

УДК 547.572.1:542.943-92

*Т.С. Кулешова, А.Г. Галстян***РІДИННОФАЗНЕ ОЗОНУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ****Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, м. Рубіжне**

Показано, що при озонуванні етилбензену озоноповітряною сумішшю в ацетатній кислоті озон переважно реагує за  $\pi$ -електронною системою бензенового кільця з утворенням аліфатичних пероксидів (63%), які є рідиною світло-жовтого кольору з характерною розчинністю в ацетатній кислоті та тетрахлоретані. Вони з високою швидкістю реагують з калій йодидом, при цьому за 1 год утворюється кількість молекулярного йоду, котра відповідає одній гідропероксидній групі. Основним продуктом окиснення етилбензену за бічним ланцюгом є ацетофенон (34%). На початковій стадії реакції паралельно з ацетофеноном ідентифікується метилфенілкарбінол, який є проміжним продуктом реакції. Метилфенілкарбінол окиснюється озonom переважно за бічним ланцюгом (95%) з утворенням ацетофенону. При озонуванні ацетофенону в основному ідентифікуються продукти руйнування бензенового кільця; серед продуктів озонування за бічним ланцюгом ідентифіковано незначні кількості карбон(IV) оксиду. Характерним для реакції озонування етилбензену і ацетофенону є наявність реакції окиснювального декарбоксилування, при цьому виділяється  $\text{CO}_2$  у кількості 0,2 моль на 1 моль субстрату, що прореагував. При окисненні метилфенілкарбінолу карбон(IV) оксид не виявлено. Розглянуто хімічні схеми процесу, які дозволяють наближено зрозуміти особливості озонування етилбензену і його похідних на окремих стадіях процесу окиснення.

**Ключові слова:** озон, етилбензен, ацетофенон, окиснення, кінетика, ацетатна кислота, аліфатичні пероксиди, озоноліз.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2019-124-3-17-21

**Вступ**

Окиснення етилбензену киснем повітря у рідкій фазі є одним з перспективних методів нафтохімічного синтезу важливих для хімічної промисловості напівпродуктів –  $\alpha$ -фенілетанолу, ацетофенону та стиролу. Втім, незважаючи на привабливість цього методу, він має суттєві недоліки, а саме перебіг процесу за підвищених температур і тиску. У зв'язку з цим привертає до себе увагу дослідження реакцій озону в ряду толуену, якими показано, що застосування озону в більшості випадків дозволяє вести реакцію при низьких температурах і атмосферному тиску [1–3]. Подібні літературні дані щодо ряду етилбензену майже відсутні. Тому надані дослідження, з метою розробки перспективного методу синтезу ацетофенону та вивчення кінетики рідиннофазного окиснення етилбензену озonom у «м'яких» умовах, є актуальними.

**Експериментальна частина**

Використовували льодяну ацетатну кислоту кваліфікації «ч.д.а.», етилбензен чистотою 99% та 4-нітрохлорбензен кваліфікації «ч.д.а.» без попереднього очищення. Озон синтезували з повітря у бар'єрному розряді [4].

Дослідження здійснювали у термостатованому реакторі типу «каталітична качка» об'ємом 0,05 л. Концентрацію етилбензену і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 1 м і діаметром 3,5 мм, заповненою носієм «Інертон-Супер», з нанесеною на нього нерухомою фазою «FFAP» у кількості 5% від маси носія, за наступних умов: температура термостату – за програмою 115–175°C за 10 хв; швидкість газу носія (азот) – 1,8; водню – 1,8; повітря – 18 л/год. Як внутрішній

стандарт використовували 4-нітрохлорбензен. Визначення констант швидкості реакції озону з етилбенzenом виконували за методикою, описаною у роботі [4].

#### Результати та їх обговорення

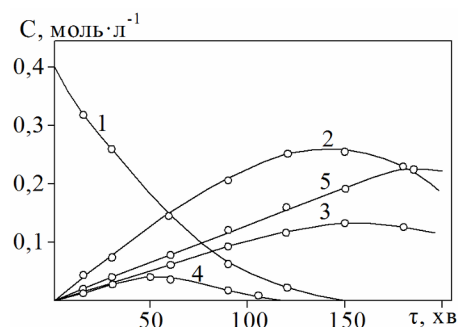
При температурі 25°C і атмосферному тиску окиснення етилбензену киснем повітря у розчині ацетатної кислоти не відбувається. У присутності озону реакція розвивається швидко, вичерпне окиснення (озонування) етилбензену за умов досліджень (рисунок) закінчується за 2,5 год.

