

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Г. Галстян
«_____» _____ 2020 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спеціальністю: 161 «Хімічна технологія та інженерія»
освітньо-професійної програми: «Хімічні технології високомолекулярних сполук»
Тема: «Каталітичне озонування 3-амінотолуолу озоном у рідкій фазі»

Виконавець: Зуєв Д.В. студент групи ХС 203 М _____

Керівник: Галстян А.Г д.х.н., професор _____

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Б.Д. Халмурадов

Консультант розділу «Охорона навколишнього середовища»: _____ А.Є.Гай

Нормоконтролер: _____ М.Р. Максимюк

КИЇВ 2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічна технологія та інженерія»
ОПП «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ А.Г. Галстян
" ____ " _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ
на виконання кваліфікаційної роботи

Зуєва Дмитра Валерійовича

1. Тема роботи: «Каталітичне озонування 3-амінотолуолу озоном у рідкій фазі» затверджено наказом ректора від «02» жовтня 2020р. №1897/ст.
2. Термін виконання роботи: з 05.10.2020 року по 31.12.2020 року.
3. Вихідні дані до роботи: 3-амінотолуол, озон, оцтова кислота.
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ, Розділ 1. Літературний огляд, Розділ 2. Експериментальна частина, Розділ 3. Обговорення результатів. Розділ 4. Охорона праці. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: таблиці, рисунки, графіки.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	05.10.2020-11.10.2020	
2	Опрацювання літературних джерел з даної теми	12.10.2020-25.10.2020	
3	Проведення реакції озонування 3-амінотолуолу	26.10.2020-08.11.2020	
4	Обробка експериментальних даних	09.11.2020-29.11.2020	
5	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	30.11.2020-13.12.2020	
6	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	14.12.2020-18.12.2020	
7	Захист дипломної роботи	19.12.2020	

7. Консультація з окремих розділів

Назва розілу	Консультант (посада, ПІБ)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	к.ф-м.н., доц. А.Є.Гай		
Охорона навколишнього середовища	к.м.н., доц. Б.Д.Халмурадов		

Дата видачі завдання: «5» жовтня 2020 року.

Керівник дипломної роботи: _____ д.х.н., професор А.Г.Галстян

Завдання прийняв до виконання: _____ Д.В.Зуєв

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Каталітичне озонування 3-амінотолуолу озоном у рідкій фазі» 106 сторінок, 15 рисунків, 18 таблиць, 157 літературних джерел.

Об'єкт дослідження. Процес рідкофазного окиснення метилбензолів озоновмісним газом.

Мета і завдання досліджень. Визначення впливу аміногрупи на кінетику і механізм некаталітичного окиснення метилбензолів озоном у присутності стоп-реагенту; вивчення можливості проведення селективного окиснення 3-амінотолуола за метильною групою.

Поставлена мета була досягнута шляхом вирішення наступних завдань:

1. Дослідження кінетики і механізму рідкофазної реакції озону з 3-амінотолуолом в присутності оцтового ангідриду;
2. Дослідження впливу природи каталізатора, концентрації реагуючих речовин, температури на швидкість, селективність і вихід продуктів реакції.

Методи дослідження. Вивчення рідкофазного окиснення 3-амінотолуолу озоном проводили в реакторі типу «каталітична качка» і в скляній колонці з пористою градкою для диспергування газу в умовах, що дозволяють працювати в кінетичній області. В ході експерименту концентрацію озону в газовій фазі на вході і виході з реактора фіксували спектрофотометричним методом. Ідентифікацію та кількісний вміст 3-амінотолуола, 3-ацетамінотолуола і продуктів їх окиснення в розчині здійснювали методом газорідинної хроматографії. Концентрацію пероксидів і окисненої форми металу в реакційній суміші визначали йодометричним титруванням.

Результати магістерської роботи рекомендується використовувати під час проведення наукових досліджень та в практичній діяльності фахівців-хіміків.
3-АМІНОТОЛУОЛ, 3-АЦЕТАМІНОТОЛУОЛ, ОКИСНЕННЯ, ОЗОН, АЦИЛЮВАННЯ.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	12
1.1.Каталітичне окиснення метилбензолів озonom у рідкій фазі	12
1.1.1. Окиснення толуола	12
1.1.2. Окиснення похідних толуолу з електронодонорними замісниками в ароматичному кільці	17
1.1.3. Окиснення похідних толуолу з електроноакцепторними замісниками в ароматичному кільці.	20
1.1.4. Окиснення похідних толуолу, що містять в ароматичному кільці замісники з неподіленою парою електронів.....	23
1.1.4.1. Окиснення ароматичних амінів	23
1.1.4.2. Окиснення фенолів.....	24
1.2. Каталітичне окиснення метилбензолів в присутності стоп-реагентів	27
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	32
2.1. Опис лабораторної установки.....	32
2.2. Характеристика та очищення реагентів, що використовуються в роботі.....	34
2.3. Прилад для контролю вмісту озону в газовій фазі	34
2.4. Визначення констант швидкості реакцій озону з досліджуваними сполуками.....	36
2.5. Методика аналізів.....	39
2.5.1. Аналіз озону в газовій фазі.....	39
2.5.1.1. Спектрофотометричний аналіз	39
2.5.1.2. Йодометричний метод аналізу.....	39
2.5.2. Аналіз пероксидних сполук	40
2.5.4 Аналіз Mn^{3+}	42
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	43
3.1. Кінетика реакції ацилювання 3-амінотолуолу оцтовим ангідридом	43
3.2. Продукти реакції озону з 3-ацетамінотолуолом	45
3.3. Кінетика реакції озону з 3-ацетамінотолуолом	50
3.4. Механізм реакції озону з 3-ацетамінотолуолом.....	53
3.5. Кінетика і механізм реакції озону з 3-ацетамінотолуолом в присутності каталізаторів.....	59

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ	67
4.1. Характеристика виробництва.....	67
4.1.1. Токсичні, пожежовибухонебезпечні властивості сировини, напівпродуктів, готових продуктів і відходів	67
4.1.2. Характеристика виробничих приміщень з вибухопожежної та пожежної небезпеки, з електробезпеки і за групами виробничих процесів, відповідно до санітарної характеристики	70
4.1.3. Перелік небезпек на виробництві	70
4.2. Безпечна експлуатація виробництва	71
4.2.1. Заходи, які запобігають виникненню аварій і забезпечують безпеку персоналу.....	71
4.2.2. Перелік систем блокування і захисту.....	71
4.3. Засоби захисту від шкідливих виробничих факторів	72
4.3.1. Засоби індивідуального захисту	72
4.3.2. Засоби колективного захисту	72
4.4. Нормування і контроль шкідливих чинників у виробничих приміщеннях	72
4.4.1. Контроль забруднення повітряного середовища	72
4.4.2. Характеристика показників мікроклімату	73
4.4.3. Вентиляція виробничих приміщень	73
4.4.4 Норми освітлення.....	74
4.4.4.1. Організація робочого місця.....	75
4.4.4.2. Природне та штучне освітлення	75
4.4.5. Вимоги до рівнів шуму та вібрації	79
4.5. Протипожежні заходи	80
4.6. Перелік обов'язкових інструкцій	81
4.7. Оцінка впливів на навколишнє середовище.....	81
4.7.1. Характеристика відходів виробництва	81
4.7.2. Технологія і оснащення знешкодження відходів.....	81
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	82
5.1. Загальна характеристика озону.....	82
5.2. Хімічні властивості озону	85
5.3. Використання озону	86
5.4. Очищення стічних вод від органічних кислот	89

5.5. Висновки до розділу охорона навколишнього середовища	91
ВИСНОВКИ.....	92
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ...	94

ВСТУП

Сучасні методи окиснення метилбензолів озоном в оцтовій кислоті, в присутності солей перехідних металів, характеризуються високою селективністю окиснення за метильною групою, м'яким температурним режимом і простотою апаратного оформлення процесу, проте, призначені для одержання відповідних бензойних кислот [1-11]. Виділити в цих умовах як цільовий продукт ароматичні спирти і альдегіди не вдається в силу їх здатності до подальшого окиснення. Для з'ясування можливості реалізації селективних синтезів ароматичних спиртів і альдегідів з використанням реакції озону з метилбензолами, принципове значення має пошук і вивчення нових умов здійснення реакцій, в результаті яких лабільні кисневмісні інтермедіати, що утворюються в ході реакції, могли б трансформуватися в більш стійку до дії озону форму.

Можливість використання озону для розробки селективних методів одержання ароматичних спиртів і альдегідів з відповідних метилбензолів вперше було показано на прикладі озонування ізомерних нітротолуолів в середовищі оцтового ангідриду в присутності каталізаторів солей марганцю і сполук бромю [12-16]. У запропонованих умовах, в присутності оцтового ангідриду і добавок мінеральної кислоти, окиснення за метильною групою призупиняється на стадії утворення відповідних ацетатів і ацеталей, які легко гідролізуються до відповідних спиртів та альдегідів. У даній роботі наведені дослідження в галузі управління глибиною і селективністю окиснення метилбензолів озоном на прикладі озонування 3-амінотолуолу.

Амінотолуоли, на відміну від, ізомерних нітротолуолів, активно реагують з озоном, по NH_2 -групі з утворенням, смол [61]. Кисневмісні ароматичні продукти в цих умовах не утворюються. У зв'язку з цим, в даній роботі, на прикладі 3-амінотолуолу, передбачається вивчення кінетики і механізму озонолітичних перетворень, впливу розчинників і каталізаторів на реакцію озону з аренами з метою реалізації селективних синтезів відповідних ароматичних спиртів і альдегідів.

Рішення поставленого завдання має не тільки теоретичне, а й практичне

значення, оскільки кисневмісні ароматичні продукти окиснення амінотолуолів є цінною сировиною у виробництві лікарських препаратів, барвників і сільськогосподарських хімікатів [18,19].

На практиці як окиснювачі, зазвичай, використовують високовалентні сполуки хрому, церію [20-22] і кисневмісні гази [23,24]. Застосування мінеральних окиснювачів пов'язано з утворенням високотоксичних відходів, окиснення молекулярним киснем здійснюється в жорстких умовах і з низьким ступенем конверсії вихідного вуглеводню. Як показали попередні дослідження, використання озону як окисника 3-амінотолуола дозволить уникнути цих недоліків і провести екологічно чистий синтез 3-амінобензилового спирту і 3-амінобензальдегіду в м'яких умовах.

Актуальність теми. Реакція озону з метилбензолами в рідкій фазі є мало вивченою областю. Практично відсутні літературні дані про вплив електронодонорних замісників в ароматичному кільці з неподіленою парою електронів на кінетику, механізм реакції і характер продуктів окиснення метилбензолів. У зв'язку з цим, дослідження реакції озону з 3-амінотолуолом, з метою з'ясування впливу аміногрупи на загальні закономірності і механізм окиснення, є актуальними. Вивчення реакції озону з 3-амінотолуолом має і практичне значення, оскільки розкриває нові можливості для здійснення екологічно чистих синтезів ароматичних спиртів, альдегідів і карбонових кислот, що містять в ароматичному кільці аміногрупу.

Мета і завдання досліджень. Визначення впливу аміногрупи на кінетику і механізм некаталітичного окиснення метилбензолів озоном у присутності стоп-реагенту; вивчення можливості проведення селективного окиснення 3-амінотолуола за метильною групою.

Поставлена мета була досягнута шляхом вирішення наступних завдань:

1. Дослідження кінетики і механізму рідкофазної реакції озону з 3-амінотолуолом в присутності оцтового ангідриду;
2. Дослідження впливу природи каталізатора, концентрації реагуючих речовин, температури на швидкість, селективність і вихід продуктів реакції.

Об'єкт дослідження. Процес рідкофазного окиснення метилбензолів озоновмісним газом.

Предмет дослідження. Реакція окиснення 3-амінотолуола в присутності оцтового ангідриду.

Методи дослідження. Вивчення рідкофазного окиснення 3-амінотолуолу озоном проводили в реакторі типу "каталітична качка" і в скляній колонці з пористою градкою для диспергування газу в умовах, що дозволяють працювати в кінетичній області. В ході експерименту концентрацію озону в газовій фазі на вході і виході з реактора фіксували спектрофотометричним методом. Ідентифікацію та кількісний вміст 3-амінотолуола, 3-ацетамінотолуола і продуктів їх окиснення в розчині здійснювали методом газорідинної хроматографії. Концентрацію пероксидів і окисненої форми металу в реакційній суміші визначали йодометричним титруванням.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше вивчена реакція озону з 3-амінотолуолом в розчині оцтового ангідриду. Показано що, в присутності сірчаної кислоти він реагує з озоном у вигляді відповідного 3-ацетамінотолуола, який утворюються в процесі розчинення субстрату в оцтовому ангідриді. У цих умовах первинна атака озоном здійснюється не по аміногрупі, як це має місце при озонуванні метиламінів, а по ароматичному кільцю і, меншою мірою, за метильною групою.

Вперше показано, що при озонування 3-амінотолуола в оцтовому ангідриді, в присутності мінеральної кислоти і солей марганцю, основним напрямком реакції є окиснення метильної групи з переважним утворенням 3-ацетамінобензилацетату.

Вперше проведено дослідження кінетики і механізму реакції озону з 3-амінотолуолом в середовищі оцтового ангідриду. Показано, що при температурах до 20°C озонування 3-амінотолуолу здійснюється по іонно-радикальному неланцюговому механізму, а при підвищених температурах поряд з неланцюговим стає помітним ланцюгова витрата озону, яка пов'язана з його участю на стадії продовження ланцюгів з продуктами термічного розкладання пероксидів.

Практична значимість отриманих результатів. Вперше показана можливість проведення селективного окиснення 3-амінотолуолу озоном з утворенням ароматичних кисневмісних продуктів. Отримані результати можуть стати основою для подальшого вивчення озонолітичних перетворень метилбензолів, що мають у своїй структурі замісники з одною і більше неподіленою парою електронів.

Особистий внесок студента у роботу. Студент підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Студент самостійно побудував графічні залежності та оформив дипломну роботу. Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилася студентом спільно з науковим керівником.

Апробація отриманих результатів. Результати дослідження, що включені до дипломної роботи, були опубліковані на Міжнародній інтернет конференції «Іноваційні науки XXI», яка відбулась у Києві у листопаді 2020 року. [157]

Публікації. Результати дослідження, що включені до дипломної роботи, були опубліковані на Міжнародній інтернет конференції «Іноваційні науки XXI», яка відбулась у Києві у листопаді 2020 року.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Каталітичне окиснення метилбензолів озоном у рідкій фазі

Перші спостереження в області реакції озону з метилбензолами відносяться до кінця 19 століття [25]. До середини 20 століття дослідження в цій області були спрямовані на вивчення деструктивного впливу озону на ароматичну систему вуглеводнів. Вважалося, що первинними продуктами такого роду взаємодії є озоніди, подальше перетворення яких веде до утворення пероксидних сполук аліфатичного ряду [26-39]. Реакція озону з бічним ланцюгом в цей період не розглядалися - вважалося, що в умовах дослідів вона не відбувається.

В кінці минулого століття були отримані нові дані, що дозволили переглянути уявлення про реакції озону з метилбензолами. У роботах [40-42,49,76,92-93] було показано, що в системі озон - алкілбензол - оцтова кислота проходять паралельні конкуруючі між собою реакції озону з ароматичним кільцем і метильною групою. Співвідношення цих двох напрямків хоча і залежить від будови метилбензолів, умов перебігання реакції і глибини окиснення, однак у всіх досліджуваних реакціях селективність окиснення за метильною групою в кілька разів нижче, ніж по ароматичному кільці: вихід ароматичних спиртів, альдегідів і карбонових кислот - продуктів окиснення за метильною групою, не перевищує 42% [13,40-42,46,76,92-93]. Напрямок реакції істотно змінюється в присутності каталітичних добавок - акцепторів електронів. Наприклад, каталіз солями металів змінної валентності веде до практично повного придушення реакції озонолізу, основними продуктами окиснення стають ароматичні спирти, альдегіди і карбонові кислоти - продукти окиснення за метильною групою [1,2,6,7,9-11,43-45, 92 -93].

1.1.1 Окиснення толуола

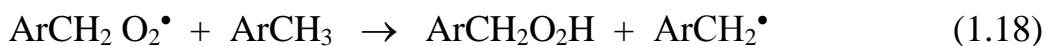
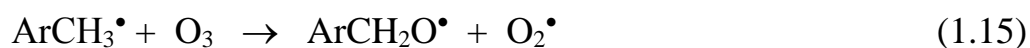
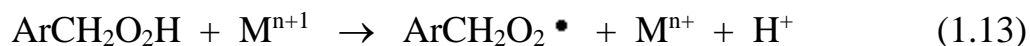
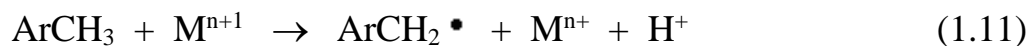
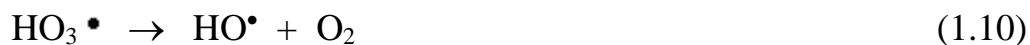
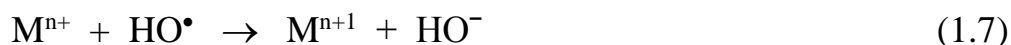
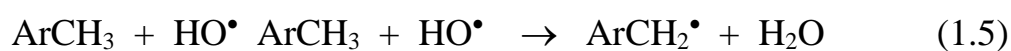
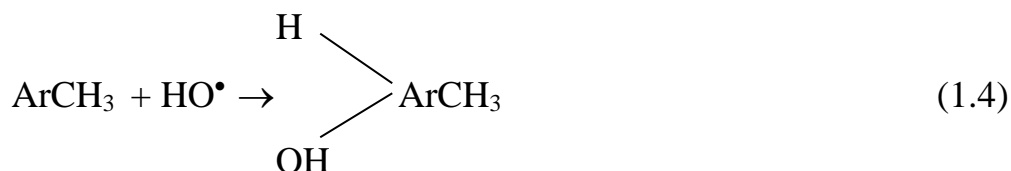
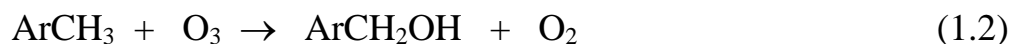
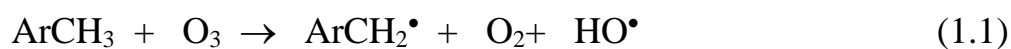
Окиснення толуолу озоновмісними газами - типовий приклад окиснення метилбензолів озоном в середовищі оцтової кислоти. В умовах некаталітичного

окиснення реакція розвивається переважно в напрямку деструктивного окиснення ароматичного кільця, селективність окиснення за метильною групою не перевищує 16,0% [17,46-48]. Селективність окиснення з утворенням кисневмісних ароматичних продуктів збільшується в присутності солей металів змінної валентності (МЗВ) [6,7,40,46,49,95,96]. В умовах каталізу ацетатом кобальту основними продуктами окиснення толуолу озоно-кисневою сумішшю при 363К є бензойна кислота (48,9%), пероксидні продукти деструктивного окиснення ароматичного кільця (50,5%) і в незначних кількостях бензальдегід. Селективність окиснення толуолу за метильною групою залежить від природи каталізатора і, є максимальною в присутності ацетату кобальту, знижується в ряду: $\text{Co}(\text{OAc})_2 - 48,9\% > \text{Mn}(\text{OAc})_2 - 31,8 > \text{Pd}(\text{OAc})_4 - 22,4 > \text{Cr}(\text{OAc})_3 - 18,6\%$.

На відміну від окиснення молекулярним киснем, озон з двовалентним кобальтом в перші 15-30 хв (в залежності від умов окиснення) переходить в тривалентний стан, концентрація якого протягом усього досліду близька до концентрації завантаженого ацетату кобальту (II). Гальмування реакції до повної витрати толуолу не спостерігається. Досягнення максимальної швидкості утворення бензойної кислоти збігається за часом з переходом Co^{2+} у Co^{3+} . Якщо ж толуол вводиться в систему, в якій кобальт знаходиться в тривалентному стані, бензойна кислота починає накопичуватися відразу з максимальною швидкістю. При припинення подачі озону в систему спостерігається гальмування процесу. Витрата озону при окисненні толуолу до бензойної кислоти не перевищує 38,3% від теоретично необхідного. Це дає підставу вважати, що окиснення толуолу здійснюється переважно молекулярним киснем, а озон відіграє роль ініціатора окиснення. У цих умовах початкова швидкість окиснення толуолу не залежить від концентрації толуолу і має складну залежність від концентрації озону і ацетату кобальту.

$$-d[\text{ArCH}_3]/d\tau = k_{\text{ef}}[\text{Mn}^{n+}]_0^{3/2}[\text{O}_3]_0^{1/2}$$

У відсутності МЗВ основним напрямком окиснення є озоноліз (р.3). Окиснення зі збереженням ароматичної системи здійснюється реакціями (1.1), (1.2), (1.16), (1.18) і (1.19).



В умовах каталізу МЗВ істотну роль грає двостадійне окиснення озоном: озон переважно реагує з відновленою формою металу, а окиснена форма металу відновлюється по реакціях (1.11) і (1.13) з утворенням активних частинок. Далі окиснення продовжується за ланцюговим іонно-радикальним механізмом, що включає чергування реакцій (1.14), (1.18), (1.12) і (1.19). В цьому випадку утворений в системі пероксидний радикал реагує з толуолом і Mn^{+} . Однак розрахунки показують (при 343К $K_{14}[M^{n+}] / K_{17}[ArCH_3] = 1 \cdot 10^2$ [50]), що визначальною в цьому циклі виступає реакція (14). Лімітуючою стадією в циклі валентних перетворень каталізатора є реакція M^{n+1} з толуолом (р.1.11). Утворений по реакції (1.11) Mn^{+} швидко окиснюється озоном по реакції (8).

Була знайдена залежність швидкості окиснення толуолу і виходу бензойної кислоти від концентрації молекулярного кисню в озонвмісному газі. При заміні озонвмісної суміші на озонокисневу, вихід бензойної кислоти збільшується з 48,9% до 72,0%. Цей факт до кінця не вивчений, але дає підставу вважати, що в умовах окиснення толуолу бензильний радикал при $[O_2]_0/[O_3]_0 = 10 \div 10^2$, крім основної реакції з молекулярним киснем (р.1.6), може рекомбінувати по реакціях (1.20-1.21):



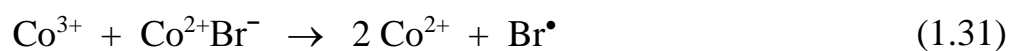
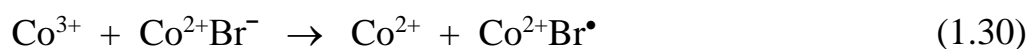
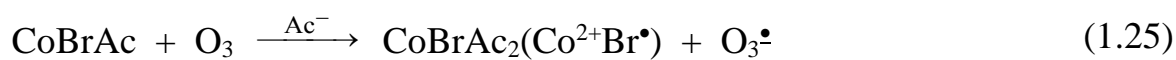
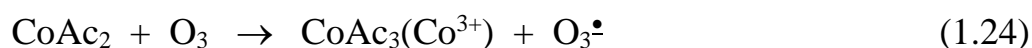
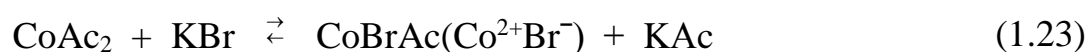
Слід зазначити, що селективність окиснення толуолу за метильною групою залежить і від температури реакції. При збільшенні температури селективність збільшується і при 373К досягає 48,9%. Така залежність пояснюється тим, що швидкість реакції (1.11), що визначає селективне окиснення за метильною групою, з підвищенням температури зростає швидше, ніж швидкість реакції озонолізу (1.3). Не дивлячись на це, навіть при 373К, константа швидкості озонолізу толуолу (1.3) майже на три порядки вище константи швидкості реакції (1.11). Звідси випливає, що селективне окиснення толуолу можливо лише при порівнянних концентраціях каталізатора, це і спостерігається на практиці.

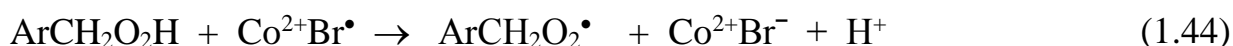
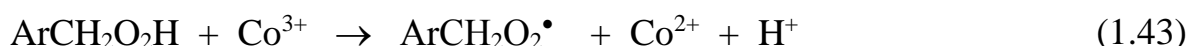
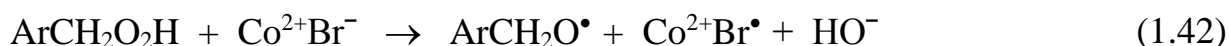
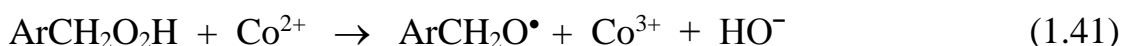
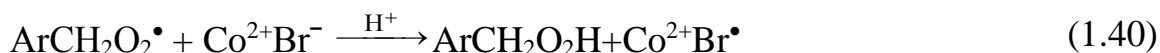
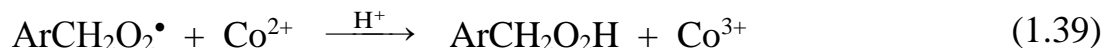
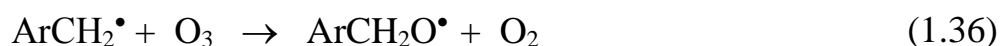
Введення в систему броміду калію в присутності ацетату кобальту (II) веде не тільки до збільшення швидкості окиснення, але і підвищує селективність окиснення за метильною групою до 72,0% в умовах окиснення озоноповітряною сумішшю та до 91,0% при окисненні озонокисневою сумішшю. Продукти реакції ароматичного характеру утворюються без індукційного періоду; бензойна кислота і бензальдегід накопичуються послідовно. Одночасно в продуктах реакції є бензилбромід і «сліди» бензилового спирту, а в газах молекулярний бром [40,46,49].

