

Schoenebeck, M. Mahesh, S.R. Park, T. Tuttle, L.E.A. Berlouis // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2007. — Vol. 46. — P. 5178–5183.

11. Короткіх, М.І. Синтез похідних краункарбеноїдів / М.І. Короткіх, К.О. Марічев, А.В. Кисельов, О.П. Швайка // *Ukr. bioorg. acta.* — 2008. — Т. 6, 2. — С. 22–27.

12. Патент 62301 (Україна). С07D 233/00. Карбенові комплекси перехідних металів / М.І. Короткіх, В.Ш. Саберов, А.В. Кисельов, К.О. Марічев, Н.В. Глиняна, О.П. Швайка. — Заявл. 17.01.2011. — u 2011 00488. — Опубл. 25.08.2011, бюл. № 16.

13. Марічев, К.О. Антимікробна активність прото- та металокарбенових сполук ряду азолів і піридину / К.О. Марічев, Н.В. Глиняна, М.І. Короткіх, О.П. Швайка, А.В. Кисельов, А.В. Кнішевицький, Т.М. Пехтерева, Г.В. Дударенко, О.П. Комаровська-Порохнявець, В.П. Новіков, В.І. Лубенець // *Журн. орг. фарм. хім.* — 2011. — Т. 9, вип. 3 (35). — С. 72–79.

14. Snyder, L.R. *Introduction Liquid Chromatography* / L.R. Snyder, J.J. Kirkland – Second Ed. – N.-Y.: Willey-Interscience Publ. — 1979. — P. 864.

Надійшла до редколегії 15.11.2011

© Марічев К. О., Короткіх М. І., Кисельов А. В., Папаяніна О. С., Дударенко Г. В., Швайка О. П., 2012

УДК 542.943:547.571

Э.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, И.П. Погорелова (Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, г. Рубежное)

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТОФЕНОНА ОЗОНОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Исследовано жидкофазное окисление ацетофенона озоном. Найдено, что при озонировании в уксусной кислоте основным направлением реакции является озонлиз ароматической системы. Добавка H_2SO_4 в значительной степени подавляет деструкцию бензольного кольца, окисление протекает с образованием бензойной кислоты. Изучена кинетика процесса.

Ключевые слова: озон, окисление, ацетофенон, пероксидные соединения, енолизация, кинетика

Досліджено рідкофазне окиснення ацетофенону озоном. Знайдено, що при озонуванні в оцтовій кислоті основним напрямком реакція є озоноліз ароматичної системи. Домішка H_2SO_4 в значній мірі запобігає деструкції бензольного кільця, окиснення протікає з утворенням бензойної кислоти. Вивчено кінетику процесу.

Ключові слова: озон, окиснення, ацетофенону, пероксидні сполуки, енолізація, кінетика.

Окисление алкилбензолов озоном в уксусной кислоте является перспективным методом синтеза различных кислородсодержащих соединений [1–4]. В качестве достаточно устойчивых продуктов реакции образуются ароматические кетоны, которые способны подвергаться дальнейшим превращениям на более глубоких стадиях окисления. Следовательно, для расширения представлений о процессах окисления алкилбензолов, изучение превращений ароматических кетонов в условиях озонирования является актуальной зада-

чей. Учитывая, что в литературе практически отсутствуют результаты исследований по данной проблеме, в настоящей работе приведены результаты окисления ацетофенона озоном в уксусной кислоте.

Экспериментальная часть

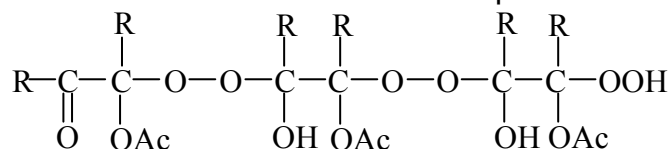
Окисление ацетофенона проводили в стеклянной термостатированной колонке с пористой перегородкой для диспергирования газа. В реактор загружали 0,05 л ледяной уксусной кислоты, расчетное количество ацетофенона, и подавали озono-воздушную смесь со скоростью 10^{-2} л/с.

