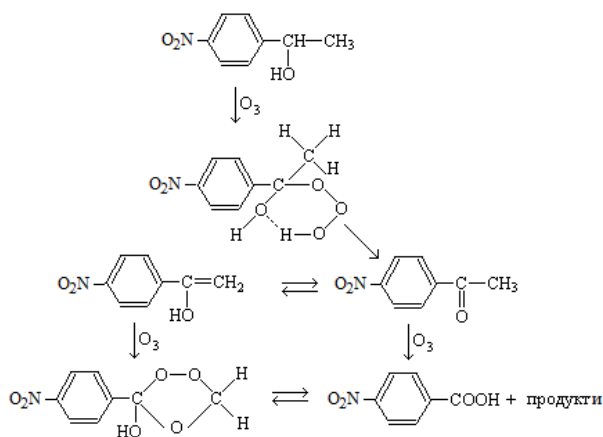
**Вплив температури на селективність і склад продуктів окиснення 4-нітроетилбензену.**

$[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4; [\text{O}_3]_0 = 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $\omega = 0,18$  с<sup>-1</sup>.

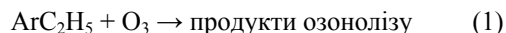
T, °C	$\tau$ , год	Відповідні продукти реакції, %			Селективність за бічним ланцюгом, %
		4-нітроацетофенон	4-нітрометилфенілкарбінол	4-нітробензойна кислота	
20	3.0	50.5	4.2	-	54.7
40	2.5	71.5	6.0	-	77.5
50	2.0	78.0	11.5	-	89.5
60	1.5	74.2	6.3	7.2	87.7
70	1.2	70.0	5.0	15.0	90.0

Отримані експериментальні і літературні дані [6,7] свідчать про утворення ароматичних продуктів окиснення 4-нітроетилбензену озonom в оцтовій кислоті відповідно до схеми.

Схема



Таким чином, окиснення 4-нітроетилбензену озonom розвивається за двома напрямками: за подвійними зв'язками ароматичного кільця з утворенням аліфатичних пероксидів і етильною групою з утворенням 4-нітрофенілметилкарбінолу та 4-нітроацетофенону (рис.1); другий напрям є переважним (2).



Реакція озону з 4-нітроетилбензеном в оцтовій кислоті при температурах до 30 °С має перший порядок по вихідних компонентах, а значення константи швидкості реакції не залежить від концентрації реагентів (рис. 2):

$$r_{\text{еф}} = k_{\text{еф}} [\text{ArC}_2\text{H}_5]_0 [\text{O}_3]_0 \quad (3)$$

Стехіометричний коефіцієнт за озonom не залежить від концентрації реагуючих речовин і близький до 1. Стехіометричний коефіцієнт визначався за співвідношенням  $n = \Delta\text{O}_3 / \Delta\text{ArC}_2\text{H}_5$ , де  $\Delta\text{O}_3$  і  $\Delta\text{ArC}_2\text{H}_5$  - витрати озону та 4-нітроетилбензену за 60 хв. у молях.

Витрати субстрату визначали методом газорідинної хроматографії (див. вище), витрати озону – за формулою:

$$\Delta\text{O}_3 = \omega \left( [\text{O}_3]_0 \tau - \int_0^\tau [\text{O}_3]_k dt \right), \text{ моль}. \quad (4)$$

Інтеграл розраховували за озonoграмою графічним методом з використанням параболічної формули Сімпсона для оцінки площини криволінійних фігур [8].