На підставі експериментальних даних швидкість окиснення толуолу, в присутності кобальтбромідного каталізатора, може бути представлена рівнянням:

$$d[\text{ArCH}_3]/d\tau = K_{ep}[\text{Co}^{2+}\text{Br}^-]_o^{3/2}[\text{O}_3]_o^{1/2}, \quad (1.22)$$

а схема окиснення описана реакціями (23-47)





У процесі основним напрямком залучення толуолу в окиснення за метильною групою є реакція (1.32) ($W_{1.32} = 2 \cdot 10^{-3}$ и $W_{1.37} = 6 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, T = 343K [50]), тобто $W_{1.32}:W_{1.37} \approx 10^2$. Припинення подачі озону призводить до різкого зниження концентрації активних частинок $\text{Co(II)Br}\cdot$, в результаті чого окиснення спочатку гальмується, а згодом припиняється. При безперервній подачі озону в системі з'являється потужне джерело утворення кобальт-бромідного каталізатора по реакціях (1.25) і (1.30) і таким чином забезпечується більш інтенсивне окиснення толуолу.

1.1.2 Окиснення похідних толуолу з електродонорними замісниками в ароматичному кільці

Реакція озону з похідними толуолу, що містять електродонорні замісники в кільці, розглянута на прикладі ізомерних ксилолів і мезитиліну.

Інтенсивне окиснення ксилолів при низьких температурах спостерігається при пропущенні через оцтовокислий розчин субстрату озоноповітряної суміші. За відсутності ацетату кобальту (II) озон реагує з ксилолами по подвійних зв'язках ароматичного кільця з утворенням озонідів [52,53]. У присутності ацетату кобальту (II) вибірковість окиснення ксилолів по метильним групам істотно збільшується. Вихід фталевих кислот досягає 73-74%.

У циклі хімічних перетворень лімітуючою стадією є відрив водню за реакцією кобальту (III) з ксилолом (р.1.11). При температурі 373К для п-ксилолу $K_{1,11} = 0,03$ а для м-ксилолу $K_{1,11} = 0,026$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Слід зазначити, що окиснення ксилолів має ступінчастий характер. На початку окиснення, після невеликого індукційного періоду, починає накопичуватися толуїлова кислота. Фталева кислота утворюється після того, як більша частина ксилолу окиснюється в толуїлову кислоту. Ступінчастий характер окиснення ксилолів підтверджується кінетичними даними про поглинання озону в окиснювальному розчині.

В умовах каталізу кобальтобромідним каталізатором спостерігаються такі характерні закономірності: загальна швидкість окиснення збільшується в два рази, селективність окиснення за метильною групою підвищується до 94,6% для п-ксилолу та 93,4% для м-ксилолу, при цьому витрата озону знижується до 11 % від теоретично необхідної кількості окиснювача. Аналогічні закономірності виявлені при окисненні 2,5-дихлор-п-ксилолу: при температурі 363К $[Co(OAc)_2]_0 = 0,08$; $[KBr]_0 = 0,02$ моль·л⁻¹ окиснення закінчується за 1,5 години, як кінцевий продукт утворюється 2,5-дихлортерeftалева кислота з виходом 95,3% [54].

Окиснення мезитилену озonom в оцтовій кислоті приводить до деструктивного окиснення ароматичного кільця [46,55], ароматичні карбонові кислоти в цих умовах не утворюються. З метою запобігання руйнування ароматичного кільця, мезитилен окиснюють озonomісними газами в присутності перехідних металів, при цьому як кінцевий продукт окиснення утворюється тримезинова кислота. У присутності ацетату кобальту (II) утворюється тримезинова кислота з виходом 42% при

окисненні озоні повітряною сумішшю і 71% при окисненні озоні окисневою сумішшю. Введення в систему броміду калію дозволяє підвищити вихід тримезинової кислоти в обох випадках до 90%. У присутності марганецьбромідного каталізатора окиснюється тільки одна метильна група з утворенням мезитилевої кислоти. Добавки до кобальтбромідного каталізатору ацетату марганцю або хрому знижують вихід кислоти.

Окиснення мезитилену озоні окисневою сумішшю, з добавками ацетату кобальту, починається відразу без індукційного періоду, реакційна маса вже через 2-3 хв набуває інтенсивне темно-зелене забарвлення, відповідаючим іонам кобальту (III). Концентрація озону в озоні окисневою сумішшю не впливає на вихід тримезинової кислоти, але помітно змінює швидкість її утворення: підвищення концентрації озону в 5 разів знижує час окиснення з 4 до 1,5 години. Проведені виміри показують, що витрата озону на 1 моль тримезинової кислоти становить не 9 моль, як це впливає з стехіометрії, а 1 моль. Це свідчить про те, що при окисненні мезитилену в присутності ацетату кобальту або сумішевого каталізатора - ацетату кобальту і броміду калію, озон виконує роль генератора активних частинок (р.1.24 і 1.25), а окиснювачем є молекулярний кисень.

Швидкість каталітичного окиснення мезитилену озоні окисневою сумішшю практично не залежить від концентрації мезитилену і має порядок 1,5 за каталізатором і 0,5 за озоні окисневою сумішшю. Процес здійснюється за іонно-радикальному ланцюговому механізму відповідно до схеми реакцій (1.23-1.47).

Характерно, що якщо швидкість утворення тримезинової кислоти в широкому температурному інтервалі 343-383К практично не залежить від температури, то її вихід з підвищенням температури від 343 до 383К підвищується з 57 до 90%. При окисненні мезитилену має місце послідовне окиснення метильних груп з деяким перекриттям областей накопичення продуктів. Появі моно-, ди- та трикарбонових кислот передують утворення відповідних альдегідів.

1.1.3 Окиснення похідних толуолу з електроноакцепторними замісниками в ароматичному кільці.

Реакція озону з похідними толуолу, що містять електронно-акцепторні замісники в кільці, розглянута на прикладі ізомерних нітротолуолів і динітротолуолів. Каталіз ацетатом кобальту реакції окиснення нітротолуолів озоном в середовищі крижаної оцтової кислоти дозволяє практично повністю усунути процес окисної деструкції ароматичного кільця [9] і проводити реакцію виключно в напрямку окиснення метильної групи з утворенням відповідних кислот [8-10,56,57]. В системі, в перші 30-40 хвилин, встановлюється рівновага, відповідно до якої кобальт протягом реакції знаходиться переважно в окисненій формі. Гальмування реакції до повної втрати нітротолуолів не спостерігається. Досягнення максимальної швидкості утворення нітробензойної кислоти за часом збігається з рівновагою в системі. Для одержання 1 моль нітробензойної кислоти витрачається теоретична необхідна кількість озону.

В присутності ацетату кобальту визначальну роль відіграє двостадійне окиснення озоном, згідно з яким озон переважно реагує з відновленою формою металу, а окиснена форма металу відновлюється в реакції з субстратом (р. 1.11).

Аналіз отриманих експериментальних даних дозволяє припустити, що селективне окиснення нітротолуолів метильних груп залежить від співвідношення швидкостей реакцій (1.3), (1.8) і (1.11). Константа швидкості окиснення нітротолуолів (р.1.3) набагато перевищує константу швидкості їх окиснення Co (III) (р.1.11) [6]. Тому в присутності діацетату кобальту окиснення ізомерних нітротолуолів, без руйнування ароматичної системи, можливо лише при порівнянних концентраціях солі металу і субстрату. Початкова швидкість окиснення нітротолуолів лінійно залежить від концентрації вуглеводню, солі кобальту, озону і практично не залежить від концентрації молекулярного кисню:

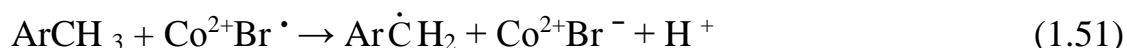
$$-\frac{d[\text{ArCH}_3]}{dt} = k_{\text{эф}} [\text{ArCH}_3]_0 [\text{Co}]_0 [\text{O}_3]_0 \quad (1.48)$$

З отриманих експериментальних даних і наявних в літературі відомостей про каталіз реакцій окиснення алкілароматичних з'єднань [58-61, 97], передбачається окиснення нітротолуолів за схемою (1.1-1.19). В умовах некаталітичної реакції продукти окиснення за метильною групою утворюються за схемою реакцій (1.1, 1.2, 1.16, 1.19). Вихід нітробензойних кислот в цих умовах не перевищує 24,2%.

При окисненні озоновмісними газами концентрація молекулярного кисню в газовій суміші на півтора - два порядки вище концентрації озону, оскільки утворений в системі бензильний радикал реагує переважно з молекулою кисню. Для нітротолуолів, що містять в ароматичному кільці електроноакцепторний замісник, що знижує реакційну здатність метилбензолу в двадцять разів, внесок реакції (1.18) дуже малий (для толуола $W_{1.18} \approx 5 \cdot 10^{-9}$; $W_{1.19} \approx 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ [50]) і, тому, пероксидні радикали, що утворюються в системі, рекомбінують за реакцією (1.19).

У каталітичній реакції основним є двостадійне окиснення озonom, відповідно до якого озон переважно реагує з відновленою формою металу по реакції (1.8), з утворенням активної форми каталізатора, яка і ініціює окиснення нітротолуолів за метильною групою (1.11). Перший порядок за реагентами, а також визначає роль озону в реакції свідчить про проходження процесу по іонно-радикальному неланцюговому механізму, відповідно до якого арилпероксидний радикал, як і в разі некаталітичної реакції рекомбінує з утворенням продуктів окиснення зі збереженою ароматичною структурою (1.19). На користь такого механізму свідчить і співвідношення швидкостей реакцій (1.14) і (1.19)) (для толуола $W_{1.14} \approx 4,2 \cdot 10^{-6}$; $W_{1.19} \approx 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ [50]).

Використання кобальтбромідного каталізатора підвищує швидкість окиснення і сприяє зниженню оптимальної концентрації іонів кобальту в системі [10]. Збільшення майже на порядок швидкості окиснення при наявності в каталітичній системі добавок бромідів лужних металів пов'язано з утворенням високоактивного кобальтбромідного комплексу, який з більш високою швидкістю, ніж окиснена форма кобальту, залучає нітротолуол в процес окиснення за метильною групою за схемою [1.62, 1.63, 1.83] :



Утворення ароматичної кислоти пов'язано з проходженням реакцій (1.16-1.19).

Озон взаємодіє з динітротолуолами, як і з мононітротолуолами, по двом конкуруючим напрямкам - за подвійними зв'язками ароматичного кільця і метильній групі. Введення другої нітрогрупи в молекулу 4-нітротолуолів, в положення 2, сприяє подальшому підвищенню селективності окиснення за метильною групою з 24,2% до 34,4%, а в положення 3 до 38,1% (303 К).

Введення в окиснювальну систему озон - динітротолуол каталізатора, на основі солей перехідних металів, призводить до зміщення рівноваги в бік переважного окиснення за метильною групою. Найбільш ефективними каталізаторами озонування метилбензолів в оцтовокислих розчинах є ацетати кобальту і марганцю.

Аналіз літературних джерел [8,9,11,64,98] показує, що в умовах каталізу введення в ароматичне кільце молекули толуолу сильних електроноакцепторних замісників - нітрогруп, істотно знижує початкову швидкість окиснення моно- і динітротолуолів при їх каталітичному озонуванні, і під час відсутності о-ефекту замісника практично повністю запобігає реагуванню озону за подвійними зв'язками ароматичного кільця, тобто рівновага в системі зміщується в напрямку окиснення за метильною групою. Селективність окиснення за метильною групою залежить від хімічної структури нітротолуолів: в ряду толуол - 4 або 3-нітротолуол - 3,4-динітротолуол вихід відповідних ароматичних кислот збільшується з 72,2% до 97,6%, при цьому введення першої нітрогрупи підвищує селективність окиснення на 23%, а другий всього на 2,5%.

Якщо друга нітрогрупа вводиться в положення 2 по відношенню до метильної групи 4-нітротолуолів, селективність окиснення за метильною групою не тільки не збільшується, але, навпаки, знижується на 8%. Введення першої нітрогрупи в положення 2 або двох нітрогруп в положення 2 і 6 молекули толуолу, практично не

впливає на селективність окиснення за метильною групою: для толуолу вона становить 72,2%, для 2-нітротолуолів - 75,2%, для 2,6-дінитротолуола - 73,7%.

З вищенаведеного випливає, що істотне підвищення селективності окиснення нітротолуолів за метильною групою спостерігається лише при введенні першої нітрогрупи в положення 3 або 4 ароматичного кільця молекули толуолу. Нітрогрупи в положенні 2- або 2,6 в результаті о-ефекту, нейтралізують електронноакцепторний вплив нітрогруп на π -електронну густину ароматичного кільця.

1.1.4. Окиснення похідних толуолу, що містять в ароматичному кільці замісники з неподіленою парою електронів

До похідних толуолу, що містять в ароматичному кільці замісники з неподіленою парою електронів відносяться гідрокситолуоли, толуїдини і метилмеркаптани. Характерним для цього класу сполук в реакції з озоном є той факт, що озон реагує з ними, в першу чергу, ні по ароматичного кільця, ні за метильною групою, а по ХН-зв'язку (де, $X = O, N, S$), причому швидкість реакції в цьому напрямку на 3,4 порядки вище швидкості реакції по перших двох напрямках[17].

1.1.4.1. Окиснення ароматичних амінів

Дослідження кінетики реакції озону з ароматичними амінами проводилися в розчині тетрахлорметану, за методикою, описаною в [58], заснованої на спостереженні за зміною концентрації озону в газовій фазі на виході з реактора. Стехіометрія реакції відповідає 3 моль озону на 1 моль ароматичного аміну. Енергія активації для вивчених амінів невисока ($4-11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Первинна реакція озону призводить до утворення іон-радикальної пари $\text{ArNH}_2\dot{\text{O}}^-_3$, яка в залежності від природи аміну перетворюється в різні продукти. Первинні аміни перетворюються в нітросо- і нітросполуки. При окисненні вторинних амінів, як проміжні продукти, виділені нітросильні радикали $(\text{Ar})_2\text{N}\cdot\text{O}$ [67,68]. Швидкість взаємодії озону з

продуктами наступних стадій реакції істотно залежить від їх природи. Найбільш легко реагують з озоном нітроксильні радикали. Поглинаючи 1 моль озону, вони перетворюються в нітросполуки. Автори [75] також прийшли до висновку, що першою, яка визначає швидкість реакції озону з ариламинами, стадією, є саме електрофільна реакція озону на неподілену пару електронів азоту з утворенням комплексу з переносом заряду.

Алкілювання аміногрупи підвищує, тоді як ацилювання зменшує швидкість реакції. Хоча озон, реагує з атомом азоту аміногрупи, але частково піддає озонолізу і ароматичне кільце. Наявність електроноакцепторних груп уповільнює, а нітрогрупа практично повністю запобігає озоноліз ароматичного кільця [75,76].

1.1.4.2. Окиснення фенолів

Кінетика і механізм реакції озону з фенолом і гідрокситолуолами вивчена Розумовським С.Д. і співробітниками, як у водних розчинах, так і в середовищі тетрахлорметану [58,69-73]. Авторами було показано, що феноли в водних розчинах легко реагують з озоном. Встановлено, що на одну молекулу фенолу витрачається 2-4 молекули озону, але це залежить від концентрації фенолу і озону. При досить малих концентраціях фенолу проміжні продукти (наприклад, мурашина і гліоксалева кислоти) практично не реагують з озоном, внаслідок своєї відносно малій реакційної здатності. При збільшенні концентрації фенолу витрата озону на їх подальше окиснення так само зростає. Великий стехіометричний коефіцієнт реакції свідчить про те, що вона проходить в кілька стадій і підпорядковується закономірностям другого порядку. Аналіз продуктів реакції деяких фенолів в тетрахлорметані проводили методами УФ-, ІЧ-, ПМР, і ЕПР- спектроскопії і визначали числові значення констант швидкостей реакцій для ряду заміщених фенолів [74]. Вивчивши УФ та ІЧ-спектри, автори дійшли висновку, що стабільні проміжні продукти, що утворюються при взаємодії фенолу з першою молекулою озону, є ненасиченими карбонільними сполуками. Ці сполуки, мабуть, утворюються за рахунок розкриття ароматичного кільця феноксильного радикала. Крім того, на

наступних стадіях реакції накопичуються озоніди - продукти реакції С - С-зв'язків з озоном. Їх можна ідентифікувати по ІЧ-спектрами (характерні смуги при 1040, 1100 і 1160 cm^{-1} [71,72]) і за якісними реакцій: при обробці К₂ в кислому середовищі при виділенні J₂, при нагріванні до 100⁰С озоніди руйнуються, і згадані смуги поглинання в ІЧ-спектрі зникають. Послідовність реакцій можна показати у вигляді схеми 1.1. Основний напрямок реакції - утворення фенокисьного радикала, приєднання до нього оксирадикала, мабуть, ще в «клітці» і подальша ізомеризація продукту приєднання (а) з розкриттям циклу. Невелика частина фенокисьних радикалів, очевидно, виходить з «клітки», що призводить до утворення дифенохінона (б), який знаходять у вигляді побічного продукту (2-5%) методом тонкошарової хроматографії, або після приєднання молекули кисню перетворюється в хінон (в).

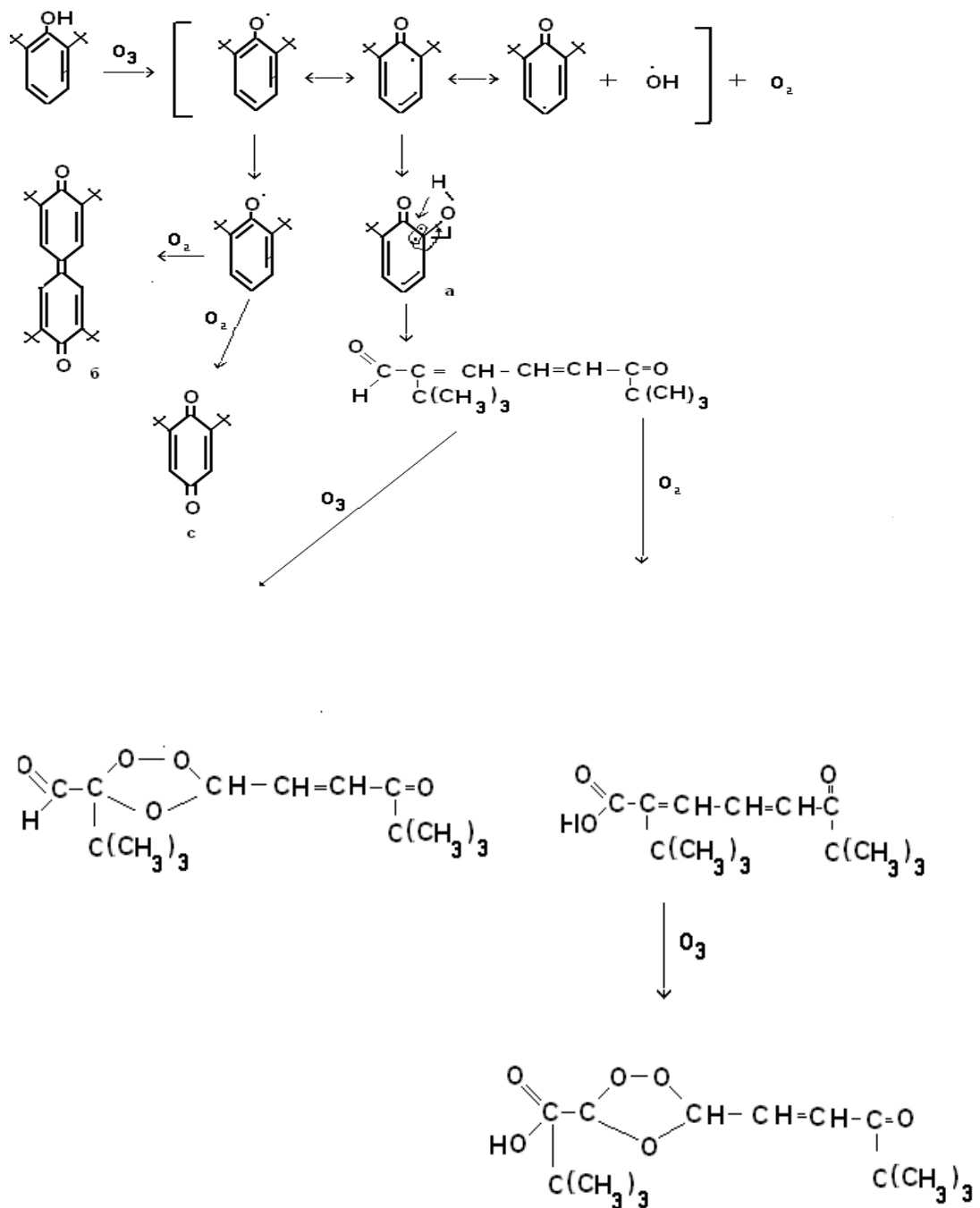
Реакція озону з фенолами в чотирьохлористому вуглеці, як і у водному розчині, є бімолекулярною. Стехиометрія її, відповідно до схеми 1.1, дорівнює 3 - 4 молекули озону на 1 моль фенолу в залежності від будови останнього.

Було вивчено вплив будови фенолів на швидкість їх взаємодії з озоном. Досить помітно позначається місце введення замісника. Якщо порівняти константу швидкості фенолу з о- і п-гідрокситолуолами ($2,3 \cdot 10^2$, $9,8 \cdot 10^2$, $2,2 \cdot 10^3$), видно, що введення метильної групи істотно збільшує реакційну здатність фенолу. Це спостерігається і при окисненні алкілбензолів. Оскільки в обох випадках реакція йде з розривом О - Н або С - Н-зв'язку, очевидно має місце кореляція між швидкістю реакції та міцністю зв'язку, що розривається. Місце введення замісника помітно впливає на константу швидкості. Причому в даному випадку різниця між о- і п-гідрокситолуолами не визначається стеричними ефектами, внаслідок малого ефективного об'єму метильної групи, а тільки різницею індуктивного впливу замісника в о- і п-положенні. Збільшення числа метильних замісників супроводжується збільшенням константи швидкості ($2,2 \cdot 10^2$, $5,5 \cdot 10^2$). Збільшення числа трет-бутильних замісників призводить до зростання константи при введенні першої трет-бутильної групи ($1,6 \cdot 10^3$) і помітного її зменшення при введенні другої ($2 \cdot 10^2$), причому величина константи стає навіть менше, ніж у вакантних фенолів.

При переміщенні другого замісника з о- в п-положення константа збільшується в 12 разів.

Збільшення числа оксигруп в поліфенолах також супроводжується помітним зростанням константи швидкості. Індукційний ефект оксигрупи в о-, м- і п-положеннях змінюється в співвідношенні 2,7 : 1 : 6,3. Близькі коефіцієнти спостерігаються і для CH_3 -групи.,

Схема 1.1



З вище наведеного випливає:

1. При окисненні метилбензолів в оцтовій кислоті в присутності перехідних металів, утворюються ароматичні карбонові кислоти. Виділити в цих умовах ароматичні спирти і альдегіди не вдається в силу їх здатності до подальшого окиснення.

2. Гідрокситолуоли реагують з озоном з високою швидкістю за НО-зв'язками з подальшим руйнуванням ароматичного кільця. Продукти окиснення за метильною групою ароматичного характеру в умовах проведених досліджень не виявлено.

1.2 Каталітичне окиснення метилбензолів в присутності стоп-реагентів

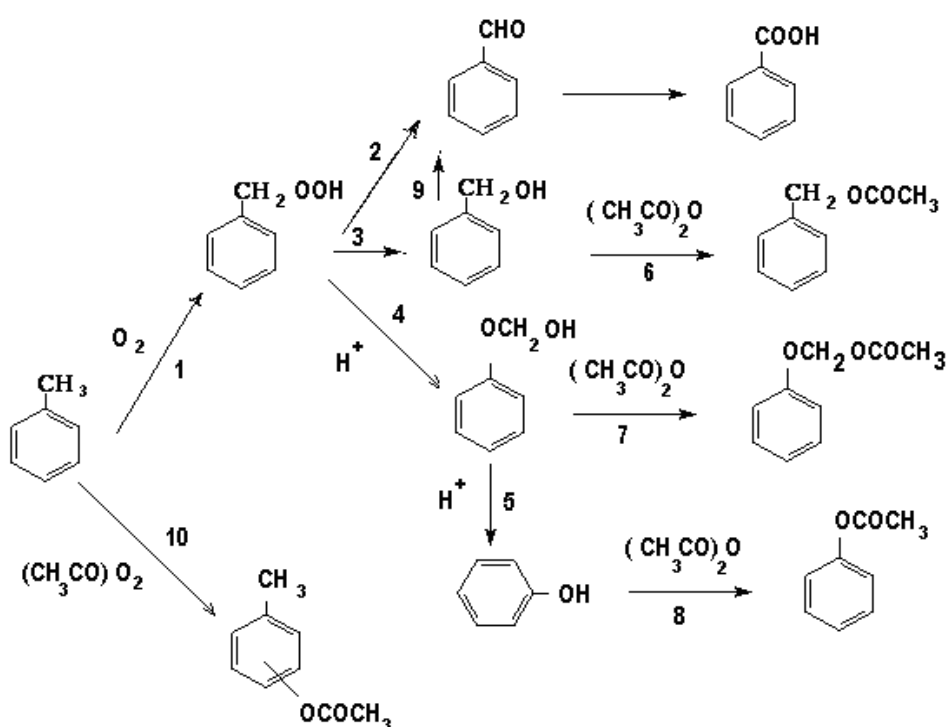
Пряме селективне окиснення метилбензолів є перспективним методом одержання відповідних ароматичних спиртів і альдегідів, проте різна окиснюваність вихідного субстрату і проміжних кисневмісних сполук значно ускладнює здійснення реакції, яка проходила б вибірково. Одним з ефективних методів збільшення селективності окиснення і управління глибиною окиснення є застосування реагентів (стоп-реагентів), здатних перевести лабільні інтермедіати в більш стійку, в реакціях з озоном, форму.

Відомий метод одержання бензилового спирту і бензальдегіду окисненням толуолу киснем повітря в присутності каталізаторів етерифікації - борної кислоти, нижчих аліфатичних кислот і їх ангідридів і т.п. Однак застосування борної кислоти призводить до інгібування процесу окиснення толуолу, сприяє омиленню оксидата[77].

