

УДК 547.572.1:542.943-92

*А.Г. Галстян^а, А.С. Бушуєв^б, А.О. Красильнікова^б, М.С. Журба^б***ОКИСНЕННЯ 4-БРОМАЦЕТОФЕНОНУ ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ**^а Київський національний університет технологій та дизайну, м. Київ, Україна^б ДЗ «Луганський державний медичний університет», м. Рубіжне, Україна

Вивчено кінетику і механізм окиснення 4-бромацетофенону озonom у розчині оцтової кислоти. Показано, що 77% вихідної речовини окиснюється за бензеновим кільцем; серед продуктів озонування за бічним ланцюгом ідентифіковано 8% 4-бромбензойної кислоти та незначні кількості вуглець(IV) оксиду. Основними продуктами реакції є аліфатичні пероксидні сполуки, які мають у своїй структурі одну гідрпероксидну групу. Показано, що найбільш ефективним каталізатором реакції озонування 4-бромацетофенону в оцтовій кислоті за бічним ланцюгом є манган(II) ацетат. Висока селективність за бічним ланцюгом досягається лише при достатньо високих концентраціях каталізатора ($[Mn(OAc)_2]_0 : [AgH]_0 = 1:4$). Основним продуктом каталітичного окиснення 4-бромацетофенону є 4-бромбензойна кислота з виходом 82,5%. Знайдені залежності швидкості окиснення 4-бромацетофенону озonom від концентрації реагуючих речовин описуються рівнянням третього порядку, тобто швидкість реакції має перший порядок за кожним реагентом. Встановлено, що визначальне значення в селективному окисненні 4-бромацетофенону має двостадійне окиснення, за яким озон переважно реагує з відновленою формою мангану, а впровадження субстрату в окиснення за бічним ланцюгом здійснюється за реакцією з окисненою формою металу. За результатами досліджень запропоновано механізм каталітичного озонування 4-бромацетофенону в оцтовій кислоті, який передбачає іоно-радикальне неланцюгове окиснення субстрату до відповідної бензойної кислоти.

Ключові слова: окиснення, озон, кінетика, 4-бромацетофенон, 4-бромбензойна кислота, манган(II) ацетат, оцтова кислота.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-138-5-37-42

Вступ

В роботі [1] було показано, що 4-бромацетофенон порівняно з 4-бромметилбенzenом є більш стійким до дії озону. Передбачається, що при озонуванні 4-бромметилбензену він утворюється переважно за реакцією диспропорціювання пероксиду і є основним продуктом реакції зі збереженою ароматичною структурою [1]. Максимум його накопичення припадає на час повної конверсії субстрату, після чого він повільно витрачається. Шляхи перетворення 4-бромацетофенону до кінця не вивчено. Деякі автори [2,3] вважають, що окиснення відбувається за кето- або енольною формою з утворення відповідної бензойної кислоти, інші – за бензеновим кільцем з утворенням озонідів, а потім аліфатичних пероксидних сполук [4].

Метою даної роботи є дослідження кінетики реакції 4-бромацетофенону з озonom в оцтовій кислоті для визначення його місця і значення в процесі окиснення 4-бромметилбензену.

Експериментальна частина

Для проведення лабораторних досліджень використовували льодяну оцтову кислоту фірми «Sigma» кваліфікації «х.ч.»; 4-бромацетофенон фірми «Acros organics» кваліфікації «х.ч.»; ацетати металів (Mn, Co, Ni, Fe) кваліфікації «х.ч.» без додаткового очищення.

Перед початком окиснення у конічній колбі об'ємом 20 мл, спорядженій магнітним перемішувачем, розчиняли розраховану кількість 4-бромацетофенону і каталізатора (за необхідністю) у 10 мл льодяної оцтової кислоти. Одержаний розчин завантажували в термостатовану

скляну колонку з перфорованим дном. Колонку з'єднували зі зворотним холодильником, термостатували за певної температури і пропускали крізь розчин озонкисневий газ. Окиснення вели до повної витрати 4-бромацетофенону. Кількісний контроль реакційної маси здійснювали методом газорідинної хроматографії.