При температурах вище 30 °С ефективна константа швидкості витрати озону в умовах дослідів лінійно залежить від концентрації реагентів. Відповідно до даних рис.2

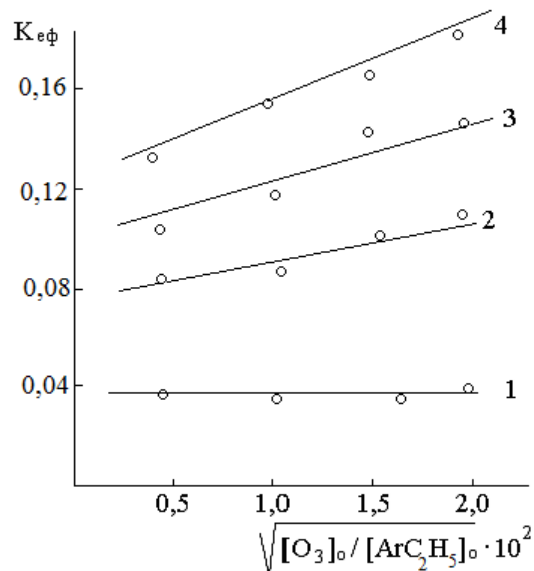


Рис.2. Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і 4-нітроетилбензену при температурах 15 (1), 30 (2), 40 (3), 50 °С (4)

$$k_{\text{эф}} = k' + k''([O_3]_0 / [ArC_2H_5]_0)^{0,5}, \quad (5)$$

а  $r_{\text{эф}} = k' [ArC_2H_5]_0 [O_3]_0 + k'' [ArC_2H_5]_0^{1,5} [O_3]_0^{0,5}$ , (6)  
де  $k'$  і  $k''$  - експериментальні параметри, залежні від температури.

Складові виразу (6) для швидкості витрати озону свідчать про те, що в умовах дослідів озон витрачається одночасно за неланцюговим іонно-радикальним (реакції 1 і 2) і ланцюговим радикальним механізмом [9]. Вираз (6) є типовим для швидкості витрати реагенту, у даному випадку - озону, який приймає участь у лімітуючій стадії продовження ланцюгу і стадії його квадратичного обриву [9] ( $r_{\text{оз}} = k'' [O_3]_0 r_1^{0,5}$ , де  $r_1 \sim [ArCH_3]_0 [O_3]_0$  - швидкість ініціювання процесу).

Характерно, що в умовах ланцюгового механізму витрачання озону, 4-нітроетилбензен окиснюється неланцюговим шляхом. Про це свідчить декілька фактів: експериментальний вираз для швидкості окиснення субстрату ( $r = k_{\text{эф}} [ArC_2H_5]_0 [O_3]_0$ ); константа швидкості окиснення 4-нітроетилбензену у вивченому температурному інтервалі (15-30 °С) не залежить від концентрації реагентів (при 40 °С і  $[ArC_2H_5]_0 = 0.1-0.4$ ;  $[O_3]_0 = (0.07-5.70) \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $k_{ArC_2H_5} = 0.04$  л/моль·с; при 50 °С  $k_{ArC_2H_5} = 0.13$  л/моль·с).

Неланцюгове окиснення 4-нітроетилбензену вказує на те, що озон витрачається за ланцюговим механізмом в реакції не з субстратом, а з іншими сполуками, вірогідніше за все - з продуктами термічного розкладу пероксидів. У зв'язку з цим, звертає на себе увагу той факт, що температура, з якої починається ланцюгове витрачання озону, співпадає з початком термічної деструкції пероксидів (рис. 3).

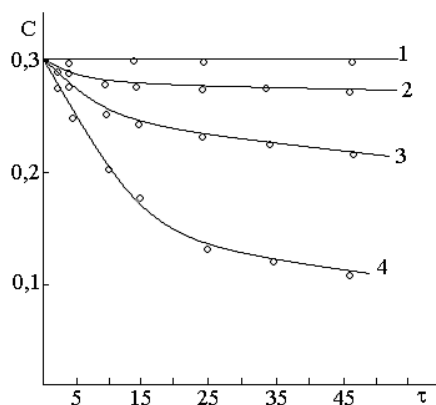


Рис.3 Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів 4-нітроетилбензену при 20 (1); 30 (2); 40 (3); 50 °С (4)

Це може свідчити про те, що ланцюгове витрачання озону є результатом його реакції з низькомолекулярними сполуками - продуктами термічного розкладу пероксидів, наприклад

аліфатичними альдегідами, які, як правило, окиснюються за ланцюговим механізмом [9].