У 1974 році в роботі [77] були вивчені закономірності окиснювальних перетворень алкілароматичних вуглеводнів, в присутності оцтового ангідриду, на прикладі окиснення толуолу і п-ксилолу киснем повітря. Основна увага була приділена з'ясуванню кінетичних закономірностей і механізмів утворення ароматичних спиртів і фенолів у присутності стоп-реагенту. На підставі отриманих результатів була запропонована схема послідовного окиснення толуолу (схема 1.2). Утворення ацетату бензилового спирту проходить через стадію розкладання гідропероксиду (р.1.3), з ацилюванням останнього оцтовим ангідридом (р.1.6).

Поряд зі спиртами в продуктах реакції були присутні альдегіди, утворення яких, ймовірно, відбувалося в результаті розкладання гідроперексидів (р.2) і окиснення спиртів (р.1.9). В умовах окиснення в присутності оцтового ангідриду розпад гідроперексиду з утворенням фенолу практично не відбувається (вміст фенолів не перевищувало 1%). При введенні в зону реакції кислотних каталізаторів, гідропероксид перегрупується в напівацеталь (р.4), і далі, перетворюючись в фенол (р.1.5), ацилювався в досить стабільний ацетат напівацеталу (р.1.8).

Схема 1.2



При дослідженні продуктів окиснення п-ксилолу в присутності оцтового ангідриду і сірчаної кислоти, дослідниками було виділено індивідуальне з'єднання, хімічний склад якого і будова були знайдені за допомогою ПМР, ІЧ і мас-спектроскопії. Ці дані дозволили визначити наступну структуру сполуки:

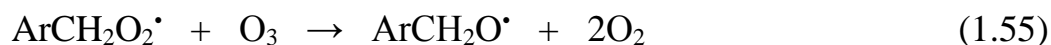
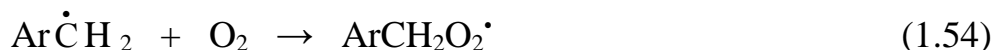
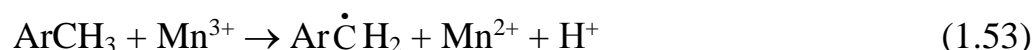
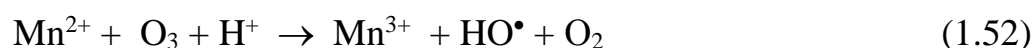


Аналогічне з'єднання було виділено при окисненні толуолу.

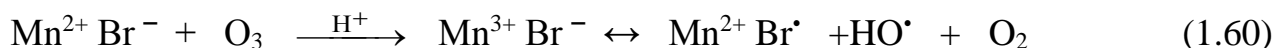
Таким чином, було показано, що утворення фенолів при окисненні алкілароматичних вуглеводнів, в присутності оцтового ангідриду і добавок мінеральної кислоти, проходить через стадію утворення гідроперексиду з

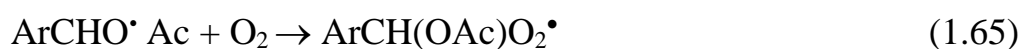
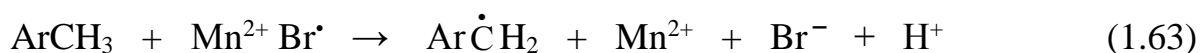
подальшим його перегрупованням в напівацеталь. Утворення спирту відбувається через стадію гомолітичного розкладання гідропероксиду, а утворення фенолу - по гетеролітичному механізму.

У роботах [12-16] досліджено окиснення ізомерних нітротолуолів в середовищі оцтового ангідриду. В ході досліджень авторами, на прикладі 3-нітротолуолів, було показано, що у відсутності перехідних металів серед продуктів окиснення, зі збереженою ароматичною структурою, переважають продукти неповного окиснення: 3-нітробензилідендіацетат (22,82%), 3-нітробензилацетат (9,3%). 3-нітробензойної кислоти в продуктах реакції, в даних умовах - не виявлено. Введення в окиснювальну систему з'єднань марганцю дозволяє значно запобігти електрофільну взаємодію озону на ароматичне кільце; основним напрямком стає селективне окиснення α -СН-зв'язку бічного ланцюга, з утворенням нітробензилацетату (65%) за схемою:



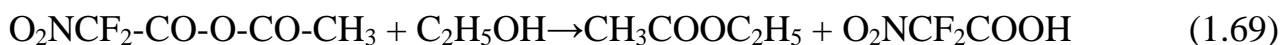
Було знайдено [14,15,50,84], що застосування марганецьбромідного каталізатора збільшує не тільки швидкість, але і глибину окиснення, при цьому, на відміну від каталізу солями марганцю, основним продуктом реакції є ароматичні альдегіди. На підставі вивчених кінетичних закономірностей процесу озонування нітротолуолів, в присутності марганецьбромідного каталізатора, запропонований наступний механізм процесу:





Утворення бензилідендіацетату пояснюється високою швидкістю взаємодії бензилацетату з марганецьбромідним радикалом [83].

Відомо, що змішані ангідриди кислот є більш енергійними ацилюючими засобами, ніж оцтовий ангідрид [78]. Як правило, ацилювання відбувається за рахунок більш слабкої з двох складових змішаного ангідриду кислот. Авторами роботи [79-81] були синтезовані змішані ангідриди сильної нітродифтороцтової кислоти і ряду органічних і неорганічних кислот. Отриманий змішаний ангідрид нітродифтороцтової і оцтової кислот ацилює етиловий спирт з утворенням етилацетату:

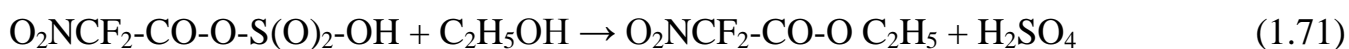


Мабуть, в даному випадку змішаний ангідрид дисоціює на ацетил-катіон і нітродифторацетат-аніон.

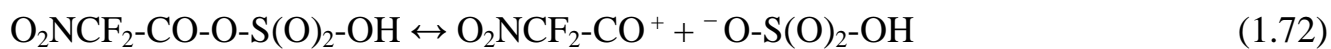


Завдяки малому ступеню дисоціації оцтової кислоти, ацетил-катіон зв'язується етоксильним залишком спирту і виводиться із зони реакції.

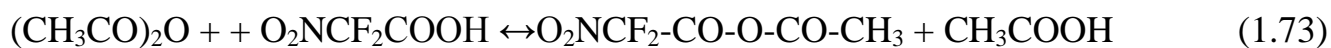
Як змішаний ангідрид був досліджений ангідрид нітродифтороцтової і сірчаної кислот [79]. При обробці цього ангідриду безводним спиртом виходить, майже з кількісним виходом, етиловий естер нітродифтороцтової кислоти і сірчана кислота.



Утворення в цій реакції виключно етилнітродифторацетату пояснюється, мабуть тим, що змішаний ангідрид дисоціює з утворенням нітродифторацетил-катиона і бісульфат-аніону.



Характерно, що нітродифтороцтова кислота може бути використана як катализатор етерифікації спиртів і гліколів оцтовим ангідридом [80]. В її присутності, з оцтового ангідриду і спирту, (гліцерину, етиленгліколю) легко і з високим виходом, утворюються відповідні естери оцтової кислоти. Каталітична здатність нітродифтороцтової кислоти пояснюється утворенням, як проміжний з'єднання, змішаного ангідриду:



Внаслідок подальшої дисоціації отриманого змішаного ангідриду на ацетил-катион і нітродифторацетат-аніон створюється можливість ацилювання за рахунок слабкої складової ангідриду.

Таким чином, завершуючи розгляд літературного огляду, можна зробити наступне висновки:

- метод окиснення метилбензол озonom в оцтовій кислоті, в присутності солей перехідних металів, є перспективним для одержання відповідних бензойних кислот. Виділити в цих умовах як цільовий продукт ароматичні спирти і альдегіди не вдається в силу їх здатності до подальшого окиснення.

- одним з перспективних методів гальмування окиснення, на стадії утворення спиртів і альдегідів, є застосування стоп-реагентів, з'єднань, здатних перекладати високореакційні проміжні продукти реакції в більш стійку до подальшого окиснення форму, проте в літературі недостатньо даних про кінетику і механізм цього процесу;

- реакція озону з амінотолуолами є важливою, але маловивченою областю органічної хімії;

- досліджувані амінотолуоли є цінною сировиною у виробництві лікарських препаратів, барвників і сільськогосподарських хімікатів, але існуючі методи окиснення цих сполук недосконалі, а відомі дані про можливість використання озону для цих цілей практично відсутні.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Опис лабораторної установки

Окиснення 3-амінотолуола озоновмісними газами проводили на лабораторній установці, принципова схема якої представлена на рис.2.1.

Повітря під тиском 0,4-0,5 МПа надходить в ресивер через бойпасну панель дистанційного керування БПДК - А (2) і ротаметр типу РС-3А (3) і направляється на сушку. Система осушки газів складається з послідовно з'єднаних склянок Тищенко (4-7), причому склянка (5) заповнена моногідратом, а склянка (7) - силікогелем марки КСМ. Осушений кисневмісний газ надходить в озонатор (8), що представляє собою систему послідовно з'єднаних скляних елементів (U-подібні трубки), в які вмонтовані електроди у вигляді мідних стрижнів, наповнених 5% розчином мідного купоросу. На електроди подають напругу від трансформатора типу НОМ-10 (9). Живлення електронних схем озонатора здійснюється через стабілізатор напруги (10) типу С-0,9. Живлення високовольтного трансформатора регулюється лабораторним автотрансформатором (11). Контроль електроживлення здійснювали амперметром (12) і вольтметром (13). Озонатор поміщений в скляну посудину (14), через яку для охолодження озонатора циркулювала вода.

Концентрація озону в газовій фазі регулювалася витратою газу. При фіксованих параметрах газу та напруги концентрація озону в газовій фазі була стабільною протягом тривалого часу.

Отриманий озоноповітряний газ направляли в реактор (15). У роботі використовуються два типи реактора - барботажна колонка з пористої перегородкою для диспергування газу (рис. 2.2а) (застосовується для вивчення кінетики накопичення продуктів реакції) і реактор типу "каталітична качка" (2.2б) (застосовується для дослідження кінетики витрати озону з досліджуваними сполуками).

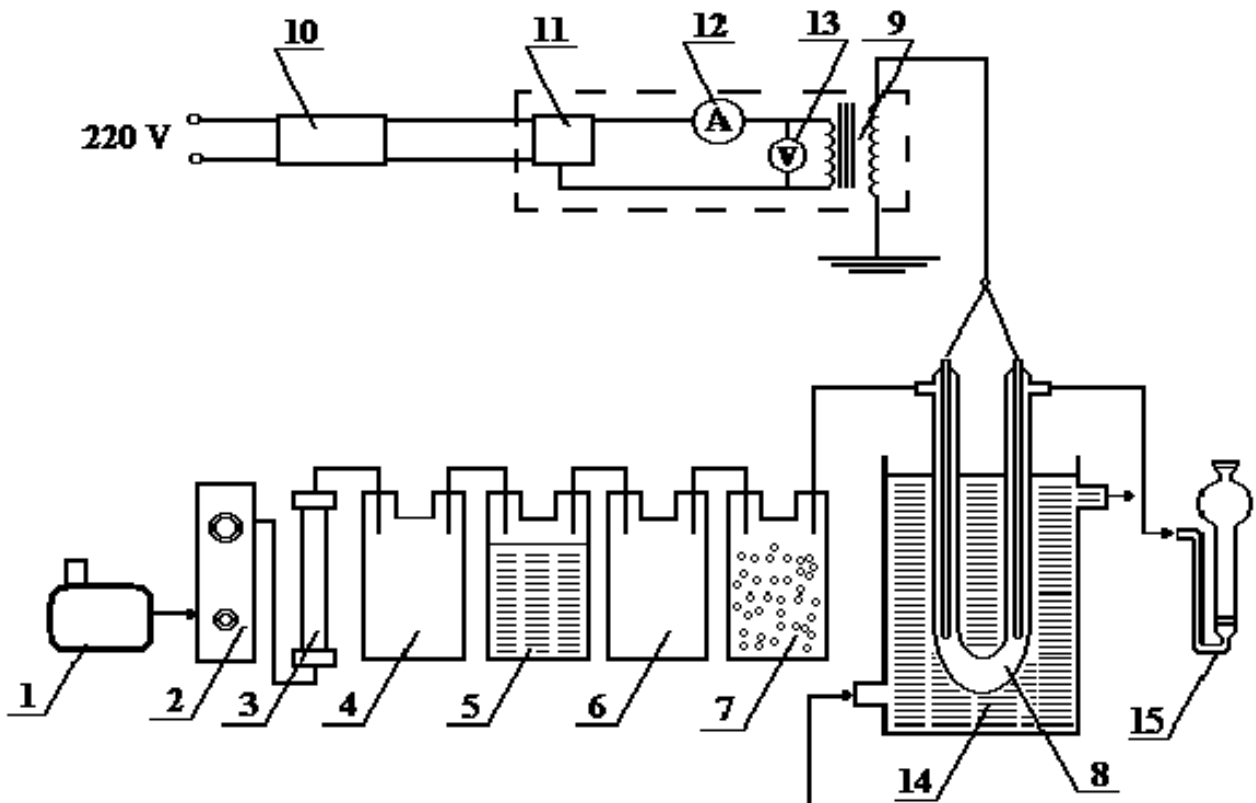


Рис. 2.1 Установка для дослідження реакцій окиснення 3-амінотолуола озono-повітряною сумішшю

- | | |
|-------------------------|--|
| 1- ресивер; | 10 - стабілізатор; |
| 2-байпасна панель; | 11 - автотрансформатор; |
| 3 - ротаметр; | 12 - амперметр; |
| 4-7 - система осушення; | 13 - вольтметр; |
| 8 - озонатор; | 14 - ємність для охолодження озонатора |
| 9 - трансформатор; | 15 – реактор |

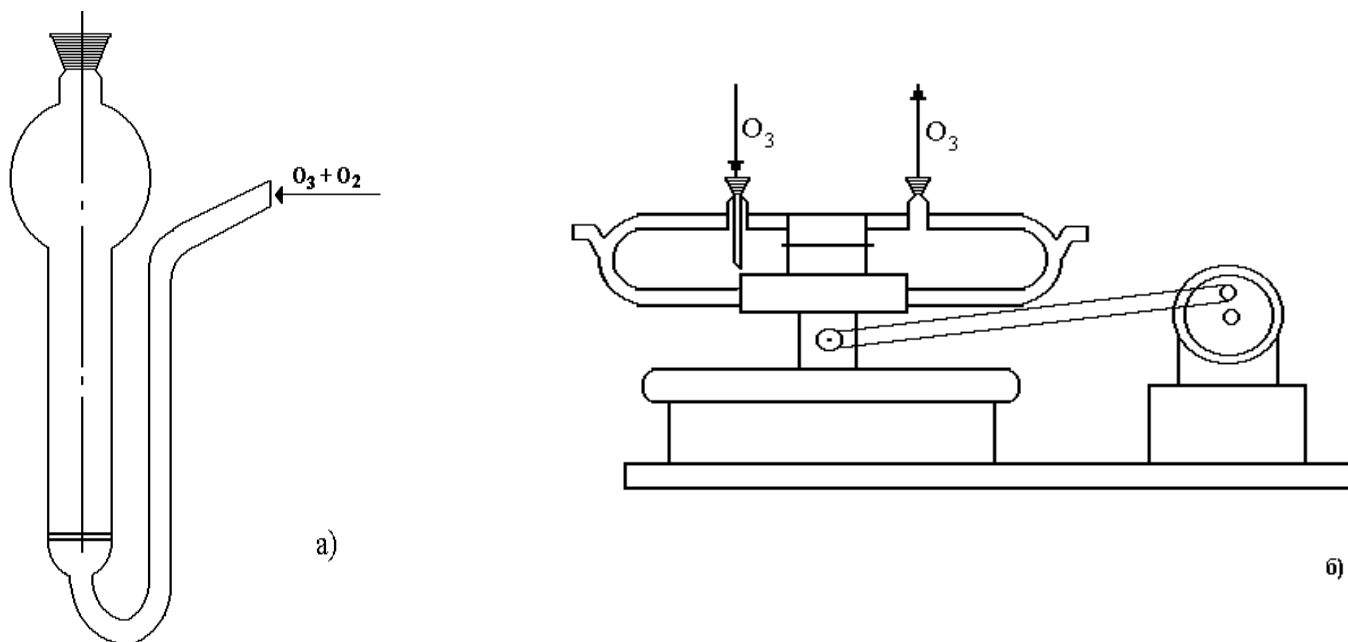


Рис.2.2 а) барботажна колонка з пористою перегородкою для диспергування газу;

б) реактор типу «каталітична качка»

2.2. Характеристика та очищення реагентів, що використовуються в роботі

Для дослідів використовувалися оцтовий ангідрид кваліфікації «ч.д.а.», крижана оцтова кислота кваліфікації «х.ч.», яка перед використанням очищалася перегонкою під вакуумом в присутності перманганату калію, 3-амінотолуол кваліфікації «х.ч.», ацетат марганцю кваліфікації «Ч», сірчана і фосфорна кислоти кваліфікації «х.ч.».

2.3. Прилад для контролю вмісту озону в газовій фазі

Для визначення концентрації озону в газовій фазі використовували спектрофотометричний метод, заснований на вимірюванні оптичної густини газового потоку в УФ-області. Для цієї мети використовували спектрофотометр «СФ - 46 ЛОМО», в вимірювальну камеру якого помістили проточну кювету з кварцовими вікнами. Матеріал кювети - тефлон. Безперервний контроль поточної концентрації озону із записом результатів аналізів у вигляді кінетичної кривої здійснювався при проходженні озоновмісного газу через кювету при певній довжині

хвилі монохроматичного джерела світла. Безперервний запис результатів аналізу проводилася з використанням потенціометра КСП-4, який був включений в схему відліку оптичної густини спектрофотометра, замість відлікового реохорду, з відградуйованою шкалою оптичної густини. Прилад КСП-4 здійснював автоматичну компенсацію фотоструму із записом його величини. Шкала КСП-4 відградуйована в одиницях оптичної густини, а перерахунок в абсолютну концентрацію озону проводився за рівнянням Ламберта-Бера з використанням коефіцієнтів молярної екстинкції, наведених у таблиці 2.1. Відносна помилка аналізу не перевищувала $\pm 5\%$. При довжині оптичного ходу кювети від 10 до 100 мм чутливість установки становила близько 10^{-7} моль·л⁻¹ озона.

Таблиця 2.1

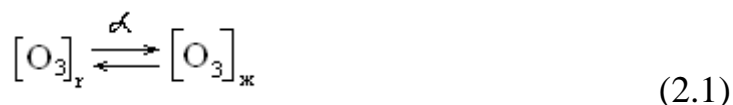
УФ-спектр поглинання озону

Довжина хвилі, нм	Екстинкція, см ² ·моль ⁻¹	
	[98]	[95]
240	2130	2148
250	2990	2950
254	3025	3040
255	3025	3035
270	2080	2120
274	1570	1520
280	1120	1125
290	270	273
300	156	146

2.4. Визначення констант швидкості реакцій озону з досліджуваними сполуками

Методика визначення констант швидкості реакції озону з досліджуваним з'єднанням полягала в безперервному пропусканні озоноповітряної суміші через термостатований (вода з певною температурою прокачувалася через сорочку за допомогою насоса термостата) реактор (рис.2.2б) з розчинником, після насичення, якого вводився точно вимірний об'єм субстрату. Змішання газової і рідкої фаз досягалося за рахунок струшування його зі швидкістю, що дозволяє працювати в кінетичній області. Початкова швидкість витрати озону вимірювалася зі зміни концентрації озону на виході з реактора. (Аналіз концентрації озону до реактора і після нього проводили спектрофотометричним методом).

В умовах дослідів між кожним бульбашкою газу і оточуючим об'ємом рідини встановлюється рівновага:



де α - коефіцієнт розчинності озону в рідкій фазі.

$$[\text{O}_3]_{\text{р}} = \alpha[\text{O}_3]_{\text{г}} \quad (2.2)$$

Вплив температури на розчинність озону в оцтовому ангідриді показано на рис.2.4. Коефіцієнт розчинності визначали спектро-фотометричним методом. Для цього в «каталітичну качку» (рис.2.2.б) завантажували 20 мл оцтового ангідриду і при різних температурах пропускали озоноповітряну суміш. На потенціометрі знімали показання початкової і кінцевої оптичної густини (D_n , D_k) за різницею яких знаходили концентрацію озону:

$$[\text{O}_3] = \Delta D / l \cdot \epsilon \quad (2.3)$$

де, $[\text{O}_3]$ - концентрація озону, моль \cdot л⁻¹; ϵ - коефіцієнт екстинкції (табл.2.1);

ΔD - різниця оптичної густини;

l - довжина кювети, 7 см.

Кількість поглиненого озону визначали за допомогою озонограми (рис.2.4) за формулою:

$$\Delta O_3 = \omega ([O_3]_{в\tau} - \int_0^{\tau} [O_3]_k dt), \text{ моль} \quad (2.4)$$

Інтеграл розраховували по озонограмам графічним методом з використанням параболічної формули Сімпсона для оцінки площині криволінійних фігур [99].

В умовах усталеного рівноваги будь-яка зміна концентрації $[O_3]_p$ в розчині відображається на суміжній з нею величині $[O_3]_r$ на виході з реактора. Швидкість процесу можна записати у вигляді:

$$W = k [O_3]_p^n [ArCH_3]^m \quad (2.5)$$

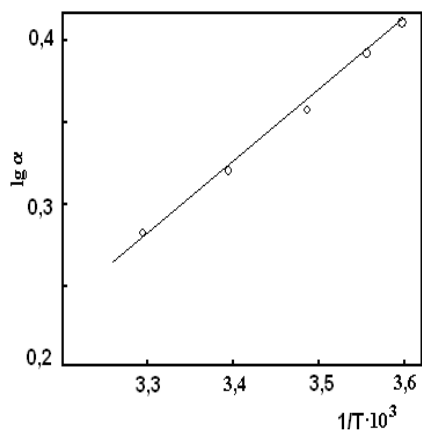


Рис. 2.3 Вплив температури на розчинність озону в оцтовому ангідриді

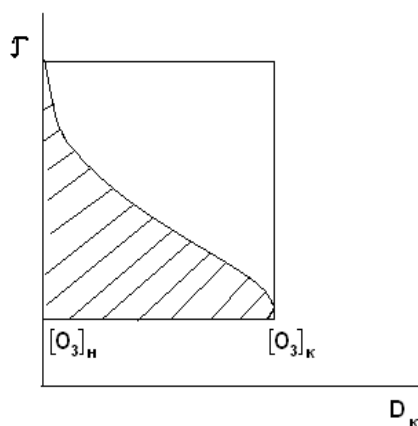


Рис.2.4 Озонограма розчинення озону в оцтовому ангідриді

Одночасно її можна показати як функцію об'ємної швидкості і концентрацій з рівняння матеріального балансу

$$W = \omega([O_3]_0 - [O_3]_Г) \quad (2.6)$$

де ω - питома швидкість подачі газової суміші c^{-1} ;

$[O_3]_0$ - концентрація озону на вході в реактор.

Комбінація цих рівнянь дозволяє знайти $k_{\text{еф}}$:

$$k_{\text{еф}} = \frac{\omega([O_3]_0 - [O_3]_Г)}{[O_3]_{\text{ж}}^n [ArCH_3]^m} \quad (2.7)$$

З урахуванням рівності $[O_3]_{\text{ж}} = \alpha [O_3]_Г$ рівняння (2.7) перетворюється в більш придатне для розрахунку:

$$k_{\text{еф}} = \frac{W}{[O_3]_Г^n [ArCH_3]^m} \quad (2.8)$$

де $W = \frac{\omega([O_3]_0 - [O_3]_Г)}{\alpha}$

На рисунку 2.5 наведені озонограми окиснення 3-ацетамінотолуола, за якими розраховувалися константи швидкості і стехіометричні коефіцієнти озону.

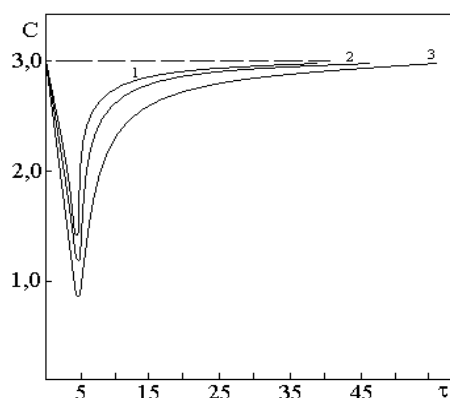


Рис.2.5.Озонограми окиснення 3-ацетамінотолуола озоном в оцтовому ангідриді при 15(1), 20(2), 40 °С (3). С – концентрація озону, моль·л⁻¹ × 10⁵; τ – час, сек.

Відносна похибка визначення констант швидкості реакції за описаним методом становить $\pm 10\%$.

2.5. Методика аналізів

2.5.1. Аналіз озону в газовій фазі

2.5.1.1. Спектрофотометричний аналіз

Для визначення концентрації озону в газовій фазі застосовували спектрофотометричний метод, заснований на вимірюванні оптичної густини газового потоку УФ-області. Для цієї мети використовували озонometr, опис якого є в розділі 2.3. Вимірювання проводили в проточній кюветі з довжиною оптичного ходу 70мм в діапазоні УФ-спектра 254-256 нм. Чутливість приладу по озону становила 10^{-7} моль·л⁻¹.

Вимірювання концентрації озону проводили наступним чином. Через кювету пропускали озонкисневу суміш і на діаграмній стрічці реєструвалися показання оптичної густини, відповідні певній концентрації озону. Концентрацію озону визначали за формулою:

$$[\text{O}_3] = \frac{D}{\varepsilon l}, \quad (2.9)$$

де, $[\text{O}_3]$ - концентрація озону, моль·л⁻¹;

ε - коефіцієнт екстинкції (табл.2.1);

D- оптична густина;

l - довжина кювети, 7 см.

Відносна похибка вимірів не перевищує 5%.