Результати та їх обговорення

Проведені дослідження показали, що за умов дослідів в температурному інтервалі 283–333 К озон піддає 4-бромацетофенон окисненню, але досить повільно: реакція перебігає тривалий час з постійною швидкістю і закінчується за 11,5 годин за умов повної витрати кетона. Серед продуктів реакції ідентифіковано, переважно, пероксиди – продукти руйнування бензенного кільця (77,0%) (табл.) та 8% 4-бромбензойної кислоти, а у відходячих газах – невеликі кількості CO₂. Характерно, що слідові кількості бензойної кислоти відзначалося і при озонуванні ацетофенону [5]. Гідропероксид 4-бромацетофенону за β-атомом вуглецю бічного ланцюга за умов окиснення і застосованих методик не визначається.

Аліфатичні пероксиди, тобто продукти руйнування бензенного кільця, залишаються після відгону розчинника у вигляді в'язкої рідини світло-жовтого кольору, розчинні у дихлоретані, оцтовій кислоті, реагують з калій йодидом протягом однієї години, що свідчить про наявність в їх молекулі однієї гідропероксидної групи [6].

Введення в систему каталізатора манган(II) ацетату захищає бензенове кільце від деструктивної атаки озоном і основним продуктом реакції стає 4-бромбензойна кислота з виходом 82,5% (рис. 1, крива 2). Вихід озонідів не пере-

Вплив тривалості витримки розчинів аналізованих пероксидів 4-бром-ацетофенону

(умови див. у підпису до рис. 1)

Час окиснення, хв	Концентрація пероксидів, моль л ⁻¹	
	Після години витримки аналізованого розчину	Після 24 годин витримки аналізованого розчину
30	0,05	0,05
60	0,10	0,11
150	0,18	0,18
240	0,21	0,22
330	0,23	0,23
420	0,27	0,28
510	0,28	0,28
600	0,29	0,29
690	0,31	0,31

C, моль·л⁻¹

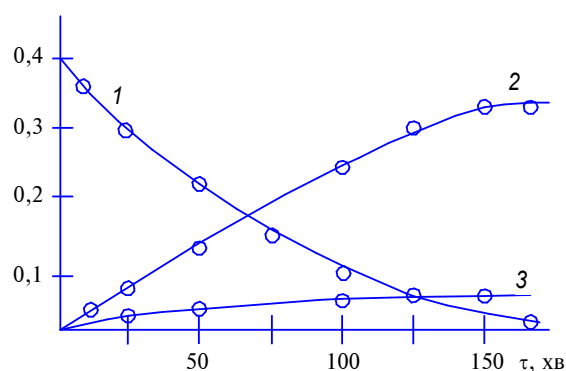


Рис. 1. Каталітичне окиснення 4-бромацетофенону озонкисневою сумішшю в оцтовій кислоті: витрата 4-бромацетофенону (1); накопичення 4-бромбензойної кислоти (2) та аліфатичних пероксидів (3). $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$, $[ArC(O)CH_3]_0 = 0,4$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,1$ моль·л⁻¹, $\omega = 30$ л·год⁻¹, $V_p = 10$ мл

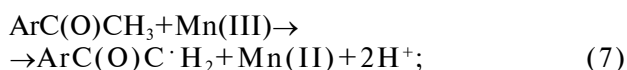
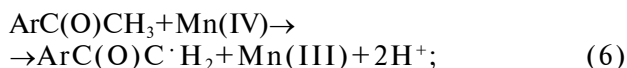
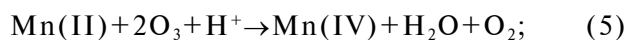
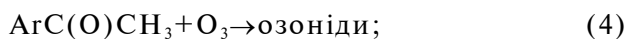
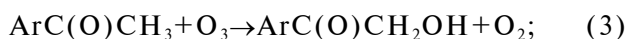
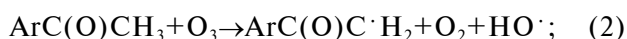
вищує 10% (рис. 1, крива 3).