Склад продуктів реакції свідчить про наявність двох напрямів озонування: за етильною групою і бензеновим кільцем (озоноліз). Вихід продуктів окиснення за етильною групою складає 34%. Озоноліз супроводжується руйнуванням ароматичного кільця з утворенням озонідів з подальшим їх перетворенням у аліфатичні пероксидні сполуки. Витрати етилбензену за другим напрямком досягають 63%. Близько 3% продуктів в реакції залишилися не ідентифікованими.

За умов базового дослідження (рисунок) було складено матеріальний баланс окиснення етилбензену. Як видно з табл. 1, серед продуктів окиснення етилбензену за етильною групою основним є ацетофенон. За умов вичерпного окиснення субстрату вихід його досягає 34% (рисунок).

На початкових стадіях реакції паралельно з кетоном накопичується метилфенілкарбінол. Він є проміжним продуктом окиснення етилбензену, про що свідчить характер кінетичної кривої його утворення (рисунок, крива 4), яка на 50-й хвилині має екстремум. Максимальний вміст спирту серед продуктів досягає 10%, після чого безперервно знижується, і на 125-й хвилині окиснення він вже не визначається.

Було також зафіксовано виділення  $\text{CO}_2$  – 0,2 моль на моль етилбензену, що свідчить про окиснювальне декарбоксілювання продуктів реакції.



Кінетика окиснення етилбензену озonom в ацетатній кислоті.  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0=0,4$ ;  $[\text{O}_3]_0=5,2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $V_{\text{ж}}=0,01$  л;  $\omega=30$  л·год<sup>-1</sup>.

Криві характеризують зміну концентрації етилбензену (1), озонідів (2), ацетофенону (3), метилфенілкарбінолу (4) та карбонових кислот (5)

Ацетофенон за умов дослідів є також проміжним продуктом реакції. Як видно з рисунка, після 150-ти хвилин окиснення його концентрація у розчині постійно знижується. При цьому очікувана за літературними даними бензойна кислота, утворення якої описується при окисненні ацетофенону киснем в ацетатній кислоті [5], у нашому випадку не була знайдена. В окремо поставлених дослідіах показано, що ацетофенон в досліджуваних умовах озонується з утворенням аліфатичних пероксидів (табл. 2).

За умов дослідів і застосованих методів аналізу не ідентифікується також  $\alpha$ -фенілетилгідропероксид. Проте, в реакційній масі в значних кількостях накопичуються продукти деструкції бензенового кільця (рисунок, крива 2), які є ріді-

Таблиця 1

Матеріальний баланс базового дослідження. Умови див. у підпису до рисунку

| τ, хв | Концентрація реагентів та сумарна концентрація, моль·л <sup>-1</sup> |                    |            |                         |                           |       |
|-------|--|--------------------|------------|-------------------------|---------------------------|-------|
|       | Етилбензен   | Метилфенілкарбінол | Ацетофенон | Гідропероксидні сполуки | Неідентифіковані продукти | Σ     |
| 12,5  | 0,336  | 0,012              | 0,012      | 0,040                   | 0,000                     | 0,400 |
| 25,0  | 0,282  | 0,021              | 0,026      | 0,061                   | 0,010                     | 0,400 |
| 37,5  | 0,233  | 0,032              | 0,035      | 0,090                   | 0,010                     | 0,400 |
| 50,0  | 0,180  | 0,040              | 0,050      | 0,121                   | 0,009                     | 0,400 |
| 75,0  | 0,107  | 0,027              | 0,080      | 0,177                   | 0,009                     | 0,400 |
| 100,0 | 0,053  | 0,010              | 0,096      | 0,231                   | 0,010                     | 0,400 |
| 125,0 | 0,019  | 0,000              | 0,120      | 0,250                   | 0,011                     | 0,400 |
| 150,0 | 0,000  | 0,000              | 0,136      | 0,251                   | 0,013                     | 0,400 |
| 175,0 | 0,000  | 0,000              | 0,105      | 0,235                   | 0,060                     | 0,400 |