2.5.1.2 Йодометричний метод аналізу

Йодометричний контроль концентрації озону, полягав в безперервному пропусненні озонвмісної суміші через 5% розчин KI протягом однієї хвилини. Отриманий розчин підкислюють 5 мл 10% HCl і титрували 0,1 н розчином тіосульфату натрію. Концентрацію озону розраховували за рівнянням:

$$[O_3] = \frac{V_T N_T}{2V_G} \cdot 10^{-3}, \quad (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}) \quad (2.9)$$

де: V_T - об'єм тіосульфату, що пішов на титрування розчину йоду, мл;

N_T - нормальність тіосульфату, г-екв \cdot л $^{-1}$;

V_G - витрата озоновмісного газу, л \cdot хв $^{-1}$.

2.5.2 Аналіз пероксидних сполук

Пероксиди визначали йодометричним методом [101]. Аналіз полягав в наступному: 1 мл реакційної маси додавали до 20мл 5% розчину йодистого калію, отриману масу підкислюють 5 мл 0,1 н H_2SO_4 . Аналітичний розчин витримували протягом двадцяти чотирьох годин при температурі 293К. Після закінчення витримки аналізований розчин титрували 0,05 н $Na_2S_2O_3$. Концентрація озонідів розраховувалася за формулою:

$$[O_2] = \frac{V_T V_T}{n}, \quad (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}) \quad (2.10)$$

де: V_T - об'єм тіосульфату, що пішов на титрування розчину йоду, мл;

N_T - нормальність тіосульфату, г - екв \cdot л $^{-1}$

n - число переміщених електронів.

Відносна похибка вимірів становила 8%

2.5.3 Аналіз продуктів окиснення 3-ацетамінотолуола в оцтовому ангідриді.

Аналіз проводили методом газо-рідинної хроматографії на хроматографі ЛХМ-8MD з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3м, заповненої носієм - хроматон N-AW, з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 в кількості 5% від ваги носія при наступних умовах: температура випарника - 523К; температура термостата - 463К; швидкість газу-носія (азот) - 1,8 л \cdot год $^{-1}$; швидкість водню - 1,8 л \cdot год $^{-1}$; швидкість повітря - 18 л \cdot год $^{-1}$.

Пробу реакційної маси в кількості 0,2 мл розбавляли 0,4 мл води, додавали 0,4 мл бензолу, і внутрішній стандарт (20 г \cdot дм $^{-3}$ 4-нітрохлорбензол в оцтовому

ангідриді). Отриману суміш збовтували, потім з органічного шару відбирали пробу в кількості 3 мкл і вводили в хроматограф. Кількісний розрахунок хроматограм проводили методом внутрішнього стандарту з урахуванням відносних поправочних коефіцієнтів компонентів суміші. Як розрахунковий параметра використовували площа піку (S), яку визначали за формулою:

$$S = h \cdot b, \quad (2.11)$$

де h - висота піка;

b - ширина піка на половині його висоти (рис. 2.6).

Концентрацію кожного компонента визначали за формулою:

$$C_i = K S_i C_{CT} / S_{CT} \quad (2.12)$$

де C_i - кількість i -того компонента, г;

C_{CT} - кількість 4-нітрохлорбензола, г;

S_i, S_{CT} - площі піку відповідно для визначаємого компонента і для стандарту;

K - відносний поправочний коефіцієнт (табл. 2.2), що залежить від специфічності чутливості детектора до аналізованих речовин і умов хроматографічного розділення.

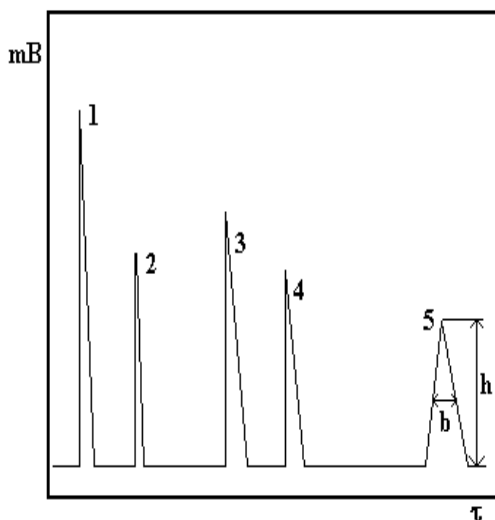


Рис. 2.6 Хроматограми продуктів окиснення 3-ацетамінотолуола в оцтовому ангідриді.

1 — розчинник; 2 — 3- ацетамінотолуол; 3 — стандарт (4-нітрохлорбензол); 4 – 3-ацетамінобензилідендіацетат; 5– 3-ацетаміно бензилацетат.

Відносні поправочні коефіцієнти 3-ацетамінотолуола і продуктів його окиснення.

Назва сполуки	К
3-Ацетамінотолуол	0,9
3-Ацетамінобензилацетат	2,4
3-Ацетамінобензилідендіацетат	1,9

Поправочний коефіцієнт визначали за рівнянням:

$$K = C_i S_{CT} / S_i C_{CT} \quad (2.13)$$

Для цього готували розчин з точно відомою концентрацією аналізованої речовини, додавали до нього точно виміряний кількість стандарту. В умовах аналізу отриманий розчин вводили в хроматограф і визначали значення S_i і S_{CT} , далі користуючись формулою (2.13) визначали поправочний коефіцієнт K .

Відносна помилка вимірів не перевищувала $\pm 5\%$.

Ідентифікацію продуктів окиснення 3-амінотолуола здійснювали за часом утримання.

2.5.4 Аналіз Mn^{3+}

1 мл реакційної маси додавали до 20мл 5% KI, підкислюють 10мл 0,1н H_2SO_4 , аналізований розчин витримували протягом 15 хвилин в темному місці. Після закінчення витримки розчин титрували 0,05 н розчином тіосульфату натрію. Концентрацію Mn^{3+} визначали за формулою:

$$[Mn^{3+}] = V_T N_T, \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)}, \quad (2.14)$$

де: V_T - об'єм тіосульфату, що пішов на титрування розчину йоду, мл;

N_T - нормальність тіосульфату, г-екв \cdot л⁻¹

Відносна похибка вимірів не перевищувала $\pm 10\%$.

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

З літературного огляду випливає, що наявність в ароматичному кільці метилбензолу гідроксильної або аміногрупи - електронодонорного замісника з неподіленою парою електронів, істотно підвищує його реакційну здатність в реакції з озоном. Це пояснюється тим, що при озонуванні первинна взаємодія озону проходить не за подвійними зв'язками ароматичного кільця і не за метильною групою, як у випадку окиснення метилбензолів [6], а по гетероатому електронодонорного замісника.

У даній роботі для захисту аміногрупи передбачається використовувати реакцію ацилювання [109], а як ацилюючий агента - оцтовий ангідрид.

Дана глава присвячена дослідженню кінетики і механізму реакції озону з 3-амінотолуолом в присутності ацилюючий агента - оцтового ангідриду.

3.1. Кінетика реакції ацилювання 3-амінотолуолу оцтовим ангідридом

З рис. 3.1 видно, що ацилювання 3-амінотолуолу оцтовою кислотою в присутності сірчаної кислоти в початковий момент часу відбувається досить швидко, але потім в системі поступово досягається рівновага, характерне для цієї реакції [120,121], і ацилювання закінчується при ступені перетворення 3-амінотолуола в 3 ацетамінотолуол, рівному 51% (кр.3, 3').

У середовищі оцтового ангідриду, навіть за відсутності сірчаної кислоти, рівновага реакції ацилювання зрушено вправо і 3-амінотолуол кількісно перетворюється в 3-амінотолуол (кр.2, 2'). Сірчана кислота підвищує швидкість реакції, і ацилювання закінчується за 7-8 хвилин (кр.1, 1').

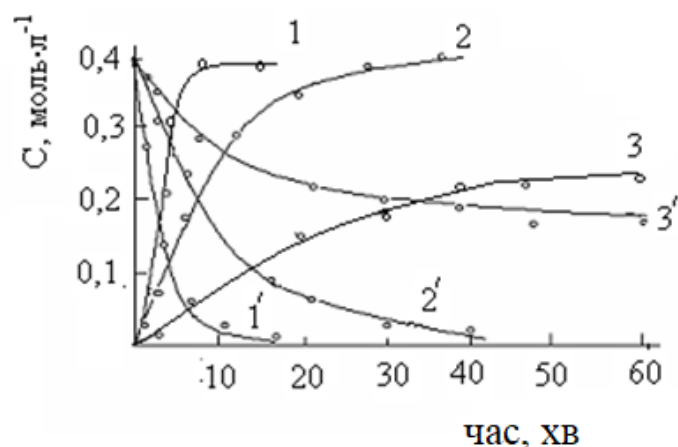
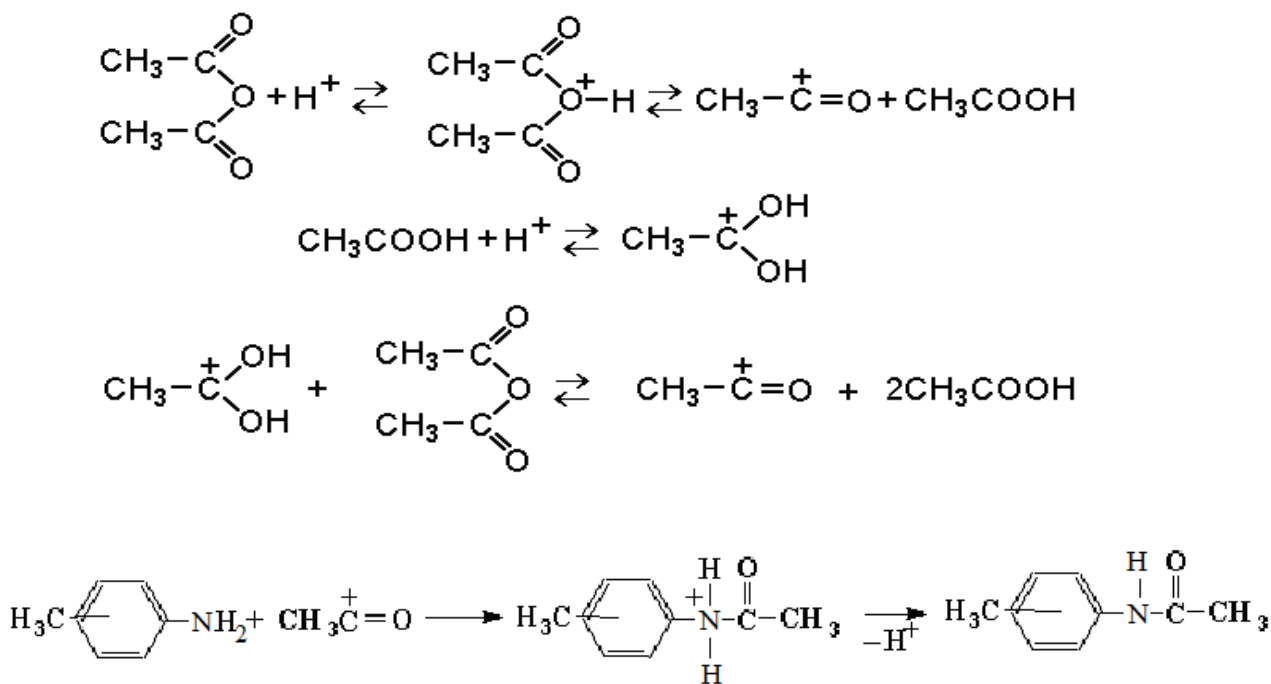


Рис 3.1 Динаміка ацилювання 3-амінотолуола в різних розчинниках при $T = 293\text{K}$; $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $V_{\text{ж}} = 0,01 \text{ л}$; швидкість газового потоку $0,88 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$.

1 - в оцтовому ангідриді в присутності сірчаної кислоти; 2 - в оцтовому ангідриді без добавок сірчаної кислоти; 3 - в оцтовій кислоті в присутності сірчаної кислоти; цифри зі штрихами - витрата 3-амінотолуола; цифри без штриха - накопичення 3-ацетамінотолуола.

Отримані дані добре узгоджуються з літературними [111-113], відповідно до яких ацилювання відбувається за схемою:



Таким чином, показано, що в середовищі оцтового ангідриду в присутності сірчаної кислоти 3-амінотолуол швидко ацилюється вже в процесі

приготування розчину для окиснення. Тому, подальші дослідження реакції озонування проводилися на прикладі взаємодії озону з продуктом ацилювання 3-амінотолуола - 3-ацетамінотолуолом.

3.2. Продукти реакції озону з 3-ацетамінотолуолом

Основними продуктами окиснення 3-ацетамінотолуола озоном в середовищі оцтового ангідриду при температурі 278К є відповідні пероксидні сполуки - продукти озонолітичної деструкції ароматичного кільця, і меншою мірою, продукти окиснення за метильною групою субстрату - 3-ацетамінобензилацетат, 3-ацетамінобензилідендіацетат і 3-ацетамінобензойная кислота (рис.3.2).

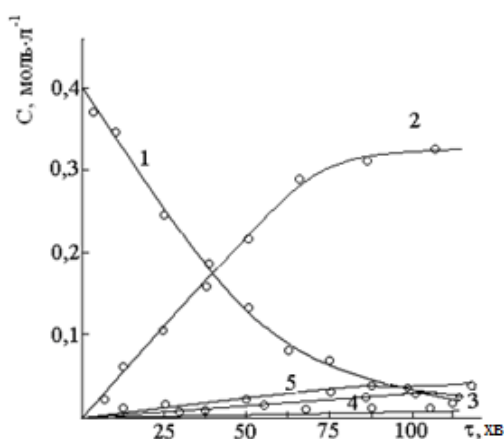


Рис 3.2. Кінетика окиснення 3-ацетамінотолуола озоном в оцтовому ангідриді при 278К.

$[AcNHArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0^{газ} = 4,4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; питома швидкість подачі озонувоздушної суміші = $0,37c^{-1}$.

1 - 3-ацетамінотолуол; 2 - пероксиди;

3 - 3-ацетамінобензилацетат;

4 - 3-ацетамінобензилідендіацетат; 5 - 3-ацетамінобензойная кислота.

Сумарний вихід продуктів окиснення 3-ацетамінотолуола за метильною групою становить 10,3% (табл.3.1).

Окиснення 3-ацетамінотолуола озonom в оцтовому ангідриді при 278К;

(Умови реакції див. Рис. 3.2)

[H ₂ SO ₄] ₀ , моль·л ⁻¹	Вихід продуктів окиснення, %			
	пероксиди	3-ацетамінобен- зилацетат	3-ацетаміно- бензиліден- диацетат	3-ацетаміно- бензойная кислота
-	89,7	4,5	1,2	4,6
1,2	89,1	7,0	3,3	-

При озонуванні в присутності мінеральної кислоти - каталізатора реакції ацилювання, при тій же селективності основними продуктами окиснення є ацилювані спирти і альдегіди. 3-Ацетамінобензойная кислота в цих умовах не утворюються (табл.3.1).

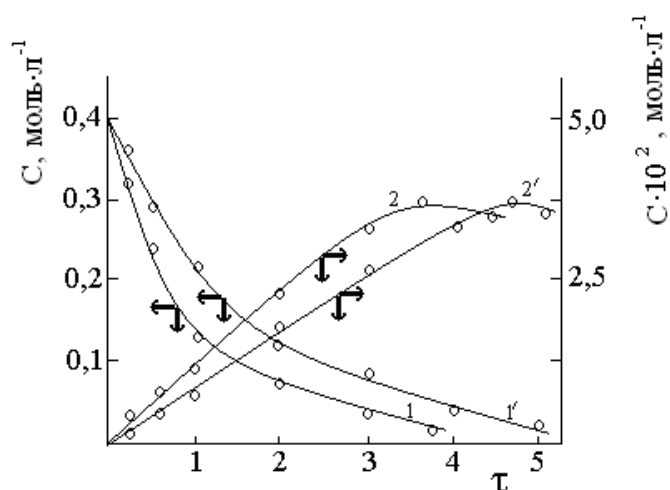


Рис. 3.3 Вплив природи мінеральної кислоти на швидкість і селективність окиснення 3-ацетамінотолуола озonom в середовищі оцтового ангідриду при 278К.

[ArCH₃]₀ = 0,4; [Кислота]₀ = 1,2; [O₃]^{газ}₀ = 4·10⁻⁴ моль·л⁻¹;

$$v_{\text{пов.}} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}.$$

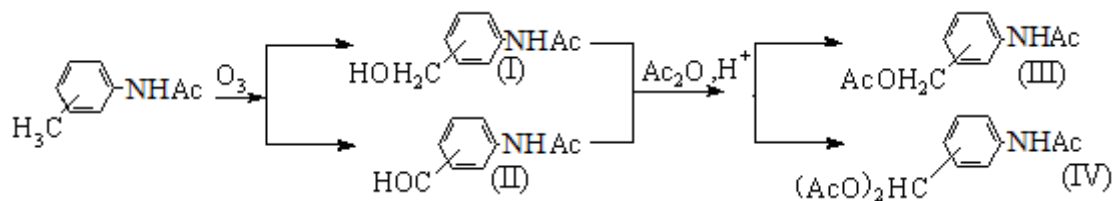
1 - витрата 3-ацетамінотолуола; 2 - сумарне накопичення продуктів окиснення за метильною групою.

Цифри без штриха - присутність H_2SO_4 , з штрихом - присутність H_3PO_4

Характерно, що природа кислоти практично не впливає на селективність окиснення за метильною групою, але помітно змінює швидкість процесу: при окисненні в присутності фосфорної або сірчаної кислот показано, що в присутності сильнішої сірчаної кислоти час, протягом якого завершується процес окиснення скорочується з 5 до 3 годин (рис.3.3).

Встановлене нами утворення в середовищі оцтового ангідриду продуктів окиснення 3-ацетамінотолуола за метильною групою пов'язано з появою в системі реакції ацилювання 3-ацетамінобензилового спирту (I) і 3-ацетамінобензальдегіда (II) в момент їх утворення до відповідних 3-ацетамінобензилацетата (III) і 3-ацетамінобензилідендіацетата (IV) (схема 3.2):

Схема 3.2



Аналіз експериментальних даних показав, що для реалізації цих реакцій необхідно виконання, принаймні, двох умов:

1. Швидкість ацилювання, утворених при окисненні 3-ацетаміно-бензилового спирту і 3-ацетамінобензальдегіда, повинна бути значно вищою за швидкість їх озонування.
2. Швидкість озонування, утворених 3-ацетамінобензилацетата і 3-ацетамінобензилідендіацетата, не повинна перевищувати швидкість озонування відповідного 3-ацетамінотолуола.

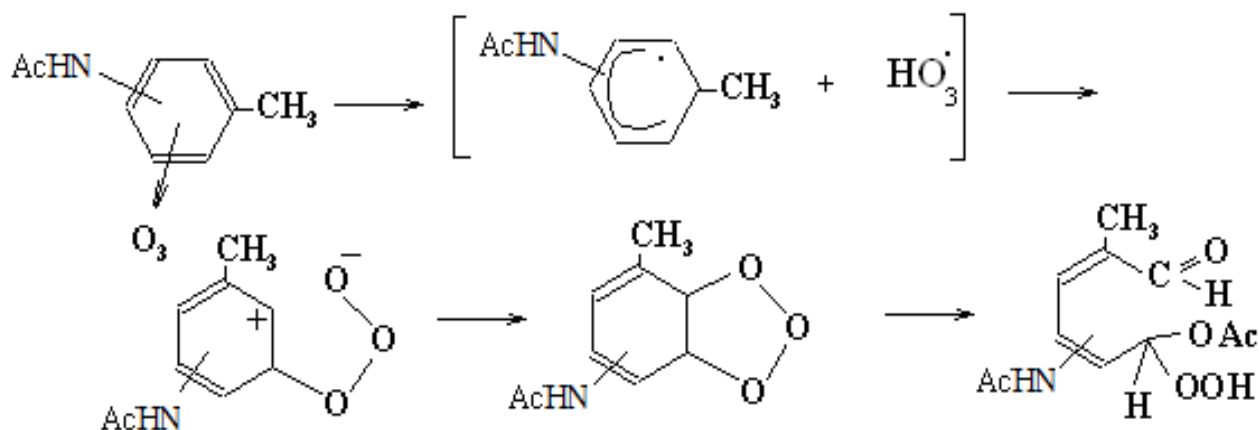
Для якісної оцінки здійсненності першого умови були визначені константи швидкості озонування і ацилювання незаміщеного бензилового спирту. Вони

виявилися рівними відповідно $3,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ та $500 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-2}$ ($T=293\text{K}$). Тобто, в умовах дослідів швидкість ацилювання більш ніж на два порядки вище швидкості озонування бензилового спирту. За аналогією можна припустити, що подібні закономірності є характерними і для ацетамінобензилових спиртів і ацетамінобензальдегідів.

Друга умова також виконується. Як видно з табл. 3.2, швидкість реакції озону з ацетамінобензилацетатами і ацетамінобензилідендіацетатами приблизно в два рази нижче швидкості озонування відповідних ацетамінотолуолів і значно нижче неацильованих амінотолуолів.

Утворені в ході озонування пероксидні сполуки досить стійкі до дії озону. Виділені після відгону розчинника під вакуумом (5 мм.рт.ст.) вони є маслянистими в'язкими рідинами світло-жовтого кольору, добре розчинні в оцтовій кислоті і оцтовому ангідриді, з високою швидкістю реагують з йодистим калієм, при цьому реакція закінчується протягом 1 години, а молекулярний йод виділяється в кількості, еквівалентній одній пероксидній групі. Ці дані не суперечать літературним [100], відповідно до яких в реакцію з йодистим калієм легко вступають саме гідрпероксидні угруповання (табл.3.3). Цей факт, а також знайдені стехіометричні коефіцієнти за озonom цієї реакції ($n \approx 1$, табл.3.5) дозволяють припустити, що кінцеві продукти окиснення 3-амінотолуолу по ароматичного кільця мають одну гідрпероксидну групу і утворюються відповідно до схеми 3.3:

Схема 3.3



Таблиця 3.2

Константи швидкості реакції озону з ароматичними сполуками в оцтовому ангідриді при 278К.

Сполука	$[O_3]_0 \cdot 10^4$ моль·л ⁻¹	$[ArH] \cdot 10^2$, моль·л ⁻¹	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
Толуол	0,28 ÷ 0,57	7,7 ÷ 28,3	0,82±0,08 [48]
2-Амінотолуол	0,35 ÷ 0,9	9,7 ÷ 38,3	(2,46±0,01)·10 ³
3-Амінотолуол	0,35 ÷ 0,9	9,3 ÷ 37,1	(2,15±0,02)·10 ³
4-Амінотолуол	0,35 ÷ 0,9	9,9 ÷ 31,9	(2,66±0,02)·10 ³
2-Ацетокситолуол	0,28÷0,57	20,1 ÷ 38,9	0,60±0,05
3-Ацетокситолуол	0,28÷0,57	15,1 ÷ 35,9	0,78±0,07
4-Ацетокситолуол	0,28÷0,57	15,1 ÷ 35,9	0,85±0,08
Бензиловий спирт	0,20÷0,75	5,8 ÷ 14,8	3,4±0,30 [48]
Бензальдегід	0,20÷0,75	6,8 ÷ 10,8	2,3±0,20 [48]
3-Амінобензиловий спирт	0,37÷0,57	1,1 ÷ 1,5	32,06±3,21
3-Амінобензальдегід	0,37÷0,57	1,1 ÷ 1,5	69,16±6,91
3-Ацетамінобензилацетат	0,37÷0,57	0,8 ÷ 0,9	0,23±0,02
3-Ацетоксибензилідендіацетат	0,37÷0,57	0,5 ÷ 0,8	0,22±0,02

**Вплив тривалості витримки суміші розчинів аналізованих пероксидів
3-ацетамінотолуола з йодистим калієм на результати аналізу**

(умови окиснення см. Рис. 3.2).

Час окиснення, хв	Концентрація пероксидів $\cdot 10^2$, моль \cdot л $^{-1}$	
	Після години витримки аналізованого розчину	Після 24 годин витримки аналізованого розчину
20	6,6	6,7
40	13,3	13,3
60	19,5	19,7
80	26,6	26,5
100	33,2	33,5
120	33,5	33,7

3.3. Кінетика реакції озону з 3-ацетамінотолуолом

Для одержання більш повної інформації про механізм витрати озону при взаємодії з 3-амінотолуолом і 3-ацетамінотолуолом були вивчені кінетичні особливості цих реакцій.

Дослідження кінетики витрати озону в реакціях з 3-амінотолуолом і його похідними в рідкій фазі проводили в безградієнтному за газовою фазою реакторі типу "каталітична качка" при струшуванні його зі швидкістю не менше 8 хитань в секунду, що дозволяло працювати в кінетичній області (рис. 2.2). Константу швидкості реакції озону з 3-амінотолуолом в оцтової кислоти і оцтовому ангідриді проводили за методикою, згідно з якою реакцією ацилювання можна було знехтувати. Для цього субстрат розчиняли в інертному по відношенню до

амінотолуолів тетрахлорметані і точний об'єм розчину субстрату в CCl_4 (10-5л) вводили в реактор, що містить певний об'єм крижаної оцтової кислоти (при розчиненні субстрату в оцтової кислоти він частково ацилювався, що призводило до зниження визначається константи швидкості на порядок). Кінетику реакції вивчали, вимірюючи концентрацію озону в газовій фазі на виході з реактора спектрофотометричним методом (див. Розділ 2).

Реакція озону з 3-ацетамінотолуолом в оцтовому ангідриді при температурах до 293К має перший порядок по кожному з реагуючих речовин (рис.3.4, 3.5):

$$W_{\text{O}_3} = k_{\text{ef}}[\text{O}_3]_o[\text{ArCH}_3]_o \quad (3.1)$$

Як видно з представлених даних (табл. 3.2), константа швидкості первинної реакції озону з 3-амінотолуолом в рідкій фазі на три порядки вище константи швидкості реакції відповідного 3-ацетамінотолуола з озоном, що свідчить про різні механізми проходження цих реакцій. На відміну від окиснення 3-амінотолуола механізм 3-ацетамінотолуола озоном, мабуть, стає аналогічним механізму озонування толуолу ($k=0,82\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [48,55]), тобто, окиснення переважно розвивається по $\text{C}=\text{C}$ -зв'язкам ароматичного кільця з утворенням озонідів і далі - ненасичених пероксидних сполук. Реакційна здатність визначається природою замісника, його місцем в бензольному кільці і стеричним ефектами [114]. Ацилювання знижує реакційну здатність на 3-4 порядки (табл. 3.2).