На рис. 2, 3, 4 охарактеризовано кінетичні особливості каталітичної реакції озону з 4-бромацетофеноном. Залежності швидкості його окиснення від концентрації реагуючих речовин описуються наступним рівнянням:

$$r = k_{ef} [ArC(O)CH_3]_0 \cdot [Mn(II)]_0 \cdot [O_3]_0 \quad (1)$$

Розрахована за даними рис. 3, а кількість озону, що витрачається на окиснення 4-бромацетофенону, дорівнює 1 моль озону на 1 моль прореагованого 4-бромацетофенону.

На базі одержаних результатів експериментів та літературних даних [7–10] запропоновано для обговорення механізм каталітичного окиснення 4-бромацетофенону озонем у розчині льодяної оцтової кислоти:



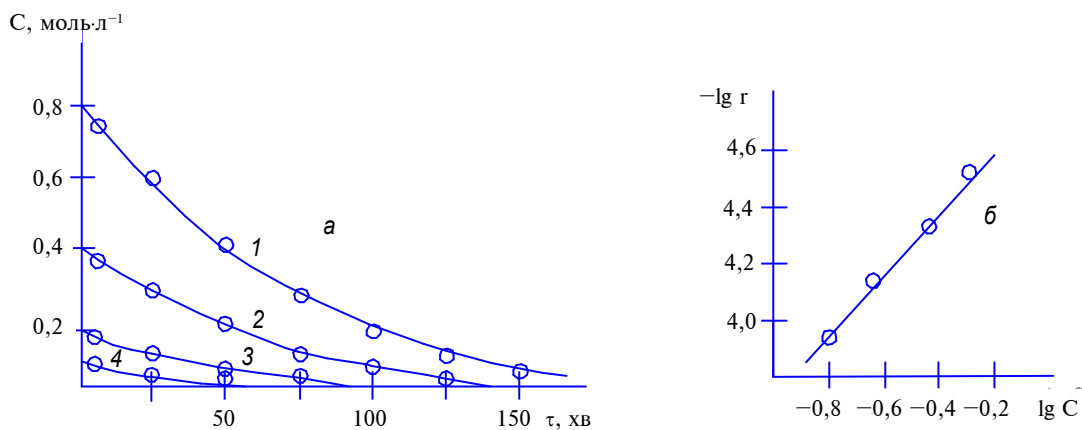


Рис. 2. Вплив концентрації субстрату на кінетику окиснення 4-бромацето-фенону при 293 К (а) та залежність швидкості окиснення 4-бромацетофенону від його концентрації (б). $[\text{ArC}(\text{O})\text{CH}_3]_0$: 1 – 0,8; 2 – 0,4; 3 – 0,2; 4 – 0,1 моль·л⁻¹; $[\text{O}_3]_0=1,6 \cdot 10^{-3}$; $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0=0,10$ моль·л⁻¹