Таблиця 2

Вплив тривалості витримки суміші розчинів аналізованих пероксидів етилбензену, ацетофенону та метилфенілкарбінолу з йодистим калієм на результати аналізу. Умови окиснення див. у підпису до рисунку

| Сполуки            | Час окиснення, хв | Концентрація пероксидів, моль·л <sup>-1</sup> |   |
|--------------------|-------------------|---|---|
|                    |                   | Після години витримки аналізованого розчину   | Після 24 год витримки аналізованого розчину |
| Етилбензен         | 15                | 0,05  | 0,05  |
|                    | 60                | 0,14  | 0,15  |
|                    | 90                | 0,205   | 0,225                                       |
|                    | 150               | 0,235   | 0,255                                       |
| Метилфенілкарбінол | 15                | 0,005   | 0,005                                       |
|                    | 45                | 0,01  | 0,01  |
|                    | 60                | 0,014   | 0,015                                       |
|                    | 70                | 0,012   | 0,012                                       |
| Ацетофенон         | 30                | 0,007   | 0,007                                       |
|                    | 120               | 0,011   | 0,0115                                      |
|                    | 450               | 0,03  | 0,031                                       |
|                    | 600               | 0,034   | 0,034                                       |

ною світло-жовтого кольору з характерною розчинністю в ацетатній кислоті та тетрахлоретані. Вони з високою швидкістю реагують з калій йодидом, при цьому за 1 год утворюється кількість молекулярного йоду, що відповідає одній гідропероксидній групі (табл. 2).

Після 24 год витримування аналізованого розчину результати аналізу не змінюються. Ці дані не суперечать літературним [6], за якими з калій йодидом швидко реагують саме гідропероксидні угруповання (зазвичай протягом години), а відновлення діалкілпероксидних угруповань закінчується за 20–24 год.

Продукти руйнування бензенового кільця містяться не тільки гідропероксидні угруповання, а, як свідчить рисунок (крива 5), і карбоксильні групи. Характерно, що концентрація карбоксилосмісних речовин у продуктах деструкції зростає пропорційно зростанню концентрації гідропероксидних угруповань (криві 2 і 5), що може свідчити про наявність в молекулі аліфатичного гідропероксиду однієї карбоксильної групи. Аналіз ІЧ-спектрів пероксидів показав відсутність смуг, характерних для бензенового кільця, але присутність смуг, характерних для груп С=О (1705–1730 см<sup>-1</sup>) і гідроксидних груп (760, 1050, 1300 см<sup>-1</sup>). Перелічені факти, а також стехіометричний коефіцієнт за озonom, який при температурі 15°C дорівнює 2, є додатковим підтвердженням цього припущення. Перелічені факти показують, що ці гідроперокси-

ди утворюються через озоніди і становлять собою мономери лінійної будови.

За прийнятою на даний час схемою Кріге щодо озонлізу ароматичного кільця [2], озоноліз етилбензену може відбуватися відповідно до схеми 1.

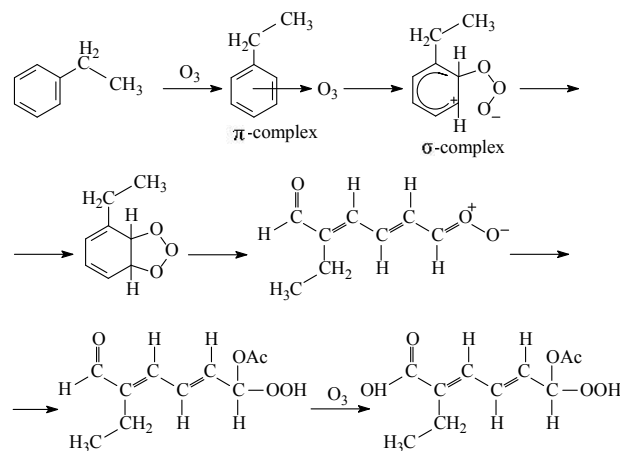


Схема 1

Утворення ароматичних продуктів озонування етилбензену відповідає схемі перетворення етильної групи, за якою пероксид етилбензену рекомбінує з утворенням спирту і альдегіду [7] з подальшим перетворенням у продукти окиснювального декарбоксилювання (схема 2).