При температурах понад 288К ефективна константа швидкості починає проявляти залежність від концентрації реагуючих речовин (рис.3.5), в умовах дослідів встановлюється лінійна залежність k від $([\text{O}_3]_o/[\text{ArCH}_3]_o)^{0.5}$. Відповідно до даних малюнка 3.5 для 3-амінотолуолу:

$$k_{\text{ef}} = k' + k'' (\sqrt{[\text{O}_3]_o/[\text{ArCH}_3]_o}), \quad (3.2)$$

тоді швидкість витрати озону в цих умовах

$$W_{\text{O}_3} = k'[\text{O}_3]_o[\text{ArCH}_3]_o + k''[\text{O}_3]_o^{1.5} [\text{ArCH}_3]_o^{0.5}, \quad (3.3)$$

де, k' та k'' - експериментальні параметри, які залежать від температури (табл.3.4).

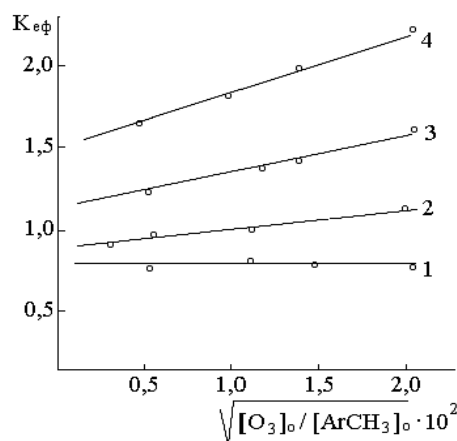


Рис. 3.4 Залежність швидкості окиснення 3-амінотолуолу від концентрації субстрату (1) і озону (2) при температурі 278К.

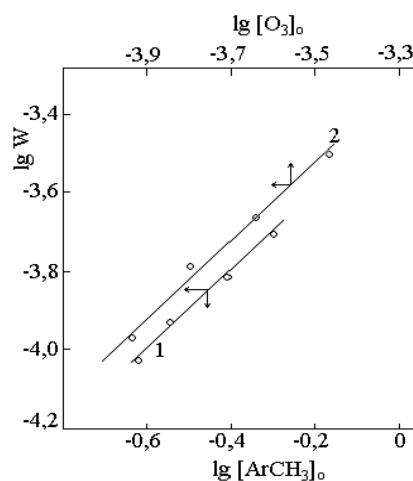


Рис. 3.5 Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і 3-амінотолуолу при температурах 288 (1), 293К (2), 303К (3), 313К (4).

Було вивчено вплив співвідношення $[O_3]_0/[ArCH_3]_0$ на величину стехіометричного коефіцієнта за озonom (n), досліди проводили практично до повної витрати вуглеводню. У зв'язку з тим, що концентрація субстрату в кінці досліду була дуже мала, кількість витраченого озону в молях відносили до початкової кількості молей 3-ацетамінотолуола. Залежність витрати озону на моль 3-ацетамінотолуола від концентрації реагуючих речовин наведена в табл. 3.5. З таблиці видно, що при температурі до 288К кількість поглиненого озону в розрахунку на один моль субстрату не залежить від співвідношення $\sqrt{[O_3]_0/[ArCH_3]_0}$.

і дорівнює приблизно 1 моль на 1 моль 3-ацетамінотолуола. При температурі вище 293К в умовах, коли ефективна константа швидкості починає залежати від температури і співвідношення $([O_3]_o/[ArCH_3]_o)^{0,5}$, величина стехіометричного коефіцієнта зростає зі збільшенням $[O_3]_o / [ArCH_3]_o$.

Таблиця 3.4

Залежність k' та k'' від температури в реакціях озонування 3-ацетамінотолуола.

Сполука	Т, К	k'	k''	E'	E''	$A \cdot 10^2,$
		л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹		кДж·моль ⁻¹		л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
3-ацетамінотолуол	278	0,78	–	19,2±2,0	28,1±2,8	6,5±0,6
	293	0,93	0,10			
	303	1,21	0,23			
	313	1,50	0,30			

3.4. Механізм реакції озону з 3-ацетамінотолуолом

Вираз для швидкості витрати озону (рівняння 3.3) є характерним для тих випадків, коли озон витрачається одночасно по іонно-радикальному не ланцюговому:

$$W'_{O_3} = k' [O_3]_o [ArCH_3]_o \quad (3.4)$$

та ланцюговому механізмам [96]:

$$W''_{O_3} = k'' [O_3]_o^{1,5} [ArCH_3]_o^{0,5} \quad (3.5)$$

Як було показано в розділі 3.3, при високих концентраціях 3-ацетамінотолуола і низьких концентраціях озону в реакційній суміші величина ефективної константи швидкості витрати озону при температурах до 288К не залежить від концентрації

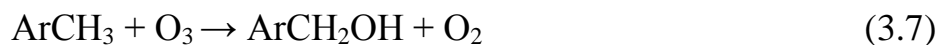
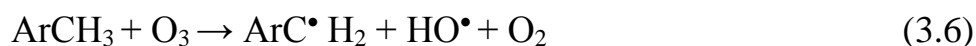
реагуючих речовин, $k_{\text{эф}} = k'$, тобто в цих умовах озон витрачається по не ланцюговому механізму (рівняння 3.4).

Таблиця 3.5

Залежність n від концентрації реагуючих речовин.

T, K	$\sqrt{[\text{O}_3]_0/[\text{ArCH}_3]_0} \times 10^2$	$n = \Delta\text{O}_3/\Delta \text{ArCH}_3$
288	7,81	1,00
	12,33	0,98
	17,15	1,03
	19,72	1,01
313	8,66	1,31
	14,04	1,49
	18,65	1,61
	20,78	1,72
333	8,23	1,84
	13,87	1,99
	19,01	2,21
	20,67	2,49

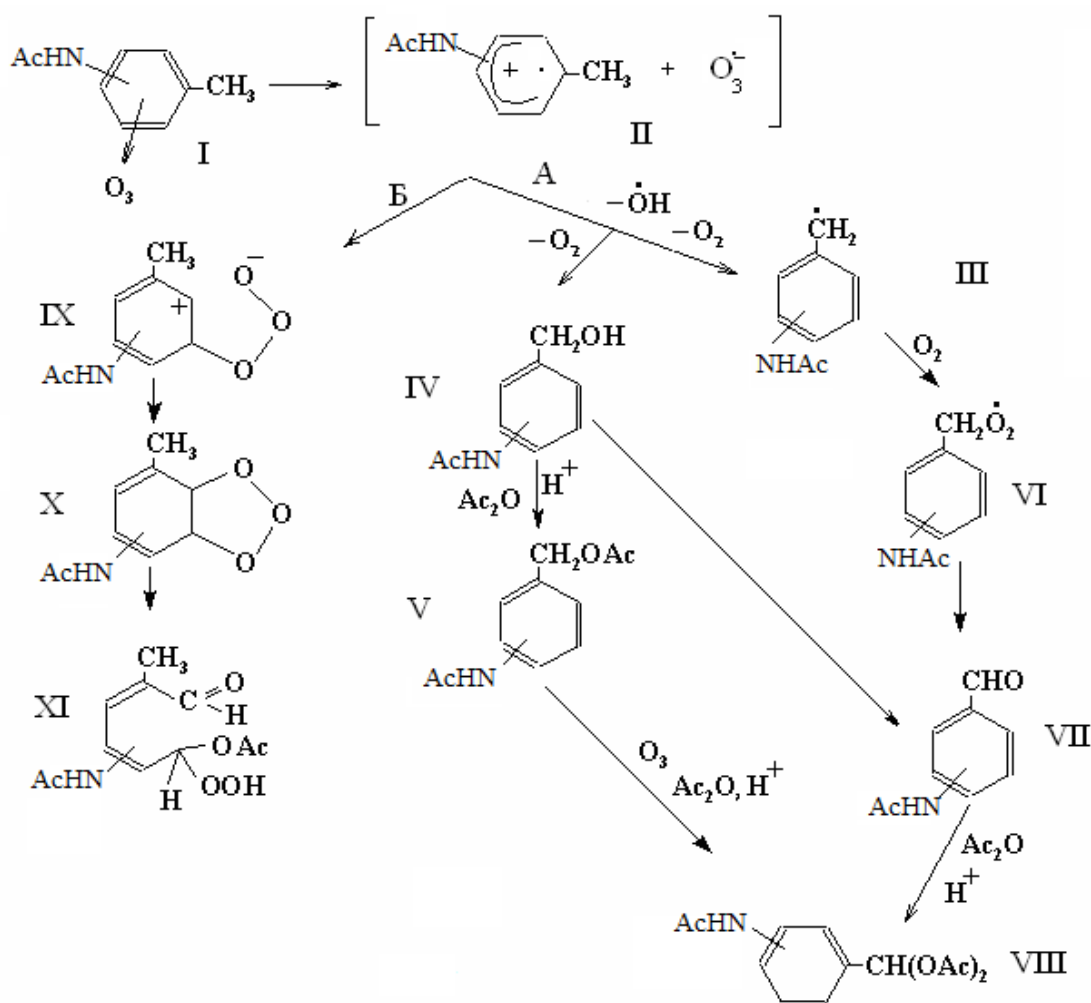
Не ланцюгова витрата озону, обумовлена його участю в первинній реакції взаємодії з 3-ацетамінотолуолом по реакціях (3.6 - 3.8) [17] відповідно до схеми 3.5 [17, 60] з утворенням π -комплексу і радикальної пари:





Визначальною в схемі 3.4 є стадія утворення радикальної пари (II), яка далі перетворюється за двома напрямками: напрямком А - утворення ацильованих ароматичних спиртів, і напрямком Б з утворенням σ -комплексу і далі - продуктів озонолітичної деструкції бензольного кільця - гідропероксидів (XI).

Схема 3.4



Окиснення за метильною групою, очевидно, розвивається за схемою не ланцюгового окиснення [58, 60, 61, 95]:



Ланцюгове окиснення 3-ацетамінотолуола в умовах дослідів мало ймовірно, оскільки швидкість реакції продовження ланцюга для толуолу



на кілька порядків нижче швидкості (3.10) диспропорціонування радикалів [51].

Утворені в присутності сірчаної кислоти спирт і альдегід з високою швидкістю ацилюються з утворенням стійких до дії озону 3-ацетамінобензилацетата і 3-ацетамінобензилідендіацетата (табл. 3.2). Більш високий вміст ацильованого спирту в системі пояснюється їх утворенню за двома реакцій (3.7) і (3.10), а альдегіду по реакції (3.10).

При температурах 288К і вище характер залежності швидкості витрати озону від вихідної концентрації реагуючих речовин свідчить про існування поряд з не ланцюговим (рів.3.4), ланцюгового механізму витрати озону (рів. 3.5). Вираз (3.5) є типовим рівнянням для швидкості витрати субстрату, в даному випадку озону, який є в лімітуючій стадії продовження ланцюга і стадії її квадратичного обриву [96] ($W_{O_3} = k''[\text{O}_3]_o^{1.5} [\text{ArCH}_3]_o^{0.5}$ або $W_{O_3} = k''[\text{O}_3]_o \sqrt{W_i}$, де $W_i \sim [\text{O}_3]_o [\text{ArCH}_3]_o$ - швидкість ініціювання процесу). На ланцюговий механізм витрати озону при температурах вище 293К також вказує залежність величини стехіометричного коефіцієнта озону від концентрації реагуючих речовин і температури (табл. 3.6).

Можливі варіанти витрати озону в реакціях з метилбензолами по ланцюговому механізму були розглянуті в роботах [46,47,55].

По-перше, ланцюгова витра озону може бути пов'язано з його реакцією з гідроксильними радикалами, що утворюються за реакцією (3.1). Однак цією реакцією залучення озону в ланцюгову витрату можна знехтувати, оскільки відношення констант швидкостей $k_{(\text{HO}\bullet + \text{ArCH}_3)}/k_{(\text{HO}\bullet + \text{O}_3)} \approx 1$ [58], а концентрація 3-ацетамінотолуола в умовах дослідів на два порядки перевищує концентрацію озону.

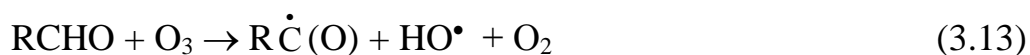
По-друге, при високому вмісті молекулярного кисню в розчині, як це має місце в наших дослідах ($[\text{O}_2] \gg [\text{O}_3]$), утворені в системі радикали $\text{Ar}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, переважно, реагують з молекулярним киснем, а не з озоном, і тому цей шлях

ланцюгової витрати озону є також малоімовірним.

Більш обґрунтованою є ідея про ланцюгову витрату озону за схемою за участю продуктів термічного розкладання пероксидів, отриманих при озонолізі 3-ацетамінотолуола.

При температурах до 288К пероксиди досить стійкі. Однак, з підвищенням температури вони розкладаються з утворенням аліфатичних альдегідів, спиртів і кислот [96]. На малюнку 3.6 наведені кінетичні криві термічного розпаду пероксидів, одержуваних при озонуванні 3-ацетамінотолуола. Видно, що розпад пероксидів починається при температурі 288К і в значній мірі залежить від температури. Характерним є той факт, що температура, при якій стає помітним термічний розклад пероксидів, збігається з температурою початку ланцюгової витрати озону при озонуванні 3-ацетамінотолуола.

Сукупність наведених даних може свідчити про те, що ланцюгові витрати озону переважно пов'язані з його участю в реакціях з низькомолекулярними кисневмісними сполуками - продуктами термічного розкладання пероксидів - аліфатичними альдегідами. Подібне тлумачення результатів експерименту дозволило провести наближений опис кінетики ланцюгової витрати озону в відповідності зі схемою реакцій [138]:



Вважаючи, що ініціювання ланцюгового процесу витрати озону здійснюється по реакції з аліфатичним альдегідом зі швидкістю $W_i \sim [RH][O_3]$, отримаємо $W''_{O_3} = k''[RH]^{0,5} [O_3]^{1,5}$ или $W''_{O_3} \sim [O_3]_0 \sqrt{W_i}$.

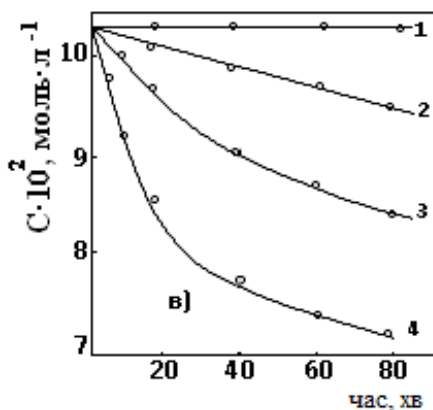


Рис.3.7. Кінетичні криві термічного розпаду пероксидів 3-ацетамінотолуола при температурах: 1 - 288К; 2 - 293К; 3 - 303К; 4 - 313К.

Вид залежності швидкості ланцюгової реакції від W_i та $[O_3]_0$ вказує на участь озону в лімітуючій стадії продовження ланцюгів (3.17) і (3.18) і квадратичному обриві ланцюгів (3.19). Перебіг реакції (3.16) підтверджується якісною реєстрацією CO_2 в відведених газах.

У стаціонарному режимі окиснення за умови, що лімітує стадією є реакція (3.16), маємо:

$$W''_{O_3} = \frac{k_{3.17}}{(2k_{3.19})^{0,5}} k_{3.13}^{0,5} [O_3]_0^{1,5} [ArH]_0^{0,5} \quad (3.20)$$

Отримане рівняння відповідає рівнянню, записаного на підставі експериментальних даних, в якому:

$$k'' = \frac{k_{3.17}}{(2k_{3.19})^{0,5}} k_{3.13}^{0,5} \quad (3.21)$$

Для оцінки величини константи швидкості продовження ланцюгів $k_{3.17}$, можна прийняти величину $k_{3.19} \approx 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [116] и $k_{3.13} \approx 4,3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [116], тоді для 3-ацетамінотолуола (при 313К ($[O_3]_0/[ArCH_3]_0)^{0,5} = 3,15 \cdot 10^{-2}$, $k'' = 0,139$ л·моль⁻¹·с⁻¹)

величина $k_{3.17} \approx 9,5 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таким чином, рідкофазне озонування 3-ацетамінотолуола в оцтовому ангідриді є складний іонно-радикальний процес, в якому 3-ацетамінотолуол окиснюється по не ланцюговому механізму, а озон витрачається за двома способами: при температурах до 288К переважним є не ланцюгові витрати, а при більш високих температурах стає помітним витрати озону по ланцюговому механізму. Відповідно - озон витрачається не тільки в первинній реакції з субстратом, але і на стадіях продовження ланцюга в реакції з продуктами термічного розкладання мономерних пероксидів, отриманих при вичерпному озонолізі 3-ацетамінотолуола.

3.5. Кінетика і механізм реакції озону з 3-ацетамінотолуолом в присутності каталізаторів

У попередньому підрозділі було показано, що окиснення 3-ацетамінотолуола озоном в оцтовому ангідриді в присутності сірчаної кислоти, розвивається по подвійних зв'язках ароматичного кільця і характеризується низькою селективністю утворення продуктів окиснення по метильній групі.

З метою підвищення виходу кисневмісних ароматичних продуктів в даному підрозділі проведено дослідження кінетики і механізму реакції окиснення 3-ацетамінотолуола озоном у присутності каталізаторів - солей металів змінної валентності [6,17,59] в умовах, що дозволяють зупинити процес на стадії утворення проміжних продуктів - спиртів і альдегідів, у вигляді відповідних ацетатних похідних.

Як каталізатори окиснення 3-ацетамінотолуола озоном були вивчені ацетати металів змінної валентності (МЗВ). В результаті досліджень виявилось, що, за винятком ацетату кобальту (II), швидкість і селективність окиснення залежать від окисно-відновного потенціалу катіона металу M^+/M , зменшуються в ряду $Mn(II) > Cr(III) > Ni(II)$ і є максимальними в умовах каталізу ацетатом марганцю (II)

(табл. 3.6; рис.3.7). Ацетат кобальту (II) не дивлячись на високий окисно-відновний потенціал серед досліджуваних солей - каталітичної активності не мають.

Таблиця 3.6

Вплив природи каталізатора на селективність окиснення 3-ацетамінотолуола в оцтовому ангідриді при 278К.

$[ArCH_3]_0=0,4$; $[Me(OAc)_2]_0=0,1$; $[H_2SO_4]_0=1,2$; $[O_3]_0=4 \cdot 10^{-4}$ моль · л⁻¹; $V_{p.m}=0,01$ л.

Каталізатор	E_p^{298} M/M ⁺ [65]	$W \cdot 10^5$, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹	Вихід продуктів ароматичного характеру, %	
			3-ацетаміно-бензилацетат	3-ацетаміно-бензилідендіацетат
Co(OAc) ₂	1,810	16,5	-	-
Mn(OAc) ₂	1,510	18,5	40,6	10,2
Cr(OAc) ₃	0,740	11,3	36,1	6,3
Ni(OAc) ₂	0,407	15,1	30,2	3,1

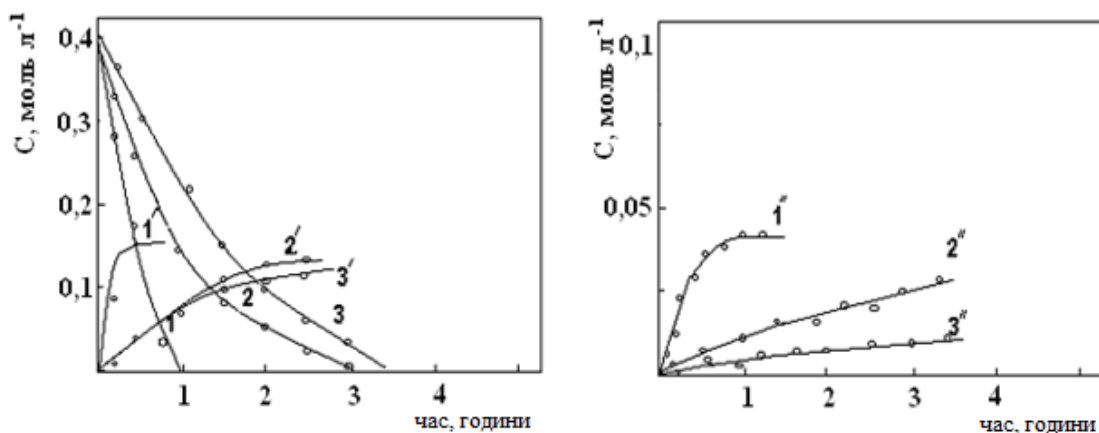


Рис. 3.7 Вплив природи каталізатора на процес окиснення 3-ацетамінотолуола озонкисневою сумішшю (умови див. Табл.3.6).

1 - Mn (OAc)₂; 2 - Ni (OAc)₂; 3 - Cr (OAc)₃ Цифри зі штрихом - накопичення 3-ацетамінобензилацетата; цифри з двома штрихами - накопичення 3-ацетамінобензилідендіацетата.

При озонуванні 3-ацетамінотолуола в середовищі оцтового ангідриду в присутності каталітичних добавок сірчаної кислоти і ацетату марганцю (II) при температурі 278К вдається в значній мірі придушити озоноліз ароматичного кільця і проводити реакцію в напрямку окиснення за метильною групою. При цьому основними продуктами окиснення метильної групи є 3-ацетамінобензилацетат і меншою мірою 3-ацетамінобензилідендіацет (табл. 3.7).

На рис. 3.8 наведені кінетичні дані, отримані при окисненні 3-ацетамінотолуола в присутності каталітичних добавок сірчаної кислоти і ацетату марганцю (II) при температурі 278К. Основним продуктом окиснення є 3-ацетамінобензилацетат (42,8%). У реакційній масі також виявлений 3-ацетамінобензилідендіацетат з виходом 13,5%. При вичерпному окисненні субстрату в системі з'являється 3-ацетамінобензойная кислота.

Характерно, що при розведенні оцтового ангідриду крижаної оцтової кислотою до об'ємного співвідношення 1: 1 селективність окиснення за метильною групою практично не змінюється, але при подальшому розведенні поступово знижується (рис.3.9).

Таблиця 3.7

Окиснення 3-ацетамінотолуола озоном у присутності ацетату марганцю (II) при 278К.

$[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,18$; $[H_2SO_4]_0 = 1,2$; $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹;
 $V = 0,01$ л.

Сполука	Продукти реакції, моль·л ⁻¹		Селективність окиснення за метильною групою, %
	3-ацетамінобензилацетат	3-ацетамінобен- зилідендіацетат	
3-ацетамінотолуол	0,172	0,054	56,3

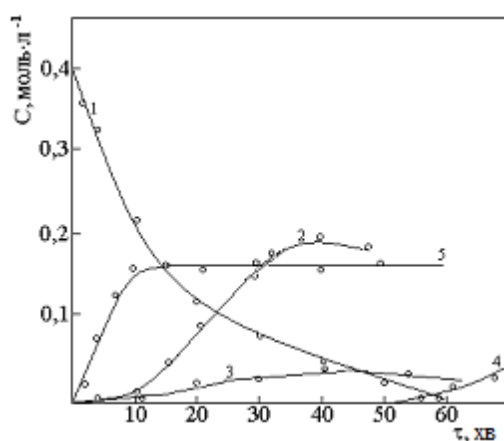


Рис.3.8 Кінетика окиснення 3-ацетамінотолуола озonom в оцтовому ангідриді в присутності ацетату марганцю (II) при 278К. $[ArCH_3]_o = 0,4$; $[Mn(OAc)_2]_o = 0,18$; $[H_2SO_4]_o = 1,2$; $[O_3]_o = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $V = 0,01$ л; стрілкою показано припинення подачі озону в систему.

1 - 3-ацетамінотолуол; 2 - 3-ацетамінобензилацетат; 3 - 3-ацетамінобензилідендіацетат; 4 - 3-ацетамінобензойная кислота; 5 - ацетат марганцю (III).

У присутності озону при температурі 278К двовалентний марганець в середовищі сумішевого розчинника в перші 10 хв переходить в тривалентний стан, рівноважна концентрація якого ($Mn(II) \rightleftharpoons Mn(III)$) в розчині в подальшому не змінюється (рис.3.8). Гальмування реакції аж до повної витрати субстрату не відбувається. У початковий момент часу 3-ацетамінобензилацетат і 3-ацетамінобензилідендіацетат накопичуються зі швидкістю нижче максимальної (кр.2,3). Досягнення максимальної швидкості утворення продуктів збігається за часом з переходом Mn(II) в Mn(III). Якщо 3-ацетамінотолуол вводиться в систему, в якій марганець знаходиться в окисненій формі Mn(III), утворення продуктів реакції відбувається відразу з максимальною швидкістю. Подачу озону необхідно здійснювати безперервно. Припинення подачі його в систему призводить до загасання процесу: окиснення 3-ацетамінотолуола і накопичення продуктів реакції швидко припиняється, тривалентний марганець переходить в двовалентне стан (рис. 3.8). Витрата озону в умовах дослідів на моль субстрату близькі до теоретичних.