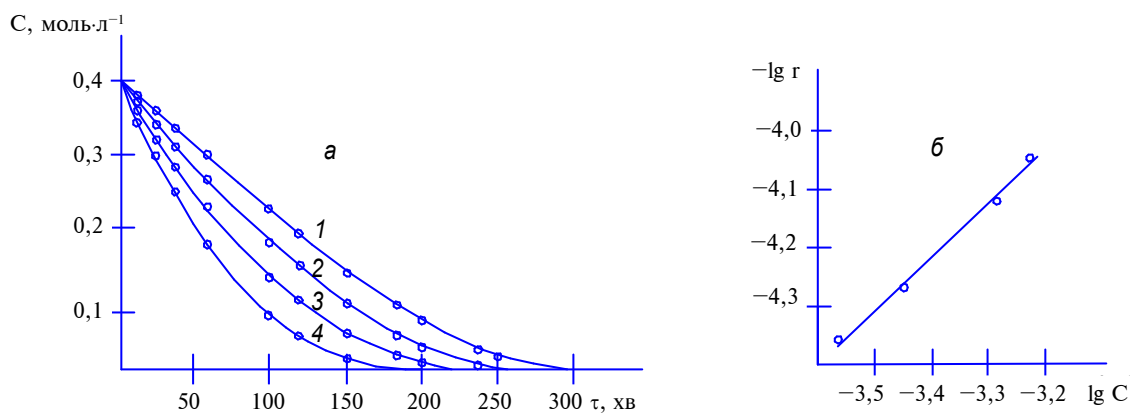


Рис. 3. Кінетика окиснення 4-бромацетофенону при зміні концентрації озону в озонікисневій суміші (а) та залежність швидкості окиснення 4-бромацетофенону від концентрації озону (б). $[\text{O}_3]_0=1,0 \cdot 10^{-3}$ (1), $1,2 \cdot 10^{-3}$ (2), $1,4 \cdot 10^{-3}$ (3), $1,6 \cdot 10^{-3}$ (4) моль·л⁻¹. $T=293$ К, $[\text{ArC}(\text{O})\text{CH}_3]_0=0,4$, $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0=0,1$ моль·л⁻¹, $V_r=8,3 \cdot 10^{-3}$ л·с⁻¹, $V_{p.m.}=0,01$ л

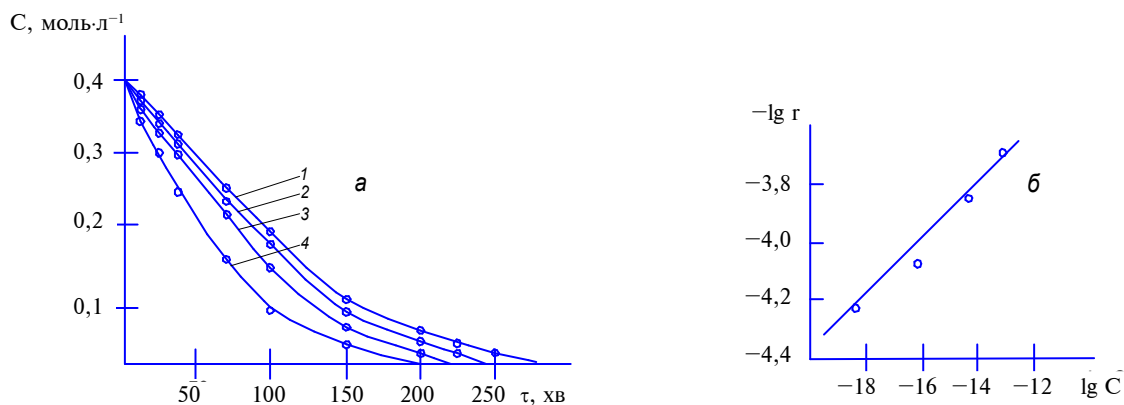
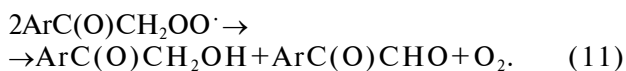
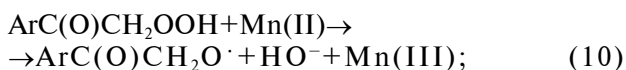
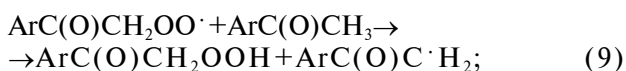


Рис. 4. Кінетика окиснення 4-бромацетофенону при $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0=0,04$ (1); 0,06 (2); 0,08 (3); 0,10 (4) моль·л⁻¹ (а) та залежність швидкості окиснення 4-бромацетофенону від концентрації каталізатора (б). $T=293$ К, $[\text{ArC}(\text{O})\text{CH}_3]_0=0,4$, $[\text{O}_3]_0=1,6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $V_r=8,3 \cdot 10^{-3}$ л·с⁻¹, $V_{p.m.}=0,01$ л



У відсутності каталізатора переважає реакція (4), за якою 77% 4-бромацетофенону руйнується за ароматичним кільцем, і лише 8% окиснюється за реакціями (2)–(3), які ведуть до утворення 4-бромбензойної кислоти.