#### Висновки.

Таким чином, показано, що введення в ароматичне кільце молекули етилбензену електроноакцепторної нітрогрупи сприяє його зміцненню до руйнівної дії озону, а селективність окиснення за бічним ланцюгом сягає 90 %. Визначено, що при температурі 50 °С окиснення вдається зупинити на стадії утворення 4-нітроацетофенону з виходом 78 %. Після години окиснення також ідентифіковано проміжний продукт реакції - 4-нітрофенілметилкарбінолу з виходом 11,5 %.

Встановлено, що окиснення 4-нітроетилбензену озonom в оцтовій кислоті представляє собою складний процес, в якому субстрат окиснюється за неланцюговим механізмом, а озон витрачається за двома напрямками: в реакції з субстратом за неланцюговим механізмом і за ланцюговим на стадії продовження ланцюгу в реакції з продуктами термічного розкладу озонідів.

#### Література

1. Галстян А. Г. Окиснення етилбензену озonom в оцтовій кислоті / А. Г. Галстян, О. О. Колбасюк, Г. А. Галстян, А. С. Бушуев // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – Т.66, №6/6. – С. 8-11.
2. Бушуев А. Окиснення етилбензену та його кисневмісних похідних озonom // А. Бушуев, О. Колбасюк, М. Лагутенко, А. Галстян // Матеріали II Міжнародної конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (APCTOS2)». – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – С.24.
3. Галстян А. Г. Кинетика и продукты окисления нитротолуолов озonom в уксусной кислоте / А. Г. Галстян, Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало // Нефтехимия. – 1998. – Т.38, №2. – С. 147-150.
4. Андреев П. Ю. О реакции озона с 2,4-динитротолуолом в растворе уксусной кислоты / П. Ю. Андреев, Г. А. Галстян, А. Г. Галстян // Журнал органической химии. -2004. – Т.40. – Вып. 11. – С. 1678-1680.
5. Разумовський С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками / С. Д. Разумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало. – Луганськ : СУДУ, 2000. – 318 с.
6. Галстян Г. А. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, С. Д. Разумовский. – Луганськ: ВУНУ, 2004. – 272 с.
7. Герчиков А. Я. Кинетика окисления метилэтилкетона озонированным кислородом в водных растворах / А. Я. Герчиков, Э. М. Курамшин, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, № 1. – С. 230-232.
8. Барышников С. В. Вычислительная математика в химии и химической технологи / С. В. Барышников, Р. Б. Медведев, Ю. Я. Фиалков. – К. : Вища школа, 1986. – 456 с.

9. Комиссаров В. Д. Цепное разложение озона в системе  $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$  / И. Н. Комиссарова, Г. К. Фаррахова, Е. Т. Денисов // Изв. АН СССР. Сер.хим. – 1979. - № 6. - С. 1205-1212.