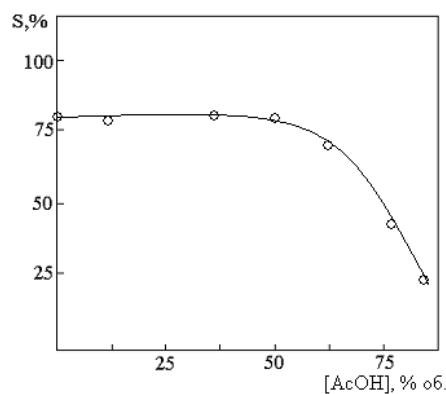
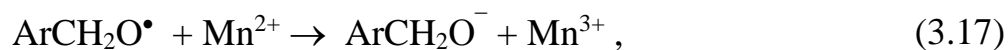
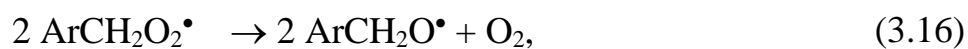
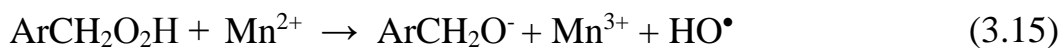
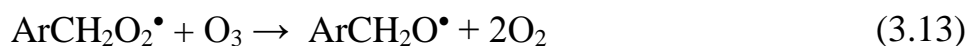
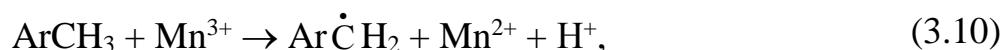
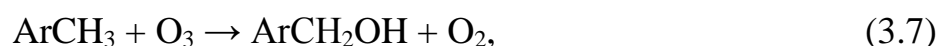
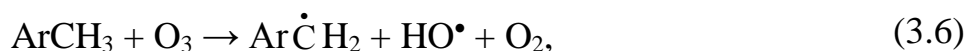
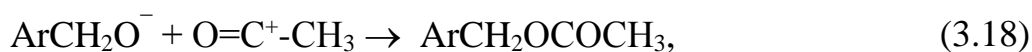


Рис.3.9 Залежність селективності окиснення 3-ацетамінотолуола озonom за метильною групою від концентрації оцтової кислоти в оцтовому ангідриді при 278К.

Згідно з отриманими експериментальними і літературними даними [6,96,115] розглянута наступна схема окиснення 3-ацетамінотолуола:





При температурі 278-288К в умовах не каталічного окиснення основним напрямком є озоноліз (р.3.8) і лише близько 10% 3-аминотолуолу окиснюються за метильною групою. У цих умовах механізм процесу, зводиться до відомої схеми не ланцюгового окиснення (р.3.6-3.7-3.8-3.10а-3.19), а роль озону обмежується його участю в реакціях (3.6), (3.7) і (3.8) [6,17,46,47]. Переважне утворення спиртів впливає з припущення про те, що вони накопичуються по двох каналах - реакцій (3.7) і (3.19), а альдегіди лише по реакції (3.19).

В умовах каталізу ацетатом марганцю озон витрачається, по реакції (3.9) з утворенням активної форми каталізатора Mn (III) (при $[\text{AcOArCH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,18$; $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, $K_{3.6-3.8} = 0,59$; $K_{4.2} = 19,2$ л·моль⁻¹·с⁻¹; $W_{3.9} = 1,4 \cdot 10^{-3}$; $W_{3.6-3.8} = 9,4 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, т.е. $W_{3.9} : W_{3.6-3.8} = 15:1$), яка ініціює окиснення 3 -ацетамінотолуола за метильною групою з утворенням ацетамінобензильних радикалів по реакції (3.10а) ($W_{3.10} = 1,49 \cdot 10^{-3} \cdot 0,4 \cdot 0,18 = 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹). Утворені в умовах окиснення по реакції (3.11) ацетамінопероксидні радикали, які далі можуть витрачатися по реакціях (3.11-3.15) (реакції продовження ланцюга) або рекомбінувати по реакціях (3.16) і (3.19).

В умовах, коли $T=278\text{K}$; $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,18$; $[\text{ArCH}_2\text{OO}^\bullet] = 10^{-6}$ моль·л⁻¹ і $K_{3.11} = 0,23$ [137]; $K_{3.12} = 10,0$ [50]; $K_{3.13} = 10^3$ [138]; $K_{3.19} = 10^8$ [137] л·моль⁻¹·с⁻¹, $W_{3.11} = 9 \cdot 10^{-8}$; $W_{3.12} = 1,7 \cdot 10^{-6}$; $W_{3.13} = 4 \cdot 10^{-7}$; $W_{3.16} = W_{3.19} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ (розрахунок виконаний для толуолу). Розраховані швидкості показують, що реакції (3.11), (3.12) і (3.13) відбуваються значно повільніше, ніж реакція ініціювання (3.10) і реакція рекомбінації радикалів (3.16) або (3.19), тобто окиснення за метильною групою здійснюється, по іон-радикальному не ланцюговому механізму. Формальною ознакою не ланцюгової реакції є довжина ланцюга $\nu = W_{3.13} \cdot W_{3.16}^{-1} \ll 1$. на користь не ланцюгового шляху також свідчать наступні факти: селективність окиснення за метильною групою досягає свого максимального значення при порівнянних концентраціях субстрату і каталізатора - ацетату марганцю (II);

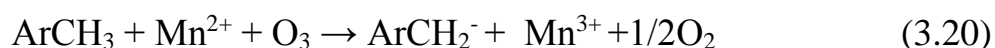
витрата озону на один моль ацетокситолуола близький до теоретичного; припинення подачі озону в зону реакції призводить до повної зупинки процесу з переходом Mn (III) в Mn (II). Утворений по реакції (3.10a) ацетамінопероксидний радикал відповідно до не ланцюгового механізму окиснення може рекомбінувати з реакції (3.16) або по реакції (3.19) [96]. З точки зору кінетики процесу більш привабливим є утворення продуктів реакції за схемою реакцій (3.16) - (3.17) - (3.18) через стадію рекомбінації пероксидних радикалів (р.3.16) з утворенням алкоксильних радикалів. Оскільки алкоксильні радикали сильні окиснювачі [51], то в об'ємі рідкої фази природно очікувати за аналогією з пероксидними радикалами [96] їх взаємодія з відновленою формою марганцю (II) з утворенням аніону (р.3.17), який далі реагує з ацил-катионом (р.3.18), утворюючи ацетамінобензилацетат - досить стійке до дії озону з'єднання.

Утворення спирту і альдегіду по реакції (3.19) з подальшим їх ацилюванням мало ймовірно, принаймні за двома ознаками:

1. За реакцією (3.19) спирт і альдегід повинні накопичуватися в системі паралельно з утворенням рівних кількостей. Однак це суперечить експериментальним даним, відповідно до яких в результаті окиснення утворюється переважно спирт.

2. Утворений по реакції (3.19) альдегід повинен реагувати з високою швидкістю з оцтовим ангідридом, що також суперечить експериментальним даним: нами знайдено, що 3-ацетаміно-бензилацетат в умовах дослідів при температурі 273-283К практично не реагує з оцтовим ангідридом.

Таким чином, окиснення 3-ацетамінотолуола в присутності ацетату марганцю (II) надає наступну послідовність реакцій (3.10a) - (3.16) - (3.17) - (3.18). Матеріальний баланс процесу, що включає ці реакції, призводить до рівняння:



Пропонована схема каталітичного окиснення 3-ацетамінотолуола озоном, незважаючи на відсутність кінетичних даних по багатьом реакціям, в цілому, відповідає загальним закономірностям і дозволяє на практиці, принаймні, на якісному рівні прогнозувати селективність каталітичного окиснення 3-

ацетамінотолуола без порушення ароматичного кільця і здійснити управління окремими стадіями каталітичного циклу.

Оцтовий ангідрид у присутності сірчаної кислоти є джерелом ацил - катіона - потужної ацилюючої частки, в присутності якої окисненні призупиняється на стадії утворення відповідного спирту у вигляді 3-ацетамінобензилацетата (42,8%) і меншою мірою альдегіду, у вигляді 3-ацетамінобензилідендіацетата (13 , 5%). Сірчана кислота поряд з каталітичною функцією ацилювання, робить істотний вплив на перебіг реакцій окисно-відновного циклу, особливо реакцій 3.9 і 3.10.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

4.1 Характеристика виробництва

4.1.1 Токсичні, пожежовибухонебезпечні властивості сировини, напівпродуктів, готових продуктів і відходів

Інформація про токсичні властивості сировини, напівпродуктів, готових продуктів і відходів, які використовуються і утворюються в процесі досліджень наведені в таблицях 4.1 і 4.2.

Таблиця 4.1

Токсичні властивості сировини, напівпродуктів, продуктів і відходів

Назва речовини	Характер дії на організм людини	Клас небезпечності	ГДК мг/м ³
Оцтова кислота	Опіки шкіри, порушення функцій ЦНС	I	5,0
хлороформ	Порушення функцій ЦНС	I	0,001
бензол	Порушення функцій ЦНС	I	0,02
етиловий спирт	Порушення функцій ЦНС	I	1,0
етиловий етер	Подразнює верхні дихальні шляхи	I	0,3
гідроксид натрію	Подразнює шкіру і слизову	I	0,5
карбонат натрію	Подразнює верхні дихальні шляхи, викликає кон'юнктивіт	I	2
оцтовий ангідрид	Сильні опіки шкіри, викликає риніти, бронхіти, лоренгіти. Призводить до порушення функцій ЦНС. Найнебезпечніший за оцтову кислоту.	I	5,0

Таблиця 4.2

Пожежовибухонебезпечні властивості сировини, напівпродуктів, готових продуктів і відходів

Назва речовини	Група горючості	Температура, °С			Межі займання, °С	
		спалах	займання	самозайман ня	нижній	верхній
Оцтова кислота		40	61	465	35	76
Хлороформ					1,76	74%
Бензол		-11		560	-15	13
Етиловий спирт		13	18	400	11	41
Етиловий етер		-41		180	-44	16
Етилацетат		-3	6	446	-6	28
Цинкова пиль				600		
Оцтовий ангідрид		49		360	47	77

4.1.2 Характеристика виробничих приміщень з вибухопожежної та пожежної небезпеки, з електробезпеки і за групами виробничих процесів, відповідно до санітарної характеристики

Характеристика виробничих приміщень з вибухопожежної та пожежної небезпеки, з електробезпеки і за групами виробничих процесів, відповідно до санітарної характеристики наведена в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Назва	Категорія по вибухопожежної і пожежної небезпеки відповідно до ОНТП 24-86	Класифікація приміщень згідно з ДНАОП 0.00-1.32-01	Група виробничих процесів по санітарній характеристиці згідно СНиП 2.09.04-87
Лабораторія	В	П – І	1 б

4.1.3 Перелік небезпек на виробництві

До небезпечних виробничих факторів в хімічній лабораторії відносяться:

- пожежа - можливий при використанні несправного електрообладнання та недотриманні техніки безпеки при роботі з легкозаймистими речовинами;
- отруєння - можливо при недотриманні техніки безпеки при роботі з токсичними речовинами;
- механічні травми - можливі при недотриманні техніки безпеки при використанні неорганічних кислот і при необережному використанні скляного посуду.

4.2 Безпечна експлуатація виробництва

4.2.1 Заходи, які запобігають виникненню аварій і забезпечують безпеку персоналу

Заходи, які запобігають виникненню аварій і забезпечують безпеку персоналу наведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Заходи щодо запобігання аваріям

Небезпека	Заходи щодо попередження
Пожежа	<ul style="list-style-type: none">- перевірити наявність заземлення мілівольтметра;- не допустити виникнення статичної електрики;- перевірити наявність оголених і обірваних електропроводів;- перевірити порядок зберігання речей.
Отруєння	<ul style="list-style-type: none">- наявність витяжної вентиляції;- наявність засобів захисту органів дихання.
Механічні травми	<ul style="list-style-type: none">- роботи проводити в захисних окулярах (або в масці) і в рукавичках;

4.2.2 Перелік систем блокування і захисту

Перелік систем блокування і захисту наведені в таблиці 4.5.

Перелік систем блокування і захисту

Назва обладнання та стадії процесу	Контрольований параметр	Допустима межа параметру	Передбачений захист
Колонка з пористої перегородкою, стадія озонування	Витрата газу	30 л/час	Ротаметр поплавковий
	Тиск за манометром	0,4-0,5МПа	Запобіжний клапан на компресорі
	Температура	5-40°C	Термо-реле з термометром
Колба Бунзена і воронка Бюхнера, фільтрація	Тиск (вакуум)	- 0,25 МПа	Система автоматичного відключення

4.3 Засоби захисту від шкідливих виробничих факторів**4.3.1 Засоби індивідуального захисту**

Засобами індивідуального захисту є:

- протигази марки А, В; - респіратори; - спецодяг - халат; - рукавички; - герметичні окуляри.

4.3.2 Засоби колективного захисту

Засобом колективного захисту є вентиляція приміщення, яке запобігає накопиченню парів отруйних речовин і речовин з різким і неприємним запахом.

4.4 Нормування і контроль шкідливих чинників у виробничих приміщеннях**4.4.1 Контроль забруднення повітряного середовища**

У зв'язку з тим, що в лабораторії немає шкідливих речовин 1-го класу, контроль забруднення повітряного середовища - періодичний.

4.4.2 Характеристика показників мікроклімату

Характеристика показників мікроклімату приведена в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Допустимі параметри мікроклімату виробничих приміщень

Назва приміщення	Категорія работ по ДСН 3.3.6.042-99	Холодний період			Теплий період		
		Температура, °С	Відносна вологість, %	Швидкість повітря, м/с	Температура, °С	Відносна вологість, %	Швидкість повітря, м/с
Лабораторія	Легка 1б	15-24	75	не велика 0,3	17-27	65 при 26°С	0,2-0,4

4.4.3 Вентиляція виробничих приміщень

Вентиляція - сукупність заходів і засобів, призначених для забезпечення на постійних робочих місцях метеорологічних умов і чистоти повітряного середовища, що відповідають гігієнічним та технічним вимогам. Основне завдання вентиляції - вилучити із приміщення забруднене або нагріте повітря та подати свіжий.

Природна вентиляція відбувається в результаті теплового та вітрового напору. Природна вентиляція може бути неорганізованою і організованою.

У лабораторії природна вентиляція - неорганізована, тому що об'єми повітря, які надходять і видаляються з приміщення, невідомі, а сам повітрообмін залежить від випадкових чинників (напрямку та сили вітру, температури зовнішнього та

внутрішнього повітря).

У лабораторії передбачена штучна (механічна) вентиляція, яка дає можливість очищати повітря перед його викидом в атмосферу, вловлювати шкідливі речовини безпосередньо біля місць їх утворення, більш цілеспрямовано подавати повітря в робочу зону, створювати необхідний мікроклімат і чистоту повітряного середовища у всьому об'ємі робочої зони приміщення. Також передбачена приточно-витяжна вентиляція.

Схема організації повітрообміну припливно-витяжної вентиляції - зверху вгору.

Хімічна лабораторія, як правило, додатково обладнана витяжними шафами, за допомогою яких здійснюється місцева вентиляція. Конструкція місцевої витяжки забезпечує максимальне уловлювання шкідливих виділень при мінімальній кількості вилученого повітря. Кількість витяжних шаф (робочих місць) в лабораторії - 4.

Аварійна вентиляція в лабораторії не передбачена.

Кратність повітрообміну в хімічній лабораторії повинна бути не менше 5.

4.4.4 Норми освітлення

Норми освітлення виробничих приміщень наведені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7

Норми освітлення виробничих приміщень

Назва приміщення	Площа освітлення, м ²	Розряд та підразряд зорових робіт	КПО природного освітлення	Освітленість, лк	Джерело світла, тип світильника
Лабораторія	40	Ша	2	500	ЛДС – 100

4.4.4.1. Організація робочого місця

Експериментальна частина озонування 3-амінотолуолу в оцтовій кислоті була проведена у лабораторії Національного авіаційного університету. Приміщення є спеціально обладнаним. У ньому знаходиться три сушильних шафи та для проведення дослідів.

Розміри приміщення: довжина – 10,0 м, ширина – 4 м, висота – 3,0 м.

Відповідно, об'єм кімнати становить 120 м³.

Згідно нормативною документацією, кількість робочих місць має бути не менше двох, адже площа для одного робочого місця повинна бути не менше ніж 4,5 м², об'єм – не менше 15 м³.

Під час проведення дослідження можливе ураження організму шкідливими або токсичними речовинами.

Завдати шкоди дихальним шляхам можна від можливої загазованості повітря робочої зони шкідливими речовинами: рідинними, аерозольними, токсичними та подразнюючими речовинами.

Приміщення, в якому виконувалися дослідження оснащене умивальниками з протічною водою, трьома витяжними шафами, лабораторним устаткуванням та електронними приладами для вимірювання показників.

4.4.4.2. Природне та штучне освітлення

Для забезпечення оптимальних умови проведення досліджень у лабораторії застосовують окрім природного освітлення ще й штучне.

Контроль наявності штучного освітлення дає змогу забезпечити необхідну ступінь освітленості для роботи на лабораторних установках та під час заповнення документації.

Штучне освітлення повинно бути в усіх приміщеннях, де не вистачає природного світла, а також для освітлення приміщень в темну пору доби. Під час ввімкнення штучного освітлення потрібно забезпечити необхідні гігієнічні умови для зорової роботи.

В лабораторії знаходиться 4 світильники, розміром 1,0x1,0 м, що є джерелом штучного світла, та вікно, розміром 3,0x2,0 м, що є джерелом природнього освітлення.

Показник освітленості робочих поверхонь у виробничих приміщеннях регламентується ДБН В.2.5-28-2006 і розраховується окремо для кожної кімнати. Метою даних розрахунків є встановлення найменших розмірів об'єкта розрізнення та встановлення розряду зорової роботи, яку можна виконувати у лабораторії з боковим одностороннім природнім освітленням, якщо відомі такі параметри: площа приміщення – 40 м²; кількість вікон – 1; розмір віна – 3,0x2,0 м.

Для цього визначаємо сумарну площу вікна (світлових прорізів):

$$S_{\text{вік}} = 1 \cdot 3,0 \cdot 2,0 = 6 \text{ м}^2$$

Площа підлоги у цьому приміщенні становить $S_{\text{підл}}=40 \text{ м}^2$.

За формулою визначаємо відносну площу світлових прорізів α :

$$\alpha = \frac{S_{\text{вік}}}{S_{\text{підл}}} \cdot 100 = \frac{6}{40} \cdot 100 = 15\%$$

З довідникових даних визначаємо, що в цьому приміщенні можна запланувати виконання зорової роботи дуже високої точності, що відповідає III розряду зорової роботи. За таблицею встановлюємо, що найменший розмір об'єкта розрізнення для цього розряду становить 0,3...0,5 мм.

Для визначення нормованого значення коефіцієнту природнього освітлення, необхідно знати, що приміщення знаходиться в м. Києві. Вікна розташовані на південний захід.

За таблицею для виробничого приміщення для III розряду зорової роботи визначаємо нормоване значення коефіцієнта природнього освітлення:

$$(KPO)_{\text{норм}} = 2,0\%$$

Для IV поясу світлового клімату (м. Київ) та для орієнтації вікон на південний захід за таблицею знаходимо, що коефіцієнт світлового клімату $m_N=0,85$.

Нормоване значення $(KPO)_N$ за формулою дорівнює:

$$(KPO)_N = (KPO)_{\text{норм}} \cdot m_N = 2,0 \cdot 0,85 = 1,7\%$$

Розміри приміщення такі:

довжина приміщення $L=10$ м;

глибина приміщення $B=4$ м;

висота підвіконня – $0,7$ м.

Слід вибрати розрахункову точку на робочій поверхні та визначити її координати, знайти основні геометричні відношення та значення світлової характеристики вікон η_B і коефіцієнта r_l , що враховує відбивні властивості внутрішніх поверхонь приміщення.

Умовна робоча поверхня розташована на висоті $0,8$ м від підлоги, висота підвіконня – $0,7$ м, а висота вікон – 2 м, тому висота від рівня робочої поверхні до верхнього краю вікна буде дорівнювати:

$$h = 0,7 + 2,0 - 0,8 = 1,9 \text{ м.}$$

Приймаємо, що розрахункова точка M умовної робочої поверхні знаходиться на відстані 2 м від стіни, яка найбільш віддалена від вікон, тобто відстань від точки M до зовнішньої стіни приміщення буде дорівнювати

$$b = B - 2 = 4 - 1 = 3 \text{ м.}$$

Тоді $\frac{L}{B} = \frac{10}{4} = 2,5 \approx 3$, знаходимо також $\frac{B}{h} = \frac{4}{1,9} = 2,1 \approx 2$

Для цих значень знаходимо світлову характеристику вікон $\eta_B = 8,5$.

Розраховуємо значення коефіцієнта r_l .

Для цього визначаємо спочатку відношення $\frac{b}{B} = \frac{3}{4} = 0,75$

Потім визначаємо площу стін $S_{\text{стін}}$, стелі $S_{\text{стелі}}$, підлоги $S_{\text{підлоги}}$ та відповідні коефіцієнти відбиття $\rho_{\text{стелі}}$, $\rho_{\text{стін}}$, $\rho_{\text{підлоги}}$.

Бокові стіни мають площу $2 \cdot 4 \cdot 3 = 24 \text{ м}^2$ протилежна від вікон стіна – $10 \cdot 3 = 30 \text{ м}^2$, тоді загальна площа стін $S_{\text{стін}} = 24 + 30 = 54 \text{ м}^2$.

$$S_{\text{стелі}} = S_{\text{підлоги}} = 40 \text{ м}^2.$$

Для свіжепобіленої стелі приймаємо $\rho_{\text{стелі}} = 0,7$, для стін, що обклеєні світлими шпалерами $\rho_{\text{стін}} = 0,3$, а для підлоги приймаємо $\rho_{\text{підлоги}} = 0,25$.

Середнє значення коефіцієнта відбиття $\rho_{сер}$ стелі, стін, підлоги розраховуємо за формулою:

$$\rho_{сер} = \frac{\rho_{стелі} \cdot S_{стелі} + \rho_{стін} \cdot S_{стін} + \rho_{підлоги} \cdot S_{підлоги}}{S_{стелі} + S_{стін} + S_{підлоги}} = \frac{0,7 \cdot 40 + 0,3 \cdot 54 + 0,25 \cdot 40}{40 + 54 + 40} = 0,4$$

Тепер визначаємо, що значення коефіцієнта r_1 знаходиться в межах (1,4...1,9), вибираємо для $B/b=0,8$ по правилу інтерполяції $r_1=1,65$.

Визначаючи загальний коефіцієнт світлопропускання вікон для забезпечення бокового природного освітлення приміщення, необхідно знати матеріал, з якого виготовлені вікна. Вікна мають регульовані внутрішні жалюзі, виготовлені з подвійних пластикових рам, в яких вставлене віконне листове скло.

Коефіцієнт світлопропускання матеріалу вікон τ_1 становить для подвійного листового віконного скла $\tau_1=0,8$.

Для одинарних пластикових рам, що відкриваються окремо, коефіцієнт $\tau_2=0,75$.

Для регульованих внутрішніх жалюзі $\tau_3=1$.

Загальний коефіцієнт світлопропускання вікон визначається за формулою:

$$\tau_{заг} = \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot \tau_3 = 0,8 \cdot 0,75 \cdot 1 = 0,6.$$

Далі необхідно визначити коефіцієнт $K_{БВД}$, що враховує затінення вікон будівлями, розташованими навпроти, при умові, що відстань до протилежної будівлі $D=30$ метрів, а висота карнизу протилежного будинку над підвіконням нашого приміщення $H=20$ метрів необхідно розрахувати відношення геометричних розмірів:

$$D/H=30/20=1,5.$$

Визначаємо коефіцієнт $K_{БВД}=1,2$.

Необхідна площа вікон для забезпечення бокового природного освітлення приміщення розраховується відповідно до таких значень:

Для нормальних умов середовища за рекомендаціями приймаємо, що коефіцієнт запасу $KЗ=1,2$.

Необхідна розрахункова площа вікон визначається за такою формулою:

$$S_{\text{вік.розр}} = \frac{(KPO)_N \cdot K_3 \cdot \eta_B \cdot K_{\text{БУД}} \cdot S_{\text{підлоги}}}{\tau_{\text{заг}} \cdot r_1 \cdot 100} = \frac{2,1 \cdot 1,2 \cdot 8,5 \cdot 1,2 \cdot 28,5}{0,6 \cdot 1,65 \cdot 100} = 7,4 \text{ м}^2$$

Оскільки розрахункова площа вікон не перевищує фактичну для даного приміщення (9 м²), то можна зробити висновок, що для запропонованих умов природне освітлення для заданого розряду зорової роботи є достатнім.

Для розрахунку коефіцієнту природного освітлення та встановлення, якої точності зорову роботу допустимо виконувати в цьому приміщенні, необхідно провести розрахунок за формулою:

$$(KPO)_\phi = \frac{S_{\text{вік}} \cdot \tau_{\text{заг}} \cdot r_1 \cdot 100}{K_3 \cdot \eta_B \cdot K_{\text{БУД}} \cdot S_{\text{підл}}} = \frac{6 \cdot 0,6 \cdot 1,65 \cdot 100}{1,2 \cdot 8,5 \cdot 1,2 \cdot 28,5} = 1,7 \approx 2\%$$

З одержаних даних виходить, що в цьому приміщенні можна виконувати зорові роботи III розряду, тобто роботи високої точності.

4.4.5 Вимоги до рівнів шуму та вібрації

Вимоги до рівнів шуму та вібрації представлені в табл. 4.8 і 4.9

Таблиця 4.8

Допустимі рівні шуму

Назва приміщення	Рівні звукового тиску (дБ) в октавних смугах з середньгеометричними частотами, Гц									Еквівалентний рівень шуму, дБ
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Лабораторія	93	79	70	63	58	55	52	50	49	60

Допустимі рівні вібрації на робочих місцях

Назва приміщення	Допустимі рівні вібрації, Дб в середньо-геометричних частотах, Гц					
	2	4	8	16	31,5	63
Лабораторія	91	82	76	75	75	75

4.5 Протипожежні заходи

Робоча поверхня столів, стелажів, витяжних шаф, призначених для роботи з пожежно-та вибухонебезпечними речовинами, має негорючий покриття і борти з негорючих матеріалів.

Всі роботи в лабораторії, пов'язані з можливістю виділення токсичних або пожежно- та вибухонебезпечних речовин, проводяться тільки в витяжних шафах.

Легкозаймисті речовини, низькокиплячі рідини зберігаються в товстостінних залізних судинах, викладених всередині азбестом, або в щільно зачинених ящиках.

Ступінь вогнестійкості будівлі, в якій знаходиться лабораторія - 1.

Первинні прості засоби гасіння вогнищ загоряння - ручний вогнегасник ОУ-5, ящик з піском, азбестові ковдри.