В присутності манган(II) ацетату починається двостадійне окиснення озonom, за яким Mn(II) (5) запобігає прямому окисненню 4-бромацетофенону озonom, при цьому утворюється активна частинка Mn(IV), яка має високу субстратну селективність в реакціях алкілбензенів за бічним ланцюгом [11]. В реакціях (6)–(7) утворюються радикали, які в атмосфері кисню можуть швидко перетворюватись у кетобензильні радикали (8) з подальшою рекомбінацією їх за реакцією (11).

При низьких температурах (283–313 К), реакціями (9) та (10), що відповідні за ланцюгове окиснення, можна знехтувати, оскільки, вони протікають значно повільніше, ніж реакція (11) [3].

Таким чином, за присутності Mn(II) 4-бромацетофенон окиснюється за іон-радикальною неланцюговою схемою, що відтворюється за участю реакцій (5), (6), (7), (8), (11). Таке припущення додатково підтверджується і наближеними розрахунками. Озоноліз запобігається:

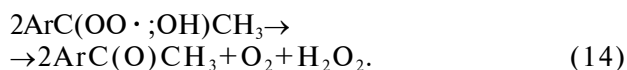
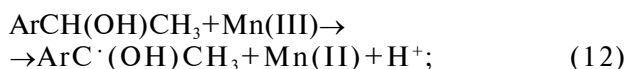
1. За рахунок того, що $r_4 \ll r_5$ (при 293 К $r_4 = 0,045 \cdot 0,4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ моль·(л·с)⁻¹; $r_5 = 1875 \cdot 0,04 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,08$ моль·(л·с)⁻¹, тобто $r_5/r_4 = 4,5 \cdot 10^3$).

2. За умов каталізу $r_4 \ll r_{6-7}$ ($r_4 = 9,0 \cdot 10^{-6}$ моль·(л·с)⁻¹; $r_{6-7} = 0,0028 \cdot 0,04 \cdot 0,4 = 4,5 \cdot 10^{-5}$ моль·(л·с)⁻¹, тобто $r_{6-7}/r_4 = 2,5$).

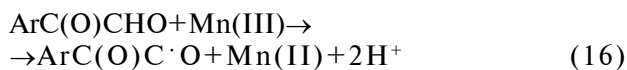
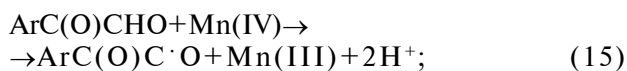
Неланцюгове окиснення 4-бромацетофенону витікає і з розрахунків із застосуванням констант швидкості, що наведені в літературі. Наприклад, у [12] k_9 для реакції етилбензену з Co(II) при 288 К вказана на рівні 20 л·(моль·с)⁻¹. Враховуючи, що співвідношення $k_{\text{EB}+\text{O}_3}/k_{\text{AF}+\text{O}_3} \approx 10$,

залучимо до розрахунків k_9 для 4-бромацетофенону $20:10 \approx 2$ л·(моль·с)⁻¹. За умов стаціонарності концентрацій радикалів у системі $r_{6-7} = r_9$, звідки $[\text{ArC(O)CH}_2\text{OO}\cdot] = (0,0028 \cdot 0,4 \cdot 0,04 / 2,0 \cdot 10^{-6}) = 4,5 \cdot 10^{-6}$ моль·(л·с)⁻¹ і $r_9 = 2 \cdot 4,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,04 = 3,6 \cdot 10^{-7}$ моль·(л·с)⁻¹, тобто $r_{6-7}/r_9 = 1,25 \cdot 10^2$.

Утворений у реакції (11) кетоспирт, далі в присутності Mn(II) ацетату окиснюється до відповідного кетоальдегіду за наступною схемою:



Кетоальдегід може залучитися до окиснення за схемою реакцій:



і далі до утворення 4-бромбензойної кислоти.

Висновки

1. Вивчено кінетику окиснення 4-бромацетофенону озonom в оцтовій кислоті. Показано, що реакція протікає в основному за ароматичним кільцем субстрату з утворенням 77% аліфатичних продуктів пероксидного характеру.