Концентрацію озона в газовій фазі визначали спектрофотометрично по поглиненню в області 254–259 нм, вміст продуктів реакції перекисного характеру — іодометрично. За зміною концентрації ацетофенону слідили з допомогою газо-жидкостної хроматографії з пламенно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 2 м × 2 мм, заповненій носієм — «Хроматон N-AW-DMCS», з нанесеною на нього нерухомою фазою поліетиленгліколядипіната в кількості 15% від ваги носія. Концентрацію утвореної бензойної кислоти визначали за методикою, описаною в роботі [5].

Кінетику окислення ацетофенону вивчали за зменшенням концентрації субстрату. Отримані кінетичні криві обробляли методом апроксимації многочленом n -ої степені. Перша похідна цього многочлена в момент $\tau = 0$ приймалася за початкову швидкість реакції.

Результати і їх обговорення

Попередніми експериментами було встановлено, що в оцтовій кислоті в інтервалі температур 20–80°C ацетофенон киснем не окислюється. В присутстві озона окислення відбувається повільно, але без індукційного періоду, з утворенням кінцевих продуктів реакції пероксидних сполучень (78,6%) і бензойної кислоти (17,2%) (рис. 1).



де $R = \text{— H; — COCH}_3$.

В користь існування тримерів свідчить характер їх взаємодії з йодистим калієм, що протікає в дві стадії: в першу, швидку, виділяється молекулярний йод в кількості, еквівалентній одній пероксидній групі, а в другу, повільну —

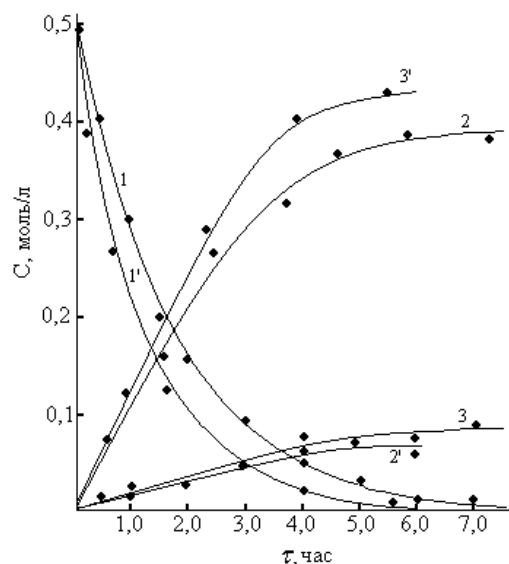


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ацетофенону (1, 1') і накоплення озонідів (2, 2'), бензойної кислоти (3, 3') при озонуванні в оцтовій кислоті при 20°C і в системі $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,8$ моль/л) (цифри зі штрихом). $[\text{ArCOCH}_3] = 0,5$ моль/л, $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Виділені після отгонки розчинника під вакуумом пероксиди представляють собою маслянисту в'язку рідинку світло-жовтого кольору добре розчиниму в оцтовій кислоті, але погано розчиниму в чотирьоххлористому вуглероді. Стабільність пероксидів до озону і отриманий стехіометричний коефіцієнт по озону рівний 2,83, дозволяють передположити, що вони є продуктами озонолітичної дії ароматичної системи (озонідами) і представляють собою олігомери лінійної будови [6]:

еще двум (табл. 1). В відповідності з літературними даними [7] більш легко вступають в реакцію з йодистим калієм гідропероксидні групування, значно важче відновлюються пероксидні групи, по своїй природі відповідні діалкілпероксидам.

