

*О.О. Колбасюк, А.С. Бушуєв, Г.А. Галстян***КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ КАТАЛІТИЧНОЇ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З ЕТИЛБЕНЗЕНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ****Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля (м. Рубіжне)**

Досліджено кінетику каталітичного окиснення етилбензену озонотвільною сумішшю в оцтовій кислоті. Встановлено, що селективність окиснення етилбензену за етильною групою суттєво підвищується в присутності манган(II) ацетату, є дещо нижчою за умов каталізу кобальт(II) ацетатом, і майже не змінюється при використанні ацетатів паладію, нікелю та хрому. В присутності манган(II) ацетату при температурі 283 К селективність окиснення за бічним ланцюгом сягає 76%. В продуктах реакції знайдено ацетофенон (66%), метилфенілкарбінолацетат (10%), «слідів» кількості фенілглюксілової та бензойної кислот, а у відхідних газах – карбон(IV) оксид. Суттєве значення озону за умов каталізу полягає в генеруванні окисненої форми мангану (Mn(IV)), який ініціює окиснення етилбензену за бічним ланцюгом. На 1 моль етилбензену, що прореагував, витрачається 3,6 моль озону, що значно перевищує його теоретичні потреби на утворення ацетофенону та метилфенілкарбінолацетату. Початкова швидкість окиснення етилбензену залежить від концентрації субстрату, каталізатора та озону і має перший порядок за цими реагентами. Розглянута схема окиснювально-відновного каталізу, за яким окиснення етилбензену відбувається як іоно-радикальна неланцюгова реакція.

**Ключові слова:** каталіз; кінетика; механізм; озон; етилбензен; метилфенілкарбінол; ацетофенон.

**Вступ**

В попередній роботі [1] було показано, що в системі озон – етилбензен (I) – оцтова кислота (II) протікають конкуруючі реакції озону з бензеновим кільцем (озоноліз) та етильною групою: основним напрямом є руйнування ароматичної системи (60%) з утворенням кисневмісних аліфатичних продуктів; серед продуктів окиснення за бічним ланцюгом знайдено метилфенілкарбінол (III), ацетофенон (IV) (34%) та «сліди» бензальдегіду. Спрямувати окиснення I переважно за бічним ланцюгом за умов озонолізу неможливо, втім відомо, що озоноліз запобігається при окисненні метилбензенів у присутності солей металів змінної валентності (Co(OAc)<sub>2</sub>, Mn(OAc)<sub>2</sub> тощо) [2]. В зв'язку з цим у даній роботі наведено дослідження кінетичних особливостей реакції озону з I в присутності манган(II) ацетату з метою виявлення можливості селективного окиснення I озonom з утворенням сполук III і IV – важливих продуктів органічного синтезу.

**Експериментальна частина**

Методика виконання окиснення, попередня підготовка реагентів і методики аналізів опи-

сані в роботі [1].

**Результати та їх обговорення**

Каталіз реакції окиснення I озonom в оцтовій кислоті вивчали при температурі 283 К з використанням ацетатів мангану, кобальту, паладію, нікелю та хрому. Як видно з таблиці селективність окиснення I за етильною групою суттєво підвищується в присутності манган(II) ацетату, є дещо нижчою за умов каталізу кобальт(II) ацетатом, і майже не відрізняється від селективності, що спостерігається при озонуванні без каталізатора, і в присутності ацетатів паладію, нікелю та хрому. При цьому, незалежно від природи металу, основним продуктом ароматичного характеру, що піддається ідентифікації, є переважно IV. Висока каталітична активність манган(II) ацетату порівняно з солями паладію, нікелю та хрому пояснюється великою окисно-відновним потенціалом пари  $Me^{n+1}/Me^n$ . Пониження відносно солі мангану селективність за IV в присутності кобальт(II) ацетату, який має найвищий окисно-відновний потенціал в наведеному ряді, є результатом подальшого окиснення IV.