2. Введення в системі каталізатора манган(II) спрямовує окиснення озonom у бік бічного ланцюга з утворенням 82,5% 4-бромбензойної кислоти. Визначальну роль у селективному окисненні 4-бромацетофенону за бічним ланцюгом відіграє двостадійне окиснення, за яким озон переважно реагує з відновленою формою мангану, а впровадження субстрату в окиснення за бічним ланцюгом здійснюється за реакцією з окисненою формою металу.

3. За результатами досліджень запропоновано механізм каталітичного озонування 4-бромацетофенону, який передбачає іоно-радикальне неланцюгове окиснення субстрату до відповідної бензойної кислоти.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Galstyan A., Skorokhod E., Galstyan G. Oxidation of 4-bromomethylbenzene by ozone acetic acid // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2018. – Vol.95. – No. 5. – P.44-50.

2. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. – Минск: Наука и техника, 1975. – 334 с.

3. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. – М.: Наука, 1965. – 375 с.

4. Кулешова Т.С., Галстян А.Г. Рідиннофазне озонування етилбензену // *Питання хімії та хімічної технології*. – 2019. – № 3. – С.17-21.

5. Кулешова Т.С., Галстян А.Г., Бушуйєв А.С. Кінетика і механізм окиснення ацетофенону озонופовітряною сумішшю в ацетатній кислоті // *Вісник СНУ ім. В. Даля*. – 2019. – № 7(255). – С.38-42.

6. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. – М.: Химия, 1969. – 495 с.

7. *p-Xylene* catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone / Pan H., Li S., Shu M., Ye Y., Cui Q., Zhixiang Z. // *ScienceAsia*. – 2018. – Vol.44. – P.212-217.

8. Ku Y., Ji Y.S., Chen H.W. Ozonation of o-cresol in aqueous solutions using a rotating packed-bed reactor // *Water Environ. Res.* – 2008. – Vol.80. – No. 1. – P.41-46.

9. Потапенко Э.В., Андреев П.Ю. Каталитическое окисление толуола озонем в системе уксусная кислота–серная кислота // *Журн. прикл. хим.* – 2011. – Т.84. – № 6. – С.960-963.

10. Hwang K.C., Sagadevan A., Kundu P. The sustainable room temperature conversion of p-xylene to terephthalic acid using ozone and UV irradiation // *Green Chem.* – 2019. – Vol.21. – P.6082-6088.

11. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озонем. – Луганск: Изд. ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.

12. Захаров И.В., Галетий Ю.В. Механизм и параметры окисления алкилароматических углеводородов в присутствии ионов кобальта и брома // *Нефтехимия*. – 1978. – Т.18. – № 4. – С.615-621.

Надійшла до редакції 16.11.2020

THE OXIDATION OF 4-BROMACETOPHENONE BY OZONE IN ACETIC ACID

A. Galstyan ^{a,*}, A. Bushuyev ^b, A. Krasilnikova ^b, M. Zhurba ^b

^a Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, Ukraine

^b Lugansk State Medical University, Rubizhne, Ukraine

* e-mail: aggaalst@gmail.com

The kinetics and mechanism of oxidation of 4-bromoacetophenone by ozone in acetic acid solution have been studied. It was shown that 77% of the starting material is oxidized by the benzene ring; 8% of 4-bromobenzoic acid and small amounts of carbon (IV) oxide were identified among the side chain ozonation products. The main reaction products are aliphatic peroxide compounds, which have in their structure one hydroperoxide group. Manganese (II) acetate was shown to be the most effective catalyst for the side chain reaction of 4-bromoacetophenone in acetic acid. High selectivity for the side chain is achieved only at sufficiently high concentrations of catalyst ([Mn(OAc)₂]₀:[ArH]₀=1:4). The main product of the catalytic oxidation of 4-bromoacetophenone is 4-bromobenzoic acid with a yield of 82.5%. The found dependences of the rate of oxidation of 4-bromoacetophenone by ozone on the concentration of reactants are described by the kinetic equation of the third order, the reaction rate has the first order with respect to each reagent. It was found that the decisive role in the selective oxidation of 4-bromoacetophenone is played by two-stage oxidation, in which ozone predominantly reacts with the reduced form of manganese, and the introduction of the substrate into side chain oxidation is carried out by the reaction with the oxidized form of metal. According to the research results, the mechanism of catalytic ozonation of 4-bromoacetophenone in acetic acid has been proposed, which involves ion-radical non-chain oxidation of the substrate.