Таблица 1. Изменение текущей концентрации пероксидов при озонировании ацетофенона в уксусной кислоте при 20°C
 $[ArCOCH_3] = 0,5$ моль/л, $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Время окисления, час	Концентрация пероксидов		
	моль/л	после часа выдержки раствора, мг-экв/л	после 24 часов выдержки раствора, мг-экв/л
1	0,12	0,24	0,71
2	0,21	0,42	1,27
3	0,27	0,54	1,63
4	0,33	0,66	1,97
5	0,36	0,72	2,15
6	0,38	0,76	2,29
7	0,39	0,78	2,33

Кинетика расходования ацетофенона в реакции с озоном при 20°C подчиняется бимолекулярному закону и имеет первый порядок по каждому из реагирующих веществ (рис. 2):

$$-\frac{d[ArCOCH_3]}{dt} = k[ArCOCH_3][O_3] \quad (1)$$

где $k = 0,045$ л/(моль·с).

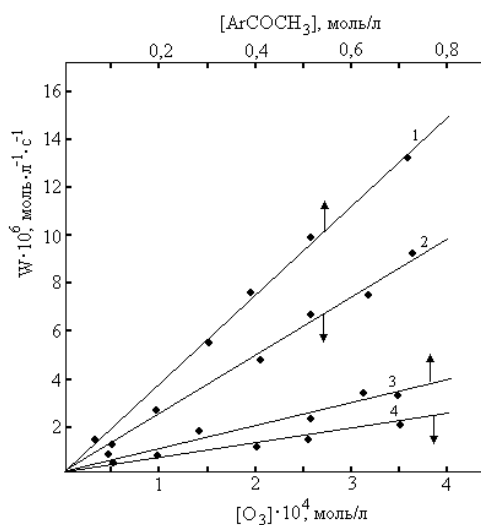


Рис. 2. Зависимость начальной скорости расходования ацетофенона от $[ArCOCH_3]$ при $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л в CH_3COOH (1) и в CCl_4 (3); от $[O_3]$ при $[ArCOCH_3] = 0,5$ моль/л в CH_3COOH (2) и в CCl_4 (4). $t = 20^\circ C$

Учитывая, что окисление алкилбензолов озоном эффективно протекает в системе $CH_3COOH - H_2SO_4$ [1], было интересно изучить влияние серной кислоты на процесс озонирования ацетофенона.

Как видно из рисунка 1, использование добавки серной кислоты в количестве 0,8 моль/л приводит к

некоторому увеличению скорости расходования ароматического кетона и к изменению состава продуктов реакции. В этом случае основным направлением является окисление заместителя, а стехиометрический коэффициент расходования озона снижается до 1,15.

Скорость расходования ацетофенона линейно растет с увеличением концентрации кетона и серной кислоты и не зависит от концентрации озона (рис 3).