**Каталітичне окиснення I озонотвітряною сумішшю в кислоті II при температурі 283 К:  $[I]_0=0,4$ ;  $[Kt]=0,1$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[O_3]_0=5,2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>**

Каталізатор	E <sub>о</sub> , [3]	Продукти окиснення за бічним ланцюгом, %	
		III	IV
—	—	0	34
Co(OAc) <sub>2</sub>	1,81	3	40
Mn(OAc) <sub>2</sub>	1,51	9	55
Ni(OAc) <sub>2</sub>	1,50	0	34
Pd(OAc) <sub>4</sub>	0,99	0	28
Cr(OAc) <sub>3</sub>	0,74	0	35

З вищенаведеного витікає, що найбільш ефективним каталізатором озонування I є манган(II) ацетат. У відсутності озону каталітична активність манган(II) ацетату помітно не проявляється. За 10 год витримування розчину, через який барботується повітря, концентрація I майже не змінюється, каталізатор знаходиться у відновній формі, а окисненні за бічним ланцюгом не утворюються. Окиснення озонотвітряною сумішшю розвивається з високою швидкістю (рис. 1). Вичерпне окиснення I закінчується за 60 хв, Mn(II) вже за перші 15 хв переходить у окиснену форму Mn(IV), за цей час його концентрація досягає початкової концентрації Mn(II) і далі залишається незмінною (рис. 1; кр. 1), при цьому розчин має інтенсивно фіолетове забарвлення.

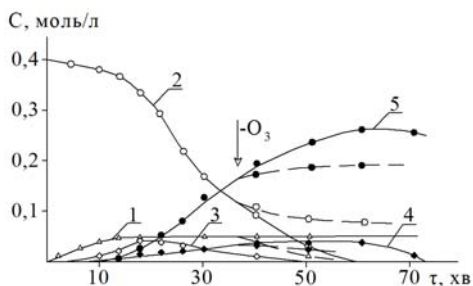


Рис. 1. Каталітичне окиснення I озонотвітряною сумішшю в кислоті II при 283 К:  $[I]_0=0,4$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[Mn(OAc)_2]_0=0,04$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[O_3]_0=5,2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>: 1 – [Mn(IV)]; 2 – I; 3 – III; 4 – метилфенілкарбінолацетат (V); 5 – IV

Кінетична крива витрачання I (рис. 1, кр. 2) в початковий період характеризується безперервно зростаючою швидкістю окиснення, яка задовільно корелюється зі швидкістю накопичення Mn(IV) (рис. 1, кр.1). Коли  $[Mn(IV)]$  досягає  $[Mn(II)]_0$  окиснення переходить в стаціонарний режим з постійною швидкістю витрачання субстрату (рис. 1, кр. 2). Якщо каталізатор використовувати в окисненій формі, I окиснюється відразу з максимальною швидкістю (рис. 2, кр. 2).

При цьому концентрація Mn(IV) спочатку дещо знижується, а потім підвищується до початкової (рис. 2, кр. 1). Важливою умовою перебігу реакції є безперервність подачі озону в систему, невиконання якої гальмує реакцію аж до її припинення (рис. 1, лінії штрих пунктиром). Витрата озону на моль I дорівнює 3,6 моль, що значно перевищує теоретичні потреби на утворення IV. Початкова швидкість окиснення I лінійно залежить від концентрації субстрату, каталізатору та озону і має перший порядок за цими реагентами:

$$-\frac{d[ArCH_2CH_3]}{dt} = k_{\text{эф}} [ArCH_2CH_3]_0 [Mn(OAc)_2]_0 [O_3]_0 \quad (1)$$

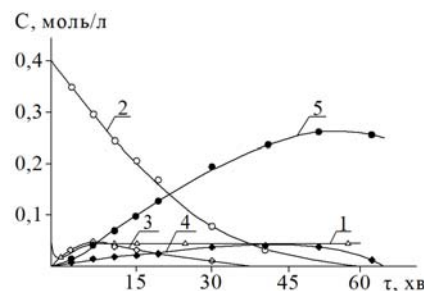
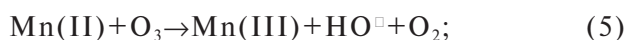
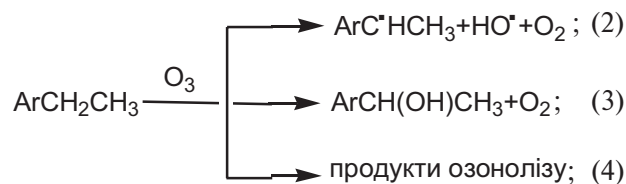


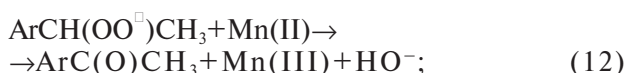
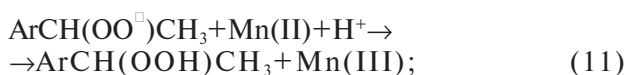
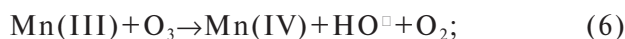
Рис. 2. Каталітичне окиснення I озонотвітряною сумішшю в кислоті II при 283 К:  $[I]_0=0,4$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[Mn(OAc)_2]_0=0,04$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[O_3]_0=5,2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>: 1 – [Mn(IV)]; 2 – I; 3 – III; 4 – V; 5 – IV