#### References

- Galstyan A.G. Okisnennyya etilbenzeno ozonom v otstoviyi kisloti / A.G. Galstyan, O.O. Kolbasyuk, G.A. Galstyan, A.S. Bushuev // Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovyyih tehnologiy. – 2013. – Т.66, #6/6. – С. 8-11.
- Bushuev A. Okisnennyya etilbenzeno ta yogo kisnevmlsnihi pohidnih ozonom // A. Bushuev, O. Kolbasyuk, M. Lagutenko, A. Galstyan // MaterIali II Mizhnarodnoyi konferentsiyi «Aktualni problemi himiyi ta tehnologiyi organichnih rechovin (APCTOS2)». – Lviv: Vidavnistvo Lvivskoyi polItehniky, 2015. - S.24.
- Galstyan A.G. Kinetika i produkty okisleniya nitrotoluolov ozonom v uksusnoy kisloti / A.G. Galstyan, G.A. Galstyan, N.F. Tyupalo // Neftehimiya. – 1998. – Т.38, #2. – С. 147-150.
- Andreev P.Yu. O reaktsii ozona s 2,4-dinitrotoluolom v rastvore uksusnoy kisloty / P.Yu. Andreev, G.A. Galstyan, A.G. Galstyan // Zhurnal organicheskoy himii. - 2004. – Т.40. – Vyip. 11. – С. 1678-1680.
- Razumovskiy S. D. Ozon ta yogo reaktsiyi z allfatichnimi spolukami / S. D. Razumovskiy, G. A. Galstyan, M. F. Tyupalo. – Lugansk : SUDU, 2000. – 318 s.
- Galstyan G. A. Ozon i ego reaktsii s aromaticheskimi soedineniyami v zhidkoy faze / G. A. Galstyan, N. F. Tyupalo, S. D. Razumovskiy. – Lugansk: VUNU, 2004. – 272 s.
- Gerchikov A. Ya. Kinetika okisleniya metiletiketona ozonirovannym kislorodom v vodnyih rastvorah / A. Ya. Gerchikov, E. M. Kuramshin, V. D. Komissarov, E. T. Denisov // Kinetika i kataliz. – 1974. – Т. 15, # 1. – С. 230-232.
- Baryshnikov S. V. Vyichislitel'naya matematika v himii i himicheskoy tehnologii / S. V. Baryshnikov, R. B. Medvedev, Yu. Ya. Fialkov. – K. : Vischa shkola, 1986. – 456 s.
- Komissarov V. D. Tsepnoe razlozhenie ozona v sisteme  $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$  / I.N. Komissarova, G.K.Farrahova, E.T. Denisov // Izv. AN SSSR. Ser.him. – 1979. - # 6. - S. 1205-1212.

**Соломатин Д.А., Галстян А.Г., Бушуев А.С., Костенко А. Ю. Озонолиз 4-нитроэтилбензола в уксусной кислоте.**

*Изучена реакция озонолиза 4-нитроэтилбензола в уксусной кислоте. Показано, что окисление озоном протекает преимущественно по боковой цепи с образованием 4-нитроацетофенона с выходом 78.0%. Среди промежуточных продуктов реакции идентифицировано 4-нитрометилфенилкарбинол 11.5% и до 5% продуктов озонолиза ароматического кольца. Определены константы скорости реакции озона с 4-нитроэтилбензолом при различных температурах. Предложен механизм реакции, который объясняет полученные экспериментальные данные.*

**Ключевые слова:** озонолиз, окисление, озон, 4-нитроэтилбензол, 4-нитроацетофенон, уксусная кислота, кинетика.

**Solomatin D. A., Galstyan A. G., Bushuyev A. S., Kostenko A. Yu. The ozonolysis 4-nitroethylbenzene in the acetic acid.**

*The research of the reaction of the ozonolysis 4-nitroethylbenzene in the acetic acid. It is shown that oxidation by ozone takes place mainly at the side chain to form a 4-nitroacetophenone with a yield of 78.0%. Additional reaction intermediates identified 4-nitromethylphenylcarbinol 11,5% and to 5% of the ozonolysis products. Determined the rate constants of ozone reaction with 4-nitroethylbenzene at different temperatures. It studied the reaction mechanism that explains the experimental data.*

**Keywords:** ozonolysis, oxidation, ozone, 4-nitroethylbenzene, 4-nitroacetophenone, acetic acid, kinetics.

**Галстян Андрій Генрійович** – д.х.н., професор, декан факультету хімічних наук Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля, gaalst@mail.ru.

**Бушуев Андрій Сергійович** – к.т.н, доцент кафедри хімічних та фармацевтичних технологій Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля.

**Соломатін Дмитро Антонович** – аспірант кафедри хімічних та фармацевтичних технологій Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля.

**Костенко Анастасія Юрївна** - магістрант кафедри хімічних та фармацевтичних технологій Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля.

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