Внутрішнє протипожежне водопостачання здійснюється пожежними кранами, які встановлюються на висоті 1,35 м від підлоги всередині приміщень біля виходів, у коридорах, на сходових клітках. Кожен пожежний кран споряджається прогумованим рукавом та пожежним стволем. Довжина рукава 10 або 20 м. Продуктивність кожного крана не менше 2,5 л / с. Витрати води на зовнішнє пожежогасіння 20 л / с.

Умови евакуації: лабораторія має один вихід, який веде до коридору, з якого два виходи ведуть назовні.

Передбачена пожежна сигналізація ручного дії. Ручні сигналізатори встановлюються поза межами приміщень на відстані 150 г, всередині приміщень на відстані 50 г один від іншого.

Двері на шляхах евакуації повинні відчинятися в напрямку виходу з будівель (приміщень). Мінімальна ширина шляхів евакуації - не менше ніж 1 г, двері - 0,8 м

4.6 Перелік обов'язкових інструкцій

- Інструкція з охорони праці при користуванні витяжними шафами.
- Інструкція з охорони праці при роботі в хімічній лабораторії.
- Інструкція з пожежної безпеки при роботі в хімічній лабораторії.

4.7 Оцінка впливів на навколишнє середовище

4.7.1 Характеристика відходів виробництва

Беручи до уваги те, що в даному процесі застосовується екологічно чистий окиснювач - озон, відходи в синтезі майже не утворюються. У даній роботі використовувалися дуже маленькі кількості реагентів. Все, що отримували в результаті реакції, становило соті частки грамів і зливалося в спеціальну ємність для зливу органіки (банку з написом "СЛИВ органіки").

4.7.2 Технологія і оснащення знешкодження відходів

При заповненні ємність "СЛИВ органіки" вивозиться на міське звалище і занурюється в ґрунт на глибину 0,5 г від поверхні землі. Якщо в процесі брали участь каталітичні кількості неорганічних добавок, їх залишки разом з невеликою кількістю води зливалися в окрему ємність, або ж, при незначній кількості цих відходів, безпосередньо в каналізацію. Залишковий озон, який виходить в місцях нещільного контакту складових конструкції установки, поглинається спеціальної пастки, заповненої розчином йодистого калію.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

5.1. Загальна характеристика озону

Озон (O_3) як хімічну сполуку було відкрито швейцарським хіміком Шенбейном у 1840 році.

Наприкінці ХІХ століття у 1881 році O_3 був виявлений в атмосфері ірландським хіміком Хартлі як складова частина атмосферного повітря. Але його кількість дуже невелика і складає всього 0,0001% , тому озон називають малою домішкою. Однак ця мала домішка має дуже велике значення для життя на Землі. Сконцентрований головним чином у шарі 15 – 30 км, озон визначає зростання температури у стратосфері та поглинаючи небезпечно ультрафіолетове випромінювання Сонця, захищає життя на нашій планеті.

Вчені підраховали, якщо кількість загального вмісту озону (ЗВО) зменшується, значно зростає кількість ультрафіолетової радіації (УФР). Зазначено, що зменшення озону на 10 % призводить до зростання інтенсивності прямого сонячного випромінювання довжиною хвилі 292,5 нм приблизно в 6 разів, а інтенсивність УФ-радіації довжиною хвилі 287,5 нм зростає в 50 разів, що дуже небезпечно для здоров'я людини [151]. Розрахунки біологів показують, що при зниженні кількості озону на 1 % інтенсивність УФР, що досягає поверхні землі, зростає на 2 %, а захворюваність на рак шкіри – на 8 %. Наприклад, у північній півкулі ЗВО за період 1964-1994 рр. зменшався у середньому на 3,8 % на кожне десятиріччя. Згідно з оцінками Гуштіна Г.К. над півднем України у період 1973-1996 рр. кількість озону зменшилася на 5,2 %. За даними досліджень у 1989-1994 рр. тренд на зниження величини X (ЗВО) склав $\Delta X = -3,8$ О.Д., середня місячна інтенсивність УФ-радіації у цей період в літні місяці досягала значень більше 2 Вт/м². [152,153] За цими умовами в Криму за термін 1975-1999 рр. захворюваність на злоякісні новоутворення шкіри за статистикою клінічного онкологічного диспансеру, зросла на 45 %. Жорстке ультрафіолетове випромінювання (< 265 нм) руйнує молекули ДНК, може призвести також до раку шкіри, катаракти, меланому,

пригнічує імунну систему людини, фотосинтез рослин, негативно впливає на морські екосистеми, руйнує планктон.

У першій половині ХХ століття спостереження за атмосферним озоном мали більше науковий інтерес. Але в останнє півстоліття, коли людство, не усвідомлюючи наслідків своєї діяльності, поставило озоновий шар під загрозу, це питання набуло практичного значення. Хімічні речовини антропогенного походження руйнують озоносферу і тим самим порушують підтримуваний природою хиткий газовий баланс. Через це кількість озону в атмосфері в деяких районах значно зменшилась, утворились так звані „озонові дірки”. Інформація щодо руйнування озонового шару схвилювала не тільки вчених, а і громадських діячів світу. Для запобігання негативним наслідкам цього атмосферного процесу необхідно було об'єднання міжнародних зусиль, оскільки атмосфера не має національних кордонів.

Тепер більшість розвинених країн світу бере участь у діяльності Глобальної системи спостереження за озоном (ГССОЗ) Всесвітньої Метеорологічної Організації (ВМО), що є частиною Програми ООН по навколишньому середовищу (ЮНЕП). ВМО постійно забезпечує уряди країн науковою інформацією та консультаціями щодо стану та змін озонового шару атмосфери та клімату Землі.

Під егідою ЮНЕП на основі наукових досліджень вчених багатьох країн було укладено Конвенцію щодо захисту озону, яка є найважливішим досягненням міжнародного співробітництва у ХХ столітті.

Токсичність озону виявляється перш за все в наслідок контакту з ним у вдихуваному повітрі. Запах озону відчуємо при концентраціях близько 20 мкг/м^3 , заважає вільному диханню вміст O_3 $1 - 2 \text{ мг/м}^3$; гостротоксичний при концентраціях більше 1 г/м^3 . В останньому випадку озон викликає різке порушення дихання. Якщо контакт людини в подібній атмосфері триває лише декілька секунд, всі симптоми швидко зникають, перебування на протязі декількох хвилин залишає тривалі наслідки у вигляді кашлю, слабкості, поганого самопочуття. За декілька хвилин при такій концентрації розвивається набряк легенів, який швидко прогресує і через 10 хвилин перебування в такому середовищі може привести до летальних випадків.

Високі концентрації озону можуть виникати на відкритому повітрі, особливо в смогових ситуаціях. У США і Західній Європі для населення розроблені детальні рекомендації як поводитися в подібних ситуаціях. У деяких країнах органи управління і громадськість приділяють велику увагу проблемі зростання концентрації озону в тропосфері. Інформація станцій контролю за попередниками озону і самим озоном використовується для ухвалення відповідних рішень і, що дуже важливо, доводиться до відома населення. Найбільш відвідуваний сайт в Німеччині той, на якому наводяться оперативні дані про концентрацію озону в атмосфері. В США і Європі вже вдалося добитися зниження концентрації озону в приземному шарі. 90 Таким чином, збільшення озону в тропосфері може нанести велику шкоду людству внаслідок токсичного впливу на природу, саму людину і навколишнє середовище. Гранично допустима концентрація озону в повітрі для людини при дії протягом 2 год складає 10^{-6} за масою, $1,5 \cdot 10^{-6}$ за об'ємом, або густиною близько 160 мкг/м^3 .

В рослинах структурні зміни починаються при густині озону 60 мкг/м^3 при експозиції протягом 4-х годин. Вимірювання ПКО в Європі провадиться більше ніж на 10000 станцій, хоча кількість довгих безперервних рядів цих спостережень невелика. Всі результати вимірювань озону передаються до Світового центру даних, що знаходиться у Канаді, і друкуються у його бюлетенях. Приземний озон згідно з критеріями всесвітньої організації охорони здоров'я є одним з 5 компонентів, що визначають якість атмосферного повітря.

В Європі та Північній Америці найчастіше негативна оцінка якості повітря у містах пов'язана з перевищенням ГДК саме озону. Інші компоненти: пил, окисли нітрогену, вуглецю та сірки значно менше впливають на якість повітря. Активна генерація озону у приземному шарі обумовлена фотохімічними процесами, які відбуваються під дією сонячного випромінювання. Важливою умовою утворення озону є присутність у повітрі окислів нітрогену, вуглеводів, оксидів вуглецю.

Збільшення концентрації O_3 характерно для теплого сезону особливо в періоди несприятливих метеорологічних умов, при лісових та торф'яних пожежах та ін. В останні роки у більшості європейських мегаполісів прогнозують за допомогою

статистичних та транспортно-фотохімічних моделей концентрацію приземного озону.

5.2. Хімічні властивості озону

Цей газ – алотропна видозміна кисню з трьохатомною молекулою O_3 . Вона має вигляд рівностороннього трикутника з довжиною сторін 0,128 нм. Його густина при нормальному тиску 1013 гПа і температурі $0^{\circ}C$ дорівнює $2,143 \cdot 10^{-3}$ г/см³. При температурі $-111,9^{\circ}C$ озон перетворюється на темно-синю рідину, а при температурі $-192,7^{\circ}C$ – на темнофіолетові кристали. Критична температура озону $T_{кр} = -12,1^{\circ}C$, а критичний тиск – 5,5 МПа. Характерний запах озону відчувається вже при концентрації його в повітрі 10-4%. Озон – хімічно нестійка сполука, швидко розпадається в присутності окислів нітрогену, хлору, важких металів, а також при підвищенні температури до $100^{\circ}C$, утворюючи молекулярний і атомарний кисень. У верхній атмосфері озон було виявлено в 1881 році ірландським хіміком Хартлі за допомогою ультрафіолетового випромінювання Сонця. Пізніше, у двадцятих роках ХХ століття було з'ясовано, що основна його кількість знаходиться у стратосфері на висотах 22 – 25 км. Озон дисоціює під дією сонячної радіації. Енергія дисоціації складає 1,1 еВ, що відповідає довжині хвилі $\lambda = 1,134$ мкм.

До молекули озону можуть входити не тільки атоми кисню O^{16} , але й важчі ізотопи кисню O^{17} і O^{18} . За деякими оцінками в атмосферному озоні міститься близько 0,21 % молекул $O^{16} O^{18}$ і 0,41% молекул $O^{16} O^{18}$. [154] За останніми даними, по співвідношенню $O^{18} : O^{17}$ у складі молекули озону можна судити про його походження, а в деяких ситуаціях збагачення ізотопами O_3 49 і O_3 50 може змінитися від 7,5 до 12,5 % в порівнянні з їх концентраціями для середніх умов.

Суміш O_3 з киснем, нітрогеном або повітрям близька до ідеальної, і тому густина, в'язкість та інші фізичні параметри цих сумішей лінійно змінюються залежно від концентрації озону. Внаслідок надмірної енергії молекул [155] озон вибухонебезпечний у всіх агрегатних станах і тому може бути використаний лише у вигляді розбавлених сумішей з іншими газами. Безпечною вважається робота з газовими сумішами, де не більше 15 % озону за масою.

Знаходячись в повітрі в малих кількостях, озон розкладається порівняно повільно. Присутність у повітрі NO_2 , Cl_2 та інших газів каталізаторів (за відсутності сонячного світла), а також каталітична дія таких металів як алюміній, мідь, залізо, магній і деякі інші прискорюють розкладання озону. O_3 дуже сильний окиснювач металів навіть при звичайній температурі.

5.3. Використання озону

Завдяки своїм хімічним властивостям та будові молекули озон краще за кисень поєднується з іншими речовинами. Це один із найсильніших окиснювачів у природі, і він має здатність швидко вбивати бактерії й широко використовується як дезінфектор.

Біологічна дія озону на вірус проявляється у тому, що він руйнує вірусну оболонку. Зупиняється процес розмноження вірусу завдяки руйнівному впливу на мембрану клітини. Сильний окиснювач потрапляє на частину тканини, де є інфіковані клітини, і впливає на них. Газоподібний озон вбиває майже всі відомі види бактерій, вірусів, цвілевих грибів та інших найпростіших організмів. У концентраціях від 1 до 5 мг/л після 5-10 хвилин впливу він призводить до загибелі бактерій та паразитів, основним місцем проживання яких є організм людини і тварин.

Вперше як антисептичний засіб озон використали під час Першої світової війни, у 1915 році. Ним обробляли рани, що погано загоюються, та опіки. Насичена озоном суміш «спалює» бактерії та грибки.

Проте висока окисна властивість озону робить його токсичним для організму людей і тварин. За його концентрації у приміщенні 10^{-4} % за об'ємом (а це у 200 тисяч менше, ніж кисню у повітрі) людина починає відчувати головний біль та інші ознаки хімічного отруєння. В Україні гранично допустима разова концентрація озону становить лише $0,08 \cdot 10^{-4}$ %, у ЄС – $0,09 \cdot 10^{-4}$ %, а в США – $0,24 \cdot 10^{-4}$ %.

Чи не найширше озон застосовується у харчовій промисловості. Обробка озоном використовується для знезараження, збільшення терміну придатності свіжих та швидкопсувних овочів і фруктів, зерна, молочних продуктів, м'яса, риби та яєць.

Мікробна контамінація – потрапляння потенційно небезпечних для здоров'я мікроорганізмів на неживі об'єкти зовнішнього середовища (продукти харчування, предмети побуту). дуже небезпечна для людини і приносить значні збитки постачальникам. Всі ми звикли до пастеризованого молока та незараженого м'яса.

Перше використання озону для пролонгації зберігання м'яса датоване 1909 роком. Це відбулося у Франції. Пізніше з'явилися регулярні повідомлення про успішне використання озону для зберігання риби, овочів та інших продуктів. Перший огляд з цього питання з'явився у 1953 році, а справжній прорив трапився у 1997 році. Тоді в США на законодавчому рівні ввели пункт щодо безпеки хімічних реагентів. Він дозволяв часткове використання озону, а з 2001 року – повне заміщення традиційних засобів (Японія, Франція та Австралія – лідери за використанням озону як дезінфікуючого реагента у харчовій промисловості).

Крім того, озон використовують для дезінфекції приміщень, обладнання, транспортних засобів, тари та упаковки з метою покращення санітарно-гігієнічних умов виробництва.

Безпека використання озону у харчовій промисловості як дезінфектанта дозволяє класифікувати його в ранзі *Generally Recognized As Safe* *Generally Recognized As Safe* – маркування американського Управління за якістю харчових продуктів та медикаментів.. Це означає, що використання озону надійне і перевірене на практиці.

Озон має низку переваг над іншими технологіями незараження. Зокрема, він більш ефективний за традиційні реагенти (формальдегід, хлор, оксид етилену). Але під час його використання потрібно враховувати особливості впливу на конкретний продукт, склад мікрофлори, температуру, вологість та інші параметри. Наприклад, недостатня кількість озону при обробці може призвести до зворотного ефекту – стимуляції мікробної контамінації. Це характерно для деяких видів мікроорганізмів, і переважно озон спричиняє плісняву на фруктах та дріжджові гриби. Тому потрібні саме ті озонатори, що дозволяють регулювати концентрацію озону та інших параметрів з автоматичним підтриманням заданого режиму.

Вплив озону потрібної концентрації на плісняву та грибки такий самий, як і під час дезінфекції. Ефект пригнічення зростання клітин настає досить швидко, а далі вони руйнуються. Більша вологість позитивно впливає на бактерицидний ефект, адже з цим підвищується вразливість бактерій до впливу озону. Експерименти з яловичиною показали, що найкраща ефективність досягається за відносної вологості на поверхні близько 60%.

У пивоварінні та хлібопекарській промисловості незначні концентрації озону використовують задля збагачення поживних середовищ, стимуляції зростання дріжджових грибів. У виноробстві вплив озону перешкоджає старінню вина, прибирає помутніння та очищує букет. Завдяки озону можна навіть зістарити коньяк. З часом у коньяку поширюються мікроорганізми. Озон за невеликих концентрацій сприяє цьому процесу, роблячи його більш інтенсивним.

Здатність розкладатися з утворенням кисню робить озон ідеальним засобом для знезараження питної води. Він вбиває хвороботворні бактерії, частково перетворюючись на молекулярний кисень.[156] Саме тому озонована вода смачніша за хлоровану, яку досі доводиться пити жителям багатьох міст. У Європі понад 90% питної води проходить підготовку озоном.

Чому ж тоді озон повністю не витіснив інші хімічні реагенти? Як і всі речовини, він має свої недоліки, зокрема через особливості використання та вплив на харчові продукти. Потрібно чітко виставити параметри температури і вологості, забезпечити рівень концентрації.

Іншою проблемою є токсикологічна небезпека використання. Достатньо перевищити концентрацію, і люди, що працюють на виробництві, отруються, а продукти зіпсуються. І, звісно, озон – це недешево. Промислові пристрої обійдуться підприємцям у кругленьку суму. Дешевше використовувати хлор або формальдегід. Один пристрій масою з чверть тони та продуктивністю у 100 г озону на годину для стерилізації у харчовій промисловості коштує близько 20-25 тисяч доларів. Крім того, потрібно мати кошти на підтримку стабільної роботи.

Отож, коли наступного разу після грози вийдете на вулицю та відчуєте запах свіжості, згадайте про озон. Його не так просто отримати, а ще складніше –

втримати для подальшого використання. Велика концентрація цього пахучого газу може бути дуже шкідлива для дихальних шляхів людини, а мала – неефективна у промисловості та медицині. Озон має широкий спектр використання: ним знезаражують продукти харчування і воду, очищають повітря у приміщеннях.

5.4. Очищення стічних вод від органічних кислот

У промисловості і в побуті обов'язково потрібно очищення води від органічних домішок, адже після використання води її властивості певним чином змінюються, а іноді вона і зовсім стає непридатною для подальшого використання. Така вода вважається стічною і її слід очищати від органічних (віруси, грибки, бактерії) і мінеральних (карбонати, сульфати, фосфати, хлориди, солі амонію). Водоочищення від механічних домішок, як правило, великих труднощів не становить - для цього використовуються процеси фільтрації, центрифугування, відстоювання. Для виконання цих процесів застосовуються спеціальні пристрої і будуються споруди - фільтри, центрифуги, септики, відстійники, сітки.

Сучасні пристрої для очищення стічної води і для видалення органічних домішок активно застосовують сорбційні і біологічні фільтруючі елементи. Але найбільш популярним і поширеним пристроєм вважається аеротенк. Але для його функціонування необхідне будівництво додаткових вторинних відстійників, де і відбувається видалення з води органічних домішок - активного мулу. Подальша обробка отриманого осаду можлива на аеробних стабілізаторах або метантенках.

Для видалення органічних домішок методів є багато, але найбільшою популярністю користується сорбційний метод. Він є дуже ефективним для очищення води від фенолу та інших ароматичних речовин. Ректифікаційна очищення проводиться на ректифікаційних колонках - даний метод широко застосовується на хімічних, фармацевтичних і харчових виробництвах, з його допомогою можна видаляти жири, спирти, кислоти, альдегіди.

Виходячи зі свого агрегатного стану органічні домішки можна розділити на нерозчинні речовини (суспензії, плівки, піни), суспензії, колоїди і розчинні. При очищенні води від органічних домішок найкраще використовувати метод екстракції,

адсорбції, електрофлотації, флокуляції, коагуляції та інші. Видалення тонкодисперсних домішок можливо з використанням фільтруючих установок з зернистими або тканинними картриджами. Також для очищення можна використовувати реагенти і подальше відстоювання. Хоча для очищення води від високодисперсних органічних домішок найчастіше використовуються флокуляція і коагуляція.

Склад води такого типу надзвичайно різноманітний, в основному він залежить від виду діяльності підприємства. А це вже вимагає використання більш ефективних і продуктивних способів очищення. Наприклад, установка для очищення води від домішок миш'яку виконана не просто у вигляді звичайного електрокоагулятора, але і оснащена додатковими ємностями для попереднього очищення води від різноманітних домішок. Очищення здійснюється за допомогою сульфату заліза і амонію, солей кальцію та інших елементів.

На промислових підприємствах очищення води від органічних і мінеральних домішок, що знаходяться у воді в розчиненому вигляді, проводиться методом іонного обміну, зворотного осмосу води, нанофільтрації ультрафільтрації, адсорбції і з використанням хімічних реагентів. Для очищення від нерозчинних домішок використовуються евапоратори, жироловки, масловіддільники, сепаратори.

Органічні домішки у воді часто є іонами органічних кислот, а саме, лінгогуміновими і гуміновими речовинами. Присутній також і залізо, але тільки в пов'язаній органічній формі. Такі речовини забарвлюють воду в неприємний колір - від жовтувато-бурого до коричневого. При цьому навіть після тривалого відстоювання вода не освітлюється. Але після використання спеціальних очисних фільтрів кольоровість і прозорість води поліпшуються. Тому такі фільтри водоочистки часто називають пастками для органічних домішок.

Дуже ефективною вважається очищення води від органічних домішок вважається спосіб з використанням аніонообмінної смоли, що дозволяє видаляти практично всю органіку, поліпшити прозорість води і усунути кольоровість. По суті, такі фільтри є самі слабкими органічними кислотами. Перед такими установками, для підвищення ефективності, рекомендується встановлювати механічні фільтри.

5.5. Висновки до розділу охорона навколишнього середовища

В процесі своєї життєдіяльності людина виробляє величезну кількість хімічних речовин, які негативно впливають на навколишнє середовище. В даний момент не створено абсолютно безвідходної технології. Щоб повністю не зруйнувати місце свого проживання, людині необхідно дуже дбайливо ставитися до навколишнього середовища, здійснювати суворий контроль використовуваних продуктів виробництва, всебічно вивчати, об'єктивно оцінювати їх склад, якість і наслідки впливу хімічних продуктів на навколишнє середовище, вишукувати і застосовувати методи мінімізації їх настільки шкідливого впливу.

Науково-технічний прогрес, соціальні та економічні реалії, хімічна та екологічна безграмотність значної частини населення, і споживацьке ставлення до природи привели до того, що рівновага між природою і суспільством виявилася порушеною. В даний час в епоху глобальної екологічної кризи проявами цього є: небезпечне забруднення навколишнього середовища, виснаження природних ресурсів, зникнення багатьох видів рослин і тварин, погіршення здоров'я і поширення небезпечних захворювань серед людей. Глобальні екологічні проблеми - це виснаження озонового шару, посилення парникового ефекту і пов'язане з ним потепління клімату Землі. Стали більш інтенсивними згубні для життя кислотні дощі, деградація плодоносних земель і дефіцит енергетичних ресурсів. Всі ці та інші проблеми, життєво важливі для людини і біосфери, виникли при активній, господарської діяльності самої людини, що порушувала рівновагу в природі.

ВИСНОВКИ

1. Вперше вивчена реакція 3-амінотолуола з озоном у присутності стоп-реагенту - оцтового ангідриду, досліджені продукти реакції, кінетичні закономірності і запропонований механізм окиснення.
2. Показано, що в середовищі оцтового ангідриду 3-амінотолуол реагує з озоном у вигляді 3-ацетамінотолуола. В результаті ацилювання типова реакція озону по аміногрупі ($K = 2,16 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) стає другорядною, озон, реагує по подвійних зв'язках ароматичного кільця з утворенням аліфатичних продуктів пероксидного характеру (89,7 %) і, меншою мірою, за метильною групою (10,3%). Серед продуктів ароматичного характеру ідентифіковані 3-ацетамінобензойная кислота (4,6%), 3-ацетамінобензилацетат (3,5%) і 3-ацетамінобензилідендіацетат (1,2%). Введення в окиснювальну систему каталізатора ацилювання - мінеральної кислоти, не впливає на селективність реакції, але дозволяє призупинити процес окиснення на стадії утворення 3-ацетамінобензилацетата (7,0%) і 3-ацетамінобензилідендіацетата (3,3%). Ароматичні кислоти в продуктах реакції в цих умовах не накопичуються.
3. Вивчено механізм некаталітичної реакції 3-ацетамінотолуола з озоном у присутності оцтового ангідриду. Визначено реакційна здатність 3-ацетамінотолуола і його похідних в реакції з озоном.
4. Встановлено, що 3-ацетамінотолуол окиснюється озоном за іонно-радикальним механізмом. Доведено існування двох механізмів витрати озону: низькотемпературного (до 293 К) іонно-радикального не ланцюгового на стадії ініціювання та ланцюгового при підвищених температурах на стадії продовження ланцюга в реакції з продуктами термічного руйнування аліфатичних пероксидів.
5. Показано, що при озонування 3-ацетамінотолуола в присутності оцтового ангідриду, мінеральної кислоти і солей марганцю основним напрямком реакції стає селективне окиснення метильної групи. Сумарний вихід ароматичних продуктів досягає 56,3%; серед продуктів реакції переважають 3-ацетамінобензилацетат (42,8%), вихід 3-ацетамінобензилідендіацетата не перевищує 13,5%. Встановлено,

що залучення вихідного вуглецю в окиснення за метильною групою здійснюється окисненою формою Mn (III). Запропоновано механізм окисно-відновного каталізу ацетатом марганцю (II), який пояснює селективне утворення ароматичного спирту.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. А.с. СССР 147192 Способ получения антрахинон-2-карбоновой кислоты. / В.Л.Плакидин, В.А.Якоби, С.Е.Похила (СССР). – МКИ С 07 с.- № 742040.- Заявлено 17.08.61.- Оpubл. 21.06.62, Бюл. № 10.
2. А.с. СССР 201429 Способ получения 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты и 1-хлор-антрахинон-2-карбоновой кислоты / В.А.Якоби, В.Л.Плакидин, С.Е.Похила (СССР).– МКИ С 07 с. - № 1088803. - Заявлено 04.07.66.- Оpubл. 08.09.67, Бюл. № 18.
3. А. с. СССР 319212 Способ получения 2-метилантрахинон - s- карбоновой кислоты / И.Л.Богуславская, В.А. Якоби (СССР). - МКИ С 07 С 51/00 /. - №1343429. - Заявлено 03.07.69. - Оpubл. 05.04.76, Бюл. №2.
4. А. с. СССР 388090 Способ получения изоникотиновой кислоты / Н.Ф. Тюпало, В.А Якоби, Л. А. Козорез, П.А. Гангрский (СССР). - МКИ С 07 с 23/07. - №1319848. - Заявлено 08.04.69.- Без права публикации в открытой печати.
5. А. с. СССР 453404 Способ получения пиразол-3-карбоновой кислоты / Н.Ф. Тюпало, В.А Якоби, Н.В. Бернашевский, А.А. Степанян (СССР). - МКИ С 07 с 46/12 - №18810192. - Заявлено 06.02.73. - Оpubл. 15.12.74, Бюл. №46.
6. Галстян Г.А., Галстян Т.М., Микуленко Л.И. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с метилбензолами в уксусной кислоте // Кинетика и катализ. - 1994. - Т.35, №2. - С. 255-260.
7. Плужник И. М., Галстян Г.А. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с толуолом в уксусной кислоте // Нефтехимия. - 1999. - Т.39, №2.-С.120-123.
8. Галстян А.Г., Кудюков Ю.П., Потапенко Э.В., Андреев П.Ю. Кінетика і механізм каталітичного окиснення 4-нітротолуолу озоном в оцтовій кислоті // Укр. хім. журнал. – 2002. – Т.68, №9. – С. 29-31.
9. Галстян А.Г., Тюпало Н.Ф. Жидкофазное окисление 2-нитротолуола озоном в среде ледяной уксусной кислоты // Нефтехимия. – 2002. – Т. 42, №5. – С. 348-351.