$$-\frac{d[ArCOCH_3]}{dt} = k[ArCOCH_3][H^+] \quad (2)$$

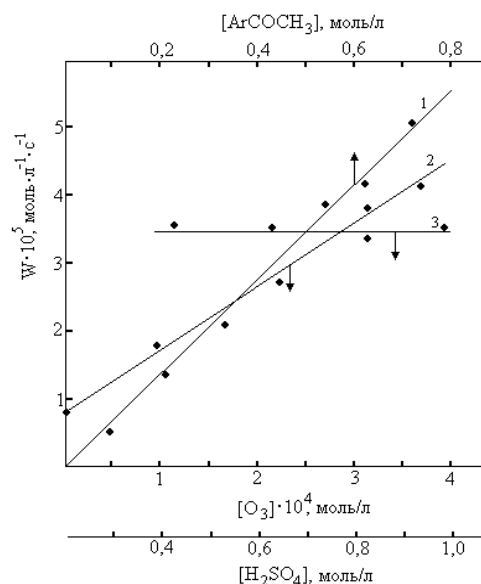
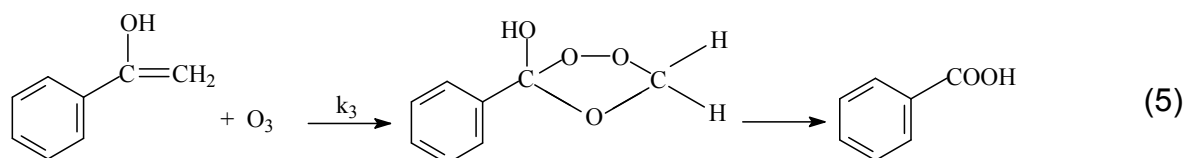
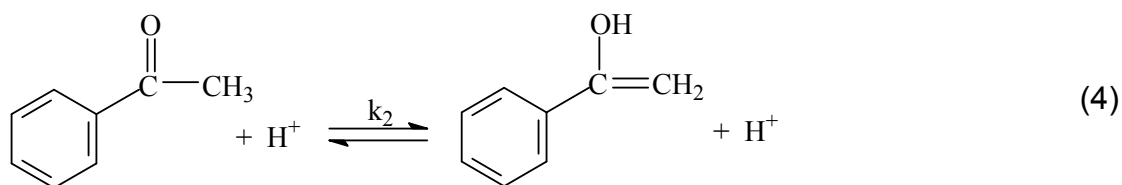
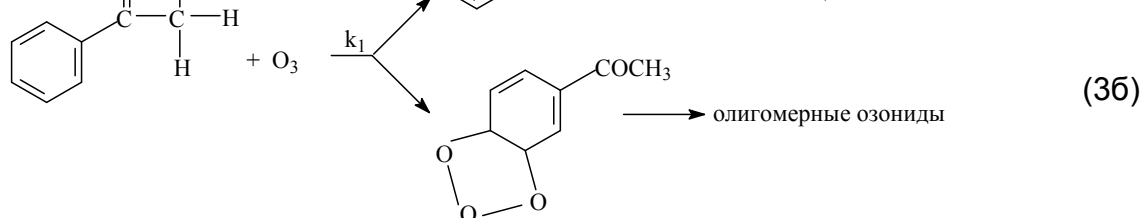
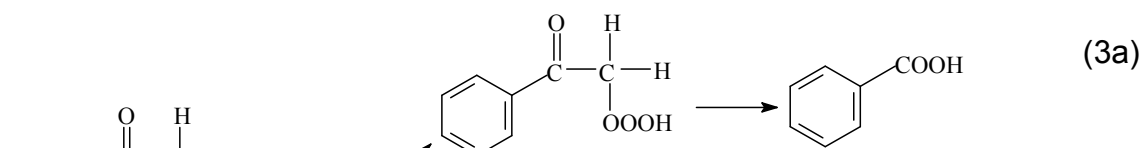


Рис. 3. Зависимость начальной скорости расходования ацетофенона при озонировании в системе $CH_3COOH - H_2SO_4$ от $[ArCOCH_3]$ при $[H_2SO_4] = 0,8$ моль/л и $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; от $[H_2SO_4]$ при $[ArCOCH_3] = 0,5$ моль/л и $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; от $[O_3]$ при $[ArCOCH_3] = 0,5$ моль/л и $[H_2SO_4] = 0,8$ моль/л. $t = 20^\circ C$

Озон может реагировать как с кетонной, так и с енольной формой ацетофенона. На основании литературных [8–10] и полученных экспери-

ментальных данных можно предположить следующую схему расходования кетона:



При 20°C в уксусной кислоте ацетофенон, по-видимому, находится преимущественно в кетоформе. И как следствие, учитывая низкую реакционную способность α-СН₃-группы (при озонировании метилэтилкетона в четыреххлористом углероде при 20°C $k_1 = 7,2 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с) [11]), атака озона направлена на ароматическую систему (реакция 3б). Образование бензойной кислоты в этих условиях, вероятно, осуществляется через енольную форму ацетофенона (реакции 4–5).

Для подтверждения высказанного предположения были изучены кинетика окисления кетона и состав продуктов реакции в четыреххлористом углероде, т.е., в условиях, когда ацетофенон находится в кето-форме. В этом случае, реакция сопровождается исключительно озонлизом аро-

матического кольца (96,8%), а скорость расходования ацетофенона, как и при окислении в уксусной кислоте, так же линейно зависит от концентрации озона и кетона (рис. 2). Найденная константа скорости при 20°C равна 0,012 л/(моль·с).