Загальна селективність окиснення I при температурі 283 К досягає 76% (рис. 2). Основними продуктами реакції є IV (66%) і V (10%). Знайдені «слідові» кількості фенолглюксілової та бензойної кислот, а у відхідних газах – CO<sub>2</sub> (0,2 моль CO<sub>2</sub> на моль I, що прореагував). Гідропероксид I в продуктах реакції не виявлено.

З вищенаведеного витікає, що значення добавки солі мангану полягає в генеруванні в реакції з озонотвітряною сумішшю активних частинок що мають високу субстрактивну селективність в реакціях окиснення алкіларенів за бічним ланцюгом [4].

На підставі експериментальних та літературних даних [2,4–8] може бути запропонована наступна схема іоно-радикального окиснення I:





У відсутності солі мангану основною реакцією є (4), а III і IV утворюються за реакціями (2) і (3).

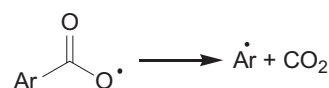
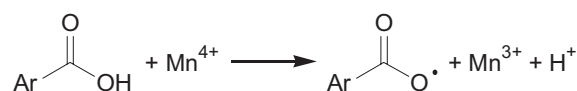
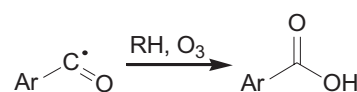
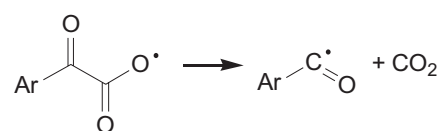
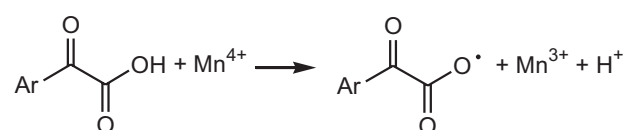
В каталітичній реакції переважає двостадійне окиснення озonom, де озон переважно реагує з відновною формою металу з утворенням Mn(IV) (6), який далі ініціює селективне окиснення за етильною групою (реакції (7) та (8)) і може приймати участь в реакції продовження ланцюга (12).

Про це свідчать і наближені розрахунки для температури 283 К. При  $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 = 0,4$ ,  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,04$ ,  $[\text{O}_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[\text{ArCH}(\text{OO}^\square)\text{CH}_3] = 6,3 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup> (розрахована за умов стаціонарності концентрацій),  $k_4 = 0,26$ ;  $k_{5+6} = 4 \cdot 10^3$ ;  $k_{7+8} \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_{10} \approx 0,6$  [7];  $k_{11} = 2 \cdot 10^2$  [2] (дані по Со(II) скорельовані відносно Mn(II) при температурі 283 К),  $k_{12} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_{13} \approx 2 \cdot 10^7$  [7] л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;  $r_{2+3+4} = 8 \cdot 10^{-5}$ ;  $r_{5+6} = 0,08$ ;  $r_{7+8} \approx 2,7 \cdot 10^{-5}$ ;  $r_{10} \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $r_{11} \approx 5,1 \cdot 10^{-6}$ ;  $r_{12} \approx 2,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $r_{13} \approx 0,08$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

За умов, коли  $r_{5+6} \gg r_{2+3+4}$ , озоноліз практично запобігається, і озон витрачається в реакціях (5) та (6). Окисна форма мангану утворюється переважно за реакціями (5) і (6), оскільки  $r_{5+6} > r_{11}$  та  $r_{12}$ . Присутність мангану переважно в окисненій формі витікає з того, що  $r_{5+6} > r_{7+8}$ . Реакція (12) хоч теоретично і можлива, але врахувати її не варто з причини відносно низької концентрації у системі ( $[\text{Mn(IV)}]/[\text{Mn(II)}] \approx 10^2$ ). Таким чином, з рівняння (1) та співвідношення швидкостей реакцій продовження ланцюга (реакції (10), (11)) і реакції рекомбінації пероксидних радикалів:  $r_{13} > r_{11} > r_{10}$  витікає неланцюгова іоно-радикальна схема окиснення I.