10. Галстян А.Г., Тюпало Н.Ф., Андреев П.Ю. Кинетика и механизм окисления 4-нитротолуола озоном в растворе уксусной кислоты в присутствии металлбромидного катализатора // Кинетика и катализ. - 2003.– Т.44, №1.– С. 91-94.
11. Андреев П.Ю., Галстян Г.А., Галстян А.Г. Окисление 2,4-динитротолуола озоном в уксусной кислоте в присутствии солей переходных металлов // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, №5. – С. 347-350.
12. Потапенко Э.В., Пономарев Б.А. Исследование реакции жидкофазного окисления изомерных нитротолуолов озоновоздушной смесью в уксусном ангидриде.// Вісник Східноукр. держ. універ. - 1999. - №4 (20). – С. 10-13.
13. Потапенко Э.В., Галстян Г.А. Кинетика и механизм окисления 3-нитротолуола озонокислородной смесью в уксусном ангидриде. // Украин. хим. журн. - 2000. - Т. 66, №1. – С. 34-37.
14. Потапенко Э.В., Галстян Г.А., Галстян А.Г., Шпак Л.П. Каталитическое окисление 3-нитротолуола озоном в среде уксусного ангидрида. // Вісник Східноукр. держ. універ. - 1999 - №4 (20). – С. 81-84.
15. Потапенко Э.В., Галстян Г.А. Окисление 2-нитротолуола озоном в среде уксусного ангидрида. // Журн. прикл. химии. - 2000. - Т. 73, №7. – С. 1218 -1220.
16. Потапенко Э.В., Галстян Г.А., Галстян А.Г., Кудюков Ю.П. Окисление 4-нитротолуола озоном в уксусном ангидриде в присутствии сульфата марганца. // Кинетика и катализ. – 2001.– Т.42, №6.– С. 872 - 875.
17. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. - Луганськ. ВУНУ, 2004. - 272с.
18. Способ получения п-гидроксibenзальдегида: Пат. 2172940 Япония, МКИ С 07. С 47/565, С 07. С 45/81.
19. Краткая химическая энциклопедия. – Изд. «Советская энциклопедия». – Москва, 1965.- Т.4. - С. 734.
20. Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии. - М.: Химия. - 1968. - 944 с.
21. Varrma K.G., Yadav R.L. Ceric – cerium oxidation of ortho-cresol. // J. Indian Chem. Soc. – 1983. – V.60, №6. - P. 554-556.

22. Ignaczak Maksymilian, Dziegiec Jozef. Oxidation reactions of cresols with cerium (IV) in aqueous solutions of perchoric acid. // Pol. J. Chem. - 1984. – V.58, №1-36. – P. 23-30.
23. Башкиров А.Н., Выгодская И.В., Кугель В.Я. Окисление ацетата м-крезола в присутствии уксусного ангидрида // Нефтехимия. - 1976.- Т.16, №6.- С. 876—879.
24. Выгодская И.В., Кугель В.Я., Новак Ф.И., Башкиров А.Н. Каталитическое окисление ацетата м-крезола в среде уксусного ангидрида // Нефтехимия. - 1978.- Т.18, №3.- С. 409 - 416.
25. E. Von Gorup-Besanez // Liebigs Ann. Chem. - 1863. - Bd. 125. - S. 207 в кн.: Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds // N-Y, L. Academic Press. - 1982. - V 12. - P.19.
26. Houreau A., Renard A., Hebd C. R. Einwirkung von Ozon auf Pyrogallol // Liebigs Ann. Chem. - 1873. - Bd. 170. - S. 123.
27. Boeke J.D. Einwirkung von Ozon auf Pyrogallol // Ber. Dtsch. Chem.Ges. -1873. - Bd.6. – S. 486.
28. Leeds A.R. Ueber die Einwirkung von Ozon, Nascirendem Semerstoff und Wasserstoffhyperoxd auf Benzol. // Ber. Dtsch.Chem. Ges. - 1881. - Bd.14. - S.975.
29. Mailfert M. Hebd C. R. Die Untersuchungen über Ozon // Ber. Dtsch.Chem. Ges. - 1882. - Bd.15. - S.1434.
30. Long L. Areview of ozonization of organic compounds // Jr. Chem. Rev. - 1940. -V. 27. - P. 437.
31. Harries C. D. Zur Darstellung des Ozone // Liebigs Ann. Chem.- 1906. - Bd. 343. - S. 344.
32. Renard A., Hebd C. R. Ueber das Ozobenzol // Ber. Dtsch.Chem. Ges. - 1895. - Bd.12. - S.540.
33. Otto M. Untersumungen über Ozon // Ann. Chem. Phis. - 1898. - V. 13, №7. - P. 77-144.
34. Harries C. D., Waiss V. Ozonide der aromatischen Kohlenwasserstoffe // Liebigs Ann. Chem. 1906. - Bd. 311. - S. 360.

35. Molinari E. Nene allgemeine Reaktion zur Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe // Ber. Dtsch. Chem.Ges. - 1907. - Bd.40. - S. 4154.
36. Harries C. D. Über die Einwirkung des Ozons auf dreidache Bindungen // Ber. Dtsch. Chem.Ges. - 1907. - Bd.40. - S. 4905.
37. Molinari E. Über die Einwirkung des Ozons auf dreidache Bindungen // Ber. Dtsch. Chem.Ges. - 1908. - Bd.41. - S. 585.
38. Harries C. D. Über die Einwirkung des Ozons auf dreidache Bindungen // Ber. Dtsch. Chem. Ges. - 1908. - Bd.41. - S. 1227.
39. Levine A. A., Cole A. G. The ozonides of ortho-xylene and the structure of the benzene ring // J. Am. Chem. Soc. - 1932. -V. 54. - P. 338.
40. Галстян Г.А., Плужник И.М. Изучение реакции озона с толуолом в уксусной кислоте // Вісник Східноукраїнського державного університету. - 1999. - Т.20, №4. - С.18-19.
41. Галстян А.Г., Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф. Кинетика и продукты окисления нитротолуолов озоном в уксусной кислоте // Нефтехимия. – 1998. – Т.38, №2. – С. 147-150.
42. Андреев П.Ю., Галстян Г.А., Галстян А.Г. О реакции озона с 2,4-динитротолуолом в растворе уксусной кислоты // Журн. орг. химии. – 2004. – Т. 40, №2. – С. 1678 - 1680.
43. Карпухин П.П., Якоби В.А., Козорез Л.А. Окисление 2-метилантрахинона и его производных // Ж. прикл. химии. - 1971.– Т.44.– С.2295–2299.
44. Пономарев Б. А., Якоби В.А, Карпухин П.П., Козорез Л.А. Окисление 1-хлор-2-метилантрахинона озоном в присутствии сульфата марганца // Труды Бурятского ин-та естественных наук. Бурят. ф. СО АН СССР. – 1971. - Вып.10.- С.172-180.
45. Якоби В.А., Пономарев Б.А., Галстян Г.А. и др. Жидкофазное каталитическое окисление озоном // сб. Автоматизация и усовершенствование технологии хим. произв. – Донецк. – Донбасс. – 1972.– С.102–107.
46. Galstyan G.A., Potapenko E.V., Pluzhnik I.M., Romanenko A.G., Galstyan A.G. The kinetics and reaction mechanism with alkylbenzoles in liquid phase.// Regional Conference

on Ozone Generation and Application to Water and Waster Treatment. -Moscow. - 1998. - P.667—694.

47. Галстян Г.А., Галстян Т.М., Соколова С.М. Кинетика и механизм реакции озона с метилбензолами в уксусной кислоте.// Кинетика и катализ. - 1992.- Т.35, №4.- С. 779—877.

48. Галстян Г.А. Реакции озона с алкилбензолами в жидкой фазе // Журн. физ. химии – 1992. – 66, №4. – С. 875-878.

49. Галстян Г.А., Плужник И.М. Исследование жидкофазного окисления толуола озоновоздушной смесью в присутствии кобальтбромидного катализатора // Вісник Східноукраїнського державного університету. - 1999. -Т.20, №4. - С.57-60.

50. 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.

51. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. - М.: Наука, 1971. - 711с.

52. Галстян Г.А., Якоби В.А., Дворцовой М.М., Сыровая Т.И. Исследование процесса окисления м-ксилола озоновоздушной смесью.// Журн. прикл. химии. - 1976. - Т.43, №3. - С. 602—605.

53. Галстян Г.А., Дворцовой М.М., Соколова С.М. Исследование жидкофазного окисления п-ксилола озоновоздушной смесью. // Изв. высших учеб. заведений «Химия и хим. технология». - 1978.- Т.21, №2.- С.192—197.

54. Тютюнник С.М. Каталитическое окисление бензола и его замещенных озонем: Дис. канд. хим. наук: 05.17.05 – Харьков: ХПИ, 1979. – 114с.

55. Галстян Г.А. Реакции алкилбензолов и их кислородсодержащих производных с озонем: Дис. док. хим. наук : 02.00.03 - Львов: ЛПИ,1992. - 368с.

56. Галстян А.Г., Тюпало Н.Ф., Потапенко Э.В., Андреев П.Ю. Использование озона для получения 4-нитробензойной кислоты в замкнутом цикле // Ж. прикл. хим. – 2001. – Т.74, вып.10. – С.1721-1723.

57. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. - М.: Наука.-1973.- 1054с.

58. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. - М.: Наука, 1974. - 322с.
59. Якоби В.А. Окисление ароматических соединений озоном: Дис. докт. хим. наук: 05.17.05 — М.: МХТИ, 1982.- 330с.
60. Pryor W.A., Cleicher G.J., Church D.F. Relative reactivities of alkylbenzenes and related compounds toward ozone. The mechanism of ozonation of benzylic positions // J.Org.Chem. - 1984. - V.49, №14. - P.2574-2578.
61. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic Compounds.// N-Y, L. Academic Press. - 1982. - 497p.
62. Захаров И.В., Гелетий Ю.В., Адамян В.А. Кобальтбромидный катализ окисления органических соединений // Кинетика и катализ.—1991.—Т.32, №1.—С.39—44.
63. Дигуров Н.Г., Бухарина 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.
64. Андреев П.Ю., Галстян Г.А., Галстян А.Г. Якунина И.С. Окисление 2,4-динитротолуола озонкислородной смесью // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, №4. – С. 595 - 597.
65. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия. - 1967.- 390с.
66. Лапкин А.М., Разумовский С.Д., Гринберг А.Е., Гуревич Я.А. и др. Сопоставление скорости взаимодействия озона с антиозонантами в модельных системах с эффективностью их защитного действия //Высокомолек. соед. – 1972. – Т.14- №1. - С.78-83.
67. Разумовский С.Д., Бугаченко А.Л., Шапиро А.Б., Рязанцев Э.Г., Заиков Г.Е. Образование нитроксильных радикалов в реакции озона с аминами // ДАН СССР. – 1968. – Т.183. – С.1106 -1109.
68. Якоби В.А., Ципенюк В.П. и др. О механизме окислительной конденсации при озонировании // Ж. прикл. химии. – 1974. – Т.47. - №11.–С. 2417 - 2420.
69. Разумовский С.Д., Глобенко Г.М., Никифоров Г.А. и др. Исследование реакции озона с фенолами //Нефтехимия. – 1972. – Т.19, №3. – С. 376-382.

70. Разумовский С.Д., Никифоров Г.А., Глобенко Г.М. Кинетика реакции фенолов с озоном в водных растворах // Нефтехимия. – 1972. – Т.12, №1. – С. 65.
71. Разумовский С.Д., Ниязашвили Г.А., Тугорский И.А., Юрьев Ю.Н. Синтез и исследование свойств полимерных озонидов // Высокомолек. соед. – 1971. – Т.13, В-1. - С.190-199.
72. Победимский Д.Г., Разумовский С.Д. О реакции ароматических аминов с озонидами олефинов // Изв. АН СССР, Серия хим. – 1970. - №3 – С. 602-606.
73. Разумовский С.Д., Овечкин В.С., Константинова М.Л. Кинетика и механизм реакций озона с фенолом в водных средах // Изв. АН СССР, Серия хим., 1979. - №2.– С. 285-288.
74. Разумовский С.Д., Глобенко Г.М., Никифоров Г.А. Исследование реакции озона с фенолом // Нефтехимия. – 1972. – Т.12, №3. – С. 376-382.
75. Wibaut J. P., Sixma E.L.I. Ozone absorption and ozonolysis of cyclooctatetraene // Rec. trav. Chem. – 1954. – V.73. – № 9-10. - P.797 -808.
76. Якоби В.А. Озонирование ароматических соединений // Реакционная способность органических соединений. - М.: МХТИ.- 1978.- №103.- С.66—92.
77. Лапицкий Ю.А., Цюжан М.М., Камзолкин В.В., Башкиров А.Н. Окислительные превращения ароматических углеводородов в присутствии уксусного ангидрида // Теория и практика жидкофазного окисления. - М.: Наука. - 1974.- С. 78—82.
78. Tedder J.M. The use of trifluoroacetic anhydride and related compounds in organic syntheses // Chem. Revs. – 1955. – V.55. – P. 787 – 827.
79. А.с. СССР 124428 Способ получения ангидрида нитродифторуксусной и серной кислот. А.Ф.Фокин, В.А. Комаров, К.В. Фросина. - МКИ С 07 с. – Заявл. 21.04.59. – Оpubл. Бюл. № 23
80. А.Ф.Фокин, А.А. Складнев, В.А. Комаров. Об ацилирующем действии смешанных ангидридов фторсодержащих карбоновых кислот // Журн. общ. химии. – 1963. – Т.33, вып. 10. – С.3271-3274.
81. А.с. СССР 136371 Способ получения производных алкилфосфиновых кислот общей формулы $RPO(OR')(OR'')$. Фокин А.В., Складнев А.А., Кваша З.Н., Коломиец А.Ф. - МКИ С 07 с. – Заявл.14.03.61. – Оpubл. Бюл. № 15

82. Sharma L.D., Srivastava S.P. Kinetics of Ag^+ - catalyzed oxidation of phenols by peroxydisulphate. Part II. Oxidation of o-cresol. "Indian J. Chem." – 1973. – V.11, №1. – P.17 -18.
83. Sakota K., Kamija J., Ohta N. The autooxidation of toluene catalyzed with cobalt monobromide in acetic acid // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1968. - V.41, №3. - P.641-646.
84. Захаров И.В., Галетий Ю.В., Адамян В.А. Кобальтбромидный катализ окисления органических соединений // Кинетика и катализ. - 1988.– Т.29, № 5.– С.1072–1077.
85. И.П.Скиба, Э.М.Гоникберг. Последовательность образования продуктов окисления этилбензола // Изв. АН СССР. Серия. хим., 1964.- №2.- С.286-293.
86. Башкиров А.Н., Кугель В.Я., Выгодская И.В., Новак Ф.И., Соколова Э.И. Влияние уксусного ангидрида и уксусной кислоты на кислотно-каталитическое окисление ацетата м-крезола в жидкой фазе // Нефтехимия. - 1979.- Т.19, №1.- С. 107–112.
87. Я.К.Сыркин, И.И.Моисеев. Механизмы некоторых реакций с участием перекисей //Успехи химии. - 1960. - Т.29. - С 425 - 469.
88. N.Tannenberg. Freiburger Forschungshefte, № 51, 36,1956
89. Pedersen C.J. Mechanism of Antioxidant Action in Gasoline // Eng. Chem. – 1956. – V.48. - №10. – P.1881 – 1884.
90. В.А.Шушунов, В.А.Яблоков, Н.В.Яблокова. Сб. Химия перекисных соединений, Изд-во АН СССР, М.,1963, С.252
91. Выгодская И.В., Кугель В.Я., Новак Ф.И., Башкиров А.Н. Получение диацетата о-оксибензилового спирта окислением о-оксиметилбензола в среде уксусного ангидрида. // Нефтехимия. - 1983. - Т.23, №6. - С. 813—819.
92. Якоби В.А., Плакидин В.Л., Похила С.Е., Карпухин П.П. Каталитическое окисление озонкислородной смесью // Ж. общ. химии. – 1963. – Т.33. – С.3369–3373.
93. Плакидин В.Л., Якоби В.А., Карпухин П.П. Каталитическое окисление 2,2'-добензантронила озонкислородной смесью // Кинетика и катализ. - 1962.– Т.3, № 1.– С.292–296.

94. Карпухин П.П., Якоби В.А., Козорез Л.А. Окисление 2-метилантрахинона и его производных // Ж. прикл. химии. - 1971.– Т.44.– С.2295–2299.
95. Тюпало Н.Ф. Реакции гетаренов с озоном: Дис. докт. хим. наук: 05.17.05.- М., 1987. - 361 с.
96. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. - М.: Наука, 1965. - 375с.
97. Тарунин Б.И., Тарунина В.Н., Талина Е.В. Гомогенно-каталитическое окисление муравьиной кислоты озоном на ионах Mn (IV) в среде уксусной кислоты // Материалы Горьковского орд. Трудового Красного Знамени гос. университета им. Н.И. Лобачевского. – Горький. - Министерство высшего и среднего образования РСФСР.– 1987.– С.1.
98. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. - М.: Мир. - 1968.- 672с.
99. Барышников С.В., Медведев Р.Б., Фиалков Ю.Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии – Киев.: Вища школа, 1986.
100. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления // Под ред. Эмануэля Н.М.- М.: Химия, 1969.- 495с.
101. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. Изд. 2-е, перераб. и дополн. Учебное пособие для вузов. М., “Химия”,1974, 376с.
102. Справочник химика, т.2. – Л.: Ленинградское отделение изд-ва «Химия».-1964. – 1168с.
103. Потапенко Э.В. Исследование кинетики механизма окисления изомерных нитротолуолов озоном в уксусном ангидриде: Дис. кан. хим. Наук.: 02.00.03 – Донецк: ИНФОРМ, 1999. – 142 с.
104. Свойства органических соединений. Справочник / Под. ред. А.А. Потехина - М.: Издательство «Химия», 1984. – 520с.
105. Beilstein handbuch derorganischen chemie. VI, II. Ergz, с.879 (1920-29)
106. Органикум. Практикум по органической химии. В 2-х частях/ Пер. с нем. В.М.Потапова, С.В.Пономарева. – М.: Мир, 1979.
107. Beilstein handbuch derorganischen chemie. VIII, с.75 (1910)

108. Beilstein handbuch derorganishen chemie. VIII, с.616 (1910)
109. О. Швайка. Основы синтезу лікарських речовин. – Донецьк: „Східний видавничий дім”, 2002. – 304с.
110. Разумовский С.Д., Константинова М.Л., Заиков Г.Е. Новый тип реакции «захват-внедрение» на примере взаимодействия озона с фенолами // Изв. АН СССР, Сер. хим. - 1981. - №8. - С. 1739 -1743.
111. О.Я. Нейланд. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 751с.
112. Trafffers H.P., Hammett L.P. Cryoscopic studies on Bases in Sulfuric Acid: The ionization of Pi-orto substituted // J. Am. Soc. – 1937. -№59. – P.1708 – 1714.
113. Gillespie R.J. J. Am. Chem. Soc., 1950, 2997.
114. Ингольд К.У. Влияние структуры жидких углеводородов на скорость их окисления // Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии. - М.: Химия, 1970. - С. 57—74.
115. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т. Цепное разложение озона в системе $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$ // Изв.АН СССР сер.хим. - 1979, № 6. - С.1205 - 1212.
116. Hill G.R. Kinetics, Mechanism and Activation Energy of the Cobaltous Ion Catalyzed Decomposition of ozone // J. Am. Chem. Soc. – 1949. – V.70, № 4. – P.1306–1307.
117. Горбенко-Германов Д.С., Баскова Н.Н. Окисление Ag^+ озоном и кинетика распада Ag^{2+} в хлорнокислых растворах // Журн. физ. химии. - 1974.- Т. 48.- №9. - С. 2225—2228.
118. Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П. Возможности оценок кинетических характеристик окислительно-восстановительных реагентов // Труды Всесоюз-ной конференции по механизму каталитических реакций. - Т.2.- М.: Наука. - 1978. - С. 82—89.
119. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализатора. - М.: Мир, 1963. -232с.
120. Охрименко И.С, Верхованцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1978 – 392с.

121. Химия и технология пленкообразующих веществ: Учебник для вузов – 2-е изд., пере раб. и доп. М.Ф.Сорокин, З.А.Кочнова, Л.Г.Шодэ. – М.: Химия. 1989. – 480с.
122. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений – Л: Химия, 1971-632с.
123. Скакунов В.Н. Окисление органических соединений озоном //Кинетика и катализ. - 1974 –Т15.- №1. – с.30.
124. Uemura S., Spenser A., Wilkinson G. Oxotrimetal acetatocomplexes of chromium, manganese, iron, cobalt, rhodium and iridium/ J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1973 - №23. - P.2563 – 2571.
125. Никитина Г.П., Иванов Ю.Е., Шушков В.Г. Окислительно-восстано-вительные реакции в азотнокислых растворах. // Радиохимия. - 1975. - Т17. - №6.- С.957-963
126. А.Г.Галстян, А.А. Седых, Г.А.Галстян. Механизм каталитической реакции озона с п-крезолом в среде уксусного ангидрида // Кинетика и катализ
127. Панценков Т.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. - М.: Химия – 1974. – С.236.
128. Захаров И.В., Гелетий Ю.В., Адамян В.А. Кобальтбромидный катализ окисления органических соединений. III. «Иницилирующая» реакция пероксидных радикалов с двухвалентным кобальтом // Кинетика и катализ. - 1988. - Т.29. - № 5. С.1072 -1077.
129. Спосіб одержання гідроксибензилових спиртів: А.с. 05113 МПК С 07 с 29/48/ А.Г.Галстян, Г.О.Сєдих - № 80365; Заявлено 10.05.2006; Опубл. 10.09.2007, Бюл. № 14.
130. А.Г.Галстян, А.А. Седых. Кинетика и механизм окисления 3-гидрокситолуола озоном в растворе уксусного ангидрида в присутствии марганецбромидного катализатора // Кинетика и катализ
131. А.А. Седых, А.Г. Галстян. Окисление п-крезола озоном в уксусном ангидриде // Журн. прикл. химии. - 2006. - Т.79. - №1. - С.125.
132. Эмануэль Н.М. Проблемы селективного жидкофазного окисления // Нефтехимия. – 1978. – Т.18. - №4. – С.485-518.

133. Белецкая И.П., Махоньков Д.И. Окисление алкилароматических углеводов солями переходных металлов // Успехи химии. – 1981. – Т.50. - №6. – С.1007 – 1045.
- 134.ОНТП 24-86. Определение категорий помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности, -М., 1989. – 25с.
135. ДНАОП 0.00-1.32-01. Правила будови електроустановок.–К.,–2001.-100 с.
136. СНиП 2.09.04-87. Административные и бытовые здания
137. ГОСТ 19 433-81. Грузы опасные. Классификация и знаки опасности
138. ДСН 3.3.6.042-99 Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. МОЗ України. – К., 2000.
139. СНиП II-4-79. Естественное и искусственное освещение. –М., 1980.-48с.
140. СНиП 2.04.05-91. Отопление, вентиляция и кондиционирование
141. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
- 142.ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвук та інфразвук. МОЗ України. – К., 2000. –29с.
143. ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. (Изм. 1989г.)
144. ГОСТ 12.1.012-78 ССБТ. Вибрация. Общие требования безопасности.
145. ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
- 146.ДНАОП 0.00-1.20-98. Правила захисту від статичної електрики.
- 147."Правила пожежної безпеки в Україні" від 04.11.2004
- 148.ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
- 149.СНиП 2.01.02 –85. Противопожарные нормы.
- 150.СНиП 2.09.02-85. Производственные здания промышленных предприятий.
151. Александров Э.Л., Седунов Ю.С. Человек и стратосферный озон. – Л.: Гидрометеиздат, 1979. – 104 с.
152. Борисова С.В., Катеруша Г.П. Залежність захворювань на рак шкіри від ультрафіолетової радіації. Проблеми Радіаційної медицини та радіобіології. – Збірник наукових праць. – Київ, 2005. – Вип..11. –

C.426-432.

153. Борисова С.В., Катеруша Г.П. Динаміка приземного та загального вмісту озону над північною частиною Чорного моря. Проблеми Радіаційної медицини та радіобіології. – Збірник наукових праць. – Київ, 2005. – Вип.11. – С.433-443.

154. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. – Л.: Гидрометеиздат, 1980. – 287 с.

155. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механика). – М.: Наука, 1974. –322 с.

156. Состояние окружающей среды в Европе, вторая оценка: обзор. Европейское агенство по проблемам окружающей среды, 2000. – 28 с.

157. Зуєв Д.В., Галстян А.Г. «Каталітичне озонування 3-амінотолуолу озоном у рідкій фазі»// Міжнародна інтернет конференція «Іноваційні науки XXI» - Київ - 2020.-, ст.170-171.