Изменение направления реакции в присутствии H₂SO₄ можно объяснить смещением кето-енольного равновесия в сторону образования енольной формы ацетофенона, которая способна с высокой скоростью взаимодействовать с озоном ($k_3 \sim 10^5$ л/(моль·с) [12]) с образованием бензойной кислоты (реакция 5). В подтверждение этому служит тот факт, скорость расходования кетона не зависит от концентрации озона.

В общем случае выражение для скорости расходования кетона может иметь следующий вид:

$$W = k_1[\text{ArCOCH}_3][\text{O}_3] + k_2[\text{ArCOCH}_3][\text{H}^+] = W_1 + W_2 \quad (6)$$

Выводы

Таким образом, в отсутствие серной кислоты окисление ацетофенона преимущественно осуществляется через кето-форму и скорость реакции линейно зависит от концентрации кетона и озона: $W \approx W_1 = k_1[\text{ArCOCH}_3][\text{O}_3]$. В присутствии серной кислоты (0,4–0,0

моль/л) скорость енолизации определяет скорость всего процесса: $W \approx W_2 = k_2[\text{ArCOCH}_3][\text{H}^+]$. Следовательно, величина константы скорости енолизации (k_2), найденная из экспериментальных данных, представленных на рис. 3, составит $8,4 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с).

Список использованной литературы

1. Потапенко Э.В. Окисление 3-нитроэтилбензола озоном в жидкой фазе / Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П. // Вопросы химии и хим. технологии. — 2010/ — № 6. — С. 27–30.
2. Шерешовец В.В. Окисление кумола озонированным кислородом / Шерешовец В.В., Комиссаров В.Д., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. — 1980. — Т. 22, № 2. — С. 245–251.
3. Галстян Т.М. Окисление 4-нитроэтилбензола озонированным кислородом в среде уксусной кислоты / Галстян Т.М., Галстян Г.А., Соколова С.М. // Укр. хим. журн. — 1995. — Т. 61, № 4. — С. 52–55.
4. Раковский С.К. Окисление кумола озонкислородной смесью в присутствии солей переходных металлов / Раковский С.К., Чернова Д.Р., Шопов Д.М. // Изв. АН СССР сер. химия. — 1979. — Т. 9. — С. 1991–1995.
5. Galstyan G.A. The kinetics and reaction mechanism with alkylbenzoles in liquid phase / Galstyan G.A., Potapenko E.V., Pluzhnik I.M., Romanenko A.G., Galstyan A.G. // Regional Conference on Ozone Generation and Application to Water and Waster Treatment. — Moscow. — 1998. — P. 667–694.
6. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic Compounds. // Bailey P. S. — N-Y, L. Academic Press. — 1982. — 497 p.
7. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления // Эмануэль Н.М. — М.: Химия, 1969. — 495 с.
8. Галстян Г.А. Озон и его реакции с органическими соединениями в жидкой фазе // Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. — Луганск: ВНУ им. В. Даля. — 2004. — 272 с.
9. Герчиков А.Я. Кинетика окисления метилэтилкетона озонированным кислородом в водных растворах / Герчиков А.Я., Курамшин Э.М., Комиссаров В.Д., Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. — 1974. — Т. 15, № 1. — С. 230–232.
10. Денисов Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. — Минск: Наука и техника, 1975. — 336 с.
11. Герчиков А.Я. Кинетика и продукты окисления метилэтилкетона озонированным кислородом в растворе четыреххлористого углерода / Герчиков А.Я., Комиссаров В.Д., Денисов Е.Т., Кочемасова Г.Б. // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13, № 5. — С. 1126–1130.
12. Разумовский С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями // Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. — М.: Наука, 1974. — 322 с.

Надійшла до редколегії 10.11.2011

© Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П., 2012