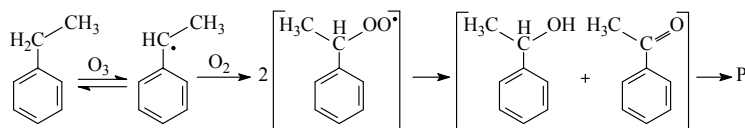


Схема 2

де Р – продукти окиснення і окиснювального декарбосилування карбонових кислот

Механізм окиснення етилбензену озоном на початкових стадіях реакції може бути наближеним до того, що описаний для ізопропілбензену [8,9] (схема 3).

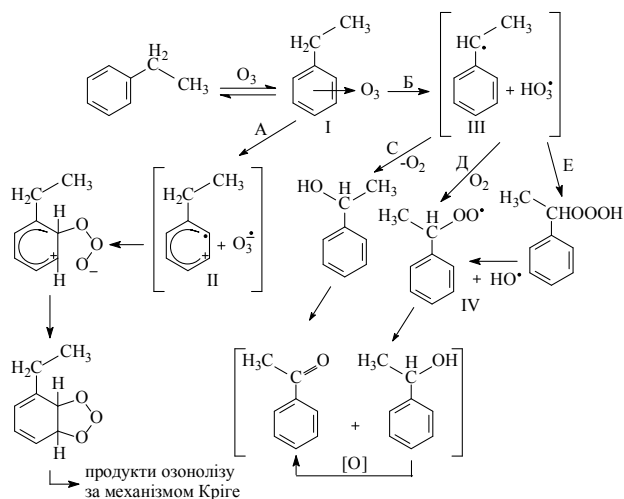


Схема 3

За наведеною схемою спочатку виникає  $\pi$ -комплекс (I), далі відбувається утворення іон-радикальної пари (II) (напряма А), або радикальної пари (III) (напряма Б). Далі напряма А розвивається за схемою Кріге (схема 1), а за напрямом Б при низьких температурах (приблизно  $-40^{\circ}\text{C}$ ) може утворюватись гідротриоксид (IV). При нормальних температурах гідротриоксид майже не ідентифікується сучасними методами аналізу у зв'язку з його нестійкістю. За цих умов перетворення відбувається за напрямками С і Д.

### Висновки

1. Окиснення етилбензену озоном в ацетатній кислоті при температурі  $15^{\circ}\text{C}$  відбувається за двома напрямками: за бічним ланцюгом (34%) і бензеновим кільцем (63%).

2. Серед продуктів окиснення за бічним ланцюгом переважає ацетофенон. Метилфенілкарбінол ідентифікується як проміжний продукт. Ацетофенон також піддається подальшому окисненню переважно за бензеновим кільцем.

3. Запропоновано схеми хімічних перетворень, які пояснюють природу селективного окиснення етилбензену за бічним ланцюгом і деструктивного окиснення бензенового кільця.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Spanggard R.J., Yao C.D., Mill T. Oxidation of aminodinitrotoluenes with ozone: products and pathways // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – Vol.34. – No. 3. – P.497-504.
2. *Utleianie alkilobenzenu ozonom w fazie cieklej* / A. Galstyan, H. Marshalok, G. Galstyan, O. Marshalok // *Przemysl Chemiczny.* – 2018. – Vol.97. – No. 11. – P.1934-1937.
3. *p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone* / Pan H., Li S., Shu M., Ye Y., Cui Q., Zhao Z. // *ScienceAsia.* – 2018. – Vol.44. – P.212-217.
4. *Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками.* – Луганськ: СУДУ, 2000. – 318 с.
5. *Дигуров Н.Г. Бухаркина Т.В., Батыгина Н.А. Математическая модель процесса жидкофазного окисления толуола и этилбензола с кобальтбромидным катализатором* // *Кинетика и катализ.* – 1980. – Т.21. – № 3. – С.661-664.
6. *Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления.* – М.: Химия, 1969. – 495 с.
7. *Daniel C.A., Sugunan S. Ceria zirconia mixed oxides prepared by hydrothermal templating method for the oxidation of ethyl benzene* // *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* – 2013. – Vol.8. – No. 2. – P.97-104.
8. *Pryor W.A., Gleicher G.J., Church D.F. Reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with ozone. Linear free-energy relationships and tests of likely rate-determining steps using simple molecular orbital correlations* // *J. Org. Chem.* – 1983 – Vol.48. – No. 23. – P.4198-4202.
9. *Characterization and catalytic activity of a novel Fe nanocatalyst as efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene, and benzylalcohol* / D. Habibi, A.R. Faraji, M. Arshadi, J.L.G. Fierro // *J. Mol. Catal. A.* – 2013. – Vol.372. – P.90-99.