З рис. 2 видно, що за умов вичерпного окиснення I продукти реакції III і V є проміжними сполуками, а IV – кінцевою сполукою. Втім

наявність максимуму на кривій накопичення кетона свідчить про подальше його окиснення. Спеціальні досліди з окиснення III та IV показали, що спирт за умов каталізу за 20 хв повністю окиснюється до IV (вихід 96%), а IV цілком витрачається за 3 год. При цьому, очікувані при окисненні кетона фенолглюксілова та бензойна кислоти [9] були знайдені лише у вигляді «слідів», проте реакція супроводжувалася значним виділенням карбон(IV) оксиду (2,2 моль CO<sub>2</sub> на 1 моль витраченого IV). Останнє свідчить про те, що продукти окиснення IV – карбонові кислоти, за умов каталізу підлягають декарбоксілюванню, наприклад, за схемою [10]:



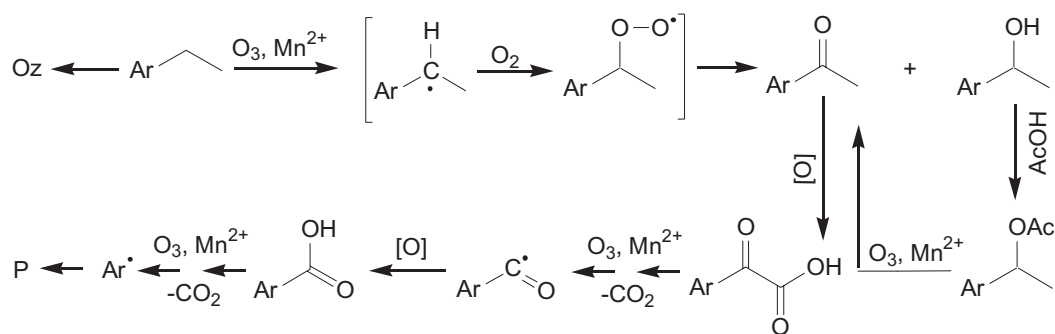
де R – будь-який радикал.

Виконане в окремих дослідах озонування бензойної кислоти – можливого продукту окиснення IV, показало, що за відсутності манган(II) ацетату озонування протікає повільно (за 5 год бензойна кислота майже не витрачається), втім в присутності каталізатора кислота повністю декарбоксілюється за 2 год з виділенням 1 моль CO<sub>2</sub> на 1 моль витраченої бензойної кислоти.

З урахуванням вищенаведеного загальної схему утворення продуктів реакції окиснення I можна записати у наступному в вигляді (схема), де Oz – озоніди, P – продукти конденсації.

#### Висновки

Таким чином показано, що в присутності манган(II) ацетату значною мірою запобігається реакція озону з бензеновим кільцем I, основним напрямком стає селективне окиснення по α-СН-зв'язку етильної групи з переважним ут-



Схема

воренням IV. Пропонується послідовність утворення продуктів окиснення. Розглянута схема окисно-відновного каталізу, за яким окиснення I відбувається як іоно-радикальна неланцюгова реакція.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кінетика окиснення етилбензену та його оксигенвмісних похідних озonom в оцтовій кислоті / А.С. Бушуєв, О.О. Колбасюк, М.А. Лагутенко, Г.А. Галстян // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2014. – № 10 (217). – С.7-9.
2. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озonom. – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: справочное издание. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Белецкая И.П., Маханьков Д.И. Окисление алкилароматических углеводородов солями переходных металлов // Успехи химии. – 1981. – Т.50. – №. 6. – С.1007-1045.
5. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2003. – 298 с.
6. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. – М.: Наука, 1965. – 365 с.
7. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола (модельная реакция). – М.: Наука, 1984. – 376 с.
8. Vöckvall Jan-Erling. Modern oxidation methods: 2nd edition / Jan-Erling Vöckvall. – Germany: Wiley-VCH, 2010. – 481 p.
9. Пат. 7371866 В2 США, МПК C07D 213/80, C07D 213/803, C07D 213/807, C07C 51/265. Preparation of aromatic and heteroaromatic carboxylic acids by catalytic ozonolysis / Jary Walther, Steinbach a. Attersee (AT); Poehlauer Peter, Linz (AT); Ganglberger Thorsten, Linz (AT); DMS Fine Chemicals Austria NFG GmbH & Co KG, Linz (AT). – № 10/437994; Заявл. 15.05.2003; Оpubл. 13.05.2008; НКИ 546/320. – 6 с.
10. Денисов Е.Т. Мицкевич Н.И., Азабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. – Минск: Наука и техника, 1975. – 334 с.