Keywords: oxidation; ozone; kinetics; 4-bromoacetophenone; 4-bromobenzoic acid; manganese (II) acetate; acetic acid.

REFERENCES

1. Galstyan A, Skorokhod E, Galstyan G. Oxidation of 4-bromomethylbenzene by ozone in acetic acid. *East Eur J Enterprise Technol.* 2018; 5(6): 44-50. doi: 10.15587/1729-4061.2018.143207.

2. Denisov ET, Mitskevich NI, Agabekov VE. *Mekhanizm zhidkofaznogo okisleniya kislorodsoderzhashchikh soedinenii* [The mechanism of liquid-phase oxidation of oxygen-containing compounds]. Minsk: Nauka i Tekhnika; 1975. 334 p. (in Russian).

3. Emanuel NM, Denisov ET, Majzus ZK. *Tsepnye reaktsii okisleniya uglevodorodov v zhidkoi faze* [Chain reactions of hydrocarbon oxidation in the liquid phase]. Moscow: Nauka; 1965. 375 p. (in Russian).

4. Kuleshova TS, Galstyan AG. Ridynnofazne ozonuvannya etylbenzenу [Liquid-phase ozonation of ethylbenzene]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019; (3): 17-21. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2019-124-3-17-21.

5. Kulyeshova TS, Galstyan AG, Bushuyev AS. Kinetyka i mekhanizm oksynennya atsetofenonu ozonopovitryanoyu sumishshy v atsetatnii kysloti [Kinetics and mechanism of oxidation of acetophenone by ozone-air mixture in acetic acid]. *Visnyk SNU im V Dallya.* 2019; 7(255): 38-42. (in Ukrainian).

6. Emanuel NM. *Uspekhi khimii organicheskikh perekisnykh soedinenii i autookisleniya* [Advances in chemistry of organic peroxide compounds and autooxidation]. Moscow: Khimiya; 1969. 495 p. (in Russian).

7. Pan H, Li S, Shu M, Ye Y, Cui Q, Zhixiang Z. p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone. *ScienceAsia*. 2018; 44: 212-217. doi: 10.2306/SCIENCEASIA1513-1874.2018.44.212.

8. Ku Y, Ji YS, Chen HW. Ozonation of o-cresol in aqueous solutions using a rotating packed-bed reactor. *Water Environ Res*. 2008; 80(1): 41-46. doi: 10.2175/106143007x220905.

9. Potapenko EV, Andreev PY. Catalytic oxidation of toluene by ozone in the acetic acid-sulfuric acid system. *Russ J Appl Chem*. 2011; 84: 984-987. doi: 10.1134/S1070427211060140.

10. Hwang KC, Sagadevan A, Kundu P. The sustainable room temperature conversion of p-xylene to terephthalic acid using ozone and UV irradiation. *Green Chem*. 2019; 21: 6082-6088. doi: 10.1039/C9GC02095K.

11. Galstyan GA, Tyupalo NF, Galstyan AG. *Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticheskikh soedinenii ozonom* [Liquid-phase catalytic oxidation of aromatic compounds by ozone]. Lugansk: VNU im V Dalya Publishers; 2009. 415 p. (in Russian).

12. Zakharov IV, Galetij YuV. Mekhanizm i parametry okisleniya alkilaromaticheskikh uglevodorodov v prisutstvii ionov kobalta i broma [The mechanism and parameters of the oxidation of alkylaromatic hydrocarbons in the presence of cobalt and bromine ions]. *Neftekhimiya*. 1978; 18(4): 615-621. (in Russian).