Надійшла до редакції 01.02.2019

**LIQUID-PHASE OZONATION OF ETHYLBENZENE**

T.S. Kuleshova, A.G. Galstyan \*

Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Institute of Chemical Technology, Rubizhne, Ukraine

\* e-mail: aggaalst@gmail.com

Ozonation of ethylbenzene by an ozone-air mixture in acetic acid is shown to predominantly occur via the  $\pi$ -electron system of the benzene ring to form aliphatic peroxides (63%), which represent a liquid of light yellow color with a characteristic solubility in acetic acid and tetrachloroethane. They react with potassium iodide with a high rate, the amount of molecular iodine corresponding to one hydroperoxide group being formed during one hour. The main product of oxidation of ethylbenzene via the side chain is acetophenone (34%). Methylphenylcarbinol is identified together with acetophenone in the initial reaction stage, it is an intermediate reaction product. Methylphenylcarbinol is oxidized by ozone preferably by side chain (95%) to form acetophenone. As a result of ozonation of acetophenone, the products of destruction of the benzene ring are mainly identified, a small amount of carbon (IV) oxide was observed among the ozonation products via the side chain. The reaction of oxidative decarboxylation is a feature of the reaction of ozonation of ethylbenzene and acetophenone, 0.2 mol of CO<sub>2</sub> per 1 mol of the reacted substrate being released. The formation of carbon (IV) oxide was not detected in the course of the oxidation of methylphenylcarbinol. The chemical schemes of the process are considered which allow understanding in the rough the features of ozonation of ethylbenzene and its derivatives at separate stages of the oxidation process.

**Keywords:** ozone; ethylbenzene; acetophenone; oxidation; kinetics; acetic acid; aliphatic peroxides; ozonolysis.

**REFERENCES**

1. Spanggard R.J., Yao C.D., Mill T. Oxidation of aminodinitrotoluenes with ozone: products and pathways. *Environmental Science & Technology*, 2000, vol. 34, pp. 497-504.
2. Galstyan A., Marshalok H., Galstyan G., Marshalok O. Utlenianie alkilbenzenow ozonem w fazie cieklej [Oxidation of alkylbenzenes in liquid phase ozone]. *Przemysl Chemiczny*, 2018, vol. 97, no. 11, pp. 1934-1937. (in Polish).
3. Pan H., Li S., Shu M., Ye Y., Cui Q., Zhao Z. p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone. *ScienceAsia*, 2018, vol. 44, pp. 212-217.
4. Razumovskiy S.D., Galstyan G.A., Tyupalo M.F., *Ozon ta yogo reaktsii z alifatychnymy spolukamy* [Ozone and its reaction with aliphatic compounds]. SUDU Publishers, Luhansk, 2000. 318 p. (in Ukrainian).
5. Digurov N.G. Buharkina T.V., Batygina N.A. Matematicheskaya model protsessa zhidkofaznogo okisleniya toluola i etilbenzola s kobaltbromidnyim katalizatorom [Mathematical model of the process of liquid-phase oxidation of toluene and ethylbenzene with cobalt bromide catalyst]. *Kinetika i Kataliz*, 1980, vol. 21, no. 3, pp. 661-664. (in Russian).
6. Emanuel N.M., *Uspekhi khimii organicheskikh perekisnykh soedinenii i avtookisleniya* [Progress in chemistry of organic peroxide compounds and auto-oxidation]. Khimiya, Moscow, 1969. 495 p. (in Russian).
7. Daniel C.A., Sugunan S. Ceria zirconia mixed oxides prepared by hydrothermal templating method for the oxidation of ethyl benzene. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2013, vol. 8, no. 2, pp. 97-104.
8. Pryor W.A., Gleicher G.J., Church D.F. Reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with ozone. Linear free-energy relationships and tests of likely rate-determining steps using simple molecular orbital correlations. *Journal of Organic Chemistry*, 1983, vol. 48, pp. 4198-4202.
9. Habibi D, Faraji A.R., Arshadi M., Fierro J.L.G. Characterization and catalytic activity of a novel Fe nano-catalyst as efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene, and benzylalcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, vol. 372, pp. 90-99.