Надійшла до редакції 2.10.2015

## KINETICS AND MECHANISM OF THE CATALYTIC REACTION BETWEEN OZONE AND ETHYLBENZENE IN ACETIC ACID

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

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

The kinetics of the catalytic oxidation of ethylbenzene by ozone-air mixture in acetic acid is investigated. It is established that the selectivity of ethylbenzene oxidation by ethyl group increases significantly in the presence of manganese(II) acetate, whereas such an increase is low under the conditions of the catalysis by cobalt(II) acetate, and it almost does not change when using palladium, nickel and chromium acetates. The selectivity of the oxidation with side chain reaches 76% in the presence of manganese(II) acetate at a temperature of 283 K. Acetophenone (66%), 1-phenylethanol acetate (10%), and trace amounts of phenylglyoxylic and benzoic acids are found in reaction products; carbon(IV) oxide is detected in gaseous wastes. The main role of ozone catalysis consists in generating an oxidized form of manganese (i.e. Mn(IV)) which initiates the oxidation of ethylbenzene in side chain. We stated that 3.6 moles of ozone are consumed per 1 mole of ethylbenzene which has reacted; this is much higher than its theoretical needs for the formation of acetophenone and 1-phenylethanol acetate. The initial rate of ethylbenzene oxidation depends on the contents of substrate, catalyst and ozone; this is a first order reaction with respect to each of these reactants. A scheme of redox catalysis is considered; according to this scheme ethylbenzene oxidation occurs as an ion-radical non-chain reaction.

**Keywords:** catalysis; kinetics; mechanism; ozone; ethylbenzene; acetophenone; manganese.

## REFERENCES

1. Bushuev A.S., Kolbasiuk O.O., Lagutenko M.A., Galstyan G.A. Kinetika okisnennya etilbenzena ta yogo oksygenvmisnykh pokhidnykh ozonom v otcoviy kysloti [Kinetics of the oxidation of ethylbenzene and its derivatives containing oxygen by ozone in acetic acid]. *Visnyk Shkhdnoukrains'kogo Natsional'nogo Universytetu im. V. Dalya*, 2014, no. 10 (217). pp. 7-9. (in Ukrainian).
2. Galstyan G.A., Tyupalo N.F., Galstyan A.G., *Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticheskikh soedinenii ozonom* [The liquid-phase catalytic oxidation of the aromatic compounds by ozone]. Volodymyr Dahl East Ukrainian National University Publishers, Lugansk, 2009. 415 p. (in Russian).
3. Lur'e Yu.Yu., *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook on analytical chemistry]. Khimiya, Moscow, 1967. 390 p. (in Russian).
4. Beletskaya I.P., Makhan'kov D.I. Okislenie alkylaromaticheskikh uglevodorodov solyami perekhodnykh metallov [Oxidation of alkylaromatic hydrocarbons by the transition metal salts]. *Uspekhi Khimii*, 1981, vol. 50, no. 6, pp. 1007-1045. (in Russian).
5. Galstyan G.A., Tyupalo N.F., Razumovskiy S.D., *Ozon i ego reaktzii s aromaticheskimi soedineniyami v zhidkoi faze* [Ozone

and its reaction with aromatic compounds in the liquid phase]. Volodymyr Dahl East Ukrainian National University Publishers, Lugansk, 2003. 298 p. (in Russian).

6. Emanuel' N.M., Denisov E.T., Mayzus Z.K., *Tsepnye reaktsii okisleniya uglevodorodov v zhidkoi faze* [Chain-oxidation reaction of the hydrocarbons in the liquid phase]. Nauka, Moscow, 1965. 365 p. (in Russian).

7. Emanuel' N.M., Gal D., *Okislenie etilbenzola (model'naya reaktsiya)* [The oxidation of ethylbenzene (the model reaction)]. Nauka, Moscow, 1984. 376 p. (in Russian).

8. Backvall Jan-Erling, *Modern oxidation methods*. Wiley-VCH, 2010. 481 p.

9. Walther J., Poehlauer P., Ganglberger T., *Preparation of aromatic and heteroaromatic carboxylic acids by catalytic ozonolysis*. Patent US, no. 7371866 B2, 2008.

10. Denisov E.T., Mitskevich N.I., Agabekov V.E. *Mekhanizm zhidkofaznogo okisleniya kislorod-soderzhashchikh soedinenii* [The mechanism of the liquid phase oxidation of oxygen-containing compounds]. Nauka i Tekhnika Publishers, Minsk, 1975. 334 p. (in Russian).