

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 «Хімічні технології та інженерія»,  
освітньо-професійної програми "Хімічні технології альтернативних  
енергоресурсів"

**Тема: «РЕАКЦІЯ ОКИСНЕННЯ 2,4-ДИНІТРОТОЛУОЛУ ОЗОНОМ У  
РІДКІЙ ФАЗІ»**

Виконавець: студент АЕ-204М Гасанов Р.І

Керівник: Галстян А.Г. \_\_\_\_\_

Консультант розділу «Охорона праці»: \_\_\_\_\_ Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього

середовища»: \_\_\_\_\_ Гай А.Є.

Нормоконтролер: \_\_\_\_\_ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ А.Г.Галстян  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

**ЗАВДАННЯ**  
**на виконання кваліфікаційної роботи**  
**Гасанова Раміля Ілгаровича**

1. Тема кваліфікаційної роботи: «РЕАКЦІЯ ОКИСНЕННЯ 2,4-ДИНІТРОТОЛУОЛУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ» затверджена Наказом ректора від 02.10.2020 року № 1897/ст.

2. Термін виконання роботи: з 05.10.2019 по 31.12.2020 р.

3. Вихідні дані до роботи: технологічні основи використання водню як моторного палива в засобах транспорту.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. 1 Літературний огляд. 2 Експериментальна частина. 3 Обговорення результатів. 4 Охорона праці. 5 Охорона навколишнього середовища. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового ілюстративного матеріалу:  
Кінетика окиснювання 2,4-динітротолуолу озоном в оцтовому ангідриді;  
Вплив наявності сірчаної кислоти на вихід продуктів реакції в розчині оцтового ангідриду. Константи швидкості реакції озону з 2,4-динітротолуолом в оцтовому ангідриді при різних температурах.  
Окиснювання 2,4-динітротолуолу в розчині оцтового ангідриду в присутності

ацетату мангану (II). Вплив різних факторів на константу швидкості реакції в оцтово-му ангідриді. Вплив температури на кінетику окиснювання 2,4-динітро-толуолу озоном у розчині оцтового ангідриду. Вплив концентрації сірчаної кислоти на кінетику окиснювання 2,4-динітротолуолу озоном у розчині оцтового ангідриду при 303К. Вплив концентрації 2,4-динітротолуолу на кінетику окислюван-ня в розчині оцтового ангідриду при 303. Вплив концентрації марганцю ацетату (II) на кінетику окиснювання 2,4-динітротолуолу озоном у розчині оцтового ангідриду при 303К.

## 6. Календарний план – графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1	Формулювання мети, об'єкту, предмету та завдань.	21.09.20 – 05.10.20	
2	Проведення літературного дослідження за тематикою кваліфікаційної роботи	28.09.20 – 12.10.20	
3	Проведення експериментальних досліджень та опрацювання одержаних даних	13.10.20- 28.10.20	
4	Узагальнення матеріалів оформлення пояснювальної записки, підготовка презентації	29.10.20- 15.11.20	
5	Представлення роботи на кафедрі	10.12.2020	
6	Підготовка до попереднього захисту	11.12.2020- 23.12.2020	
7	Урахування зауважень, рекомендацій та підготовка до захисту	24.12.2020	

## 7. Консультанти з окремих розділів

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

Дата видачі завдання: «05» жовтня 2020 р.

Керівник кваліфікаційної роботи: \_\_\_\_\_ Галстян А.Г.

Завдання прийняв до виконання: \_\_\_\_\_ Гасанов Р.І

## РЕФЕРАТ

Дана робота складена на 73 аркушах і містить 7 рисунків, 12 схем хімічних перетворень, 18 таблиць.

Мета і задачі досліджень. Дослідження основних закономірностей процесу окиснення 2,4-динітротолуолу озоновмісними газами в оцтовому ангідриді.

Об'єкт дослідження – процес рідиннофазного окиснення 2,4-динітротолуолу озоновмісним газом.

Предмет дослідження – реакція окиснення 2,4-динітротолуолу озоном в оцтовому ангідриді.

Методи дослідження. Вивчення некаталітичного окиснення 2,4-динітротолуолу у рідкій фазі проводили в реакторі типу “каталітична качка”. Кінетику витрати 2,4-динітротолуолу і нагромадження продуктів реакції досліджували в скляній колонці з пористою перегородкою для диспергування газу в умовах, які дозволяли працювати в кінетичній області. Ідентифікацію 2,4-динітротолуолу і продуктів його окиснення, кількісний вміст їх у розчині проводили методом газорідинної хроматографії. Концентрацію пероксидів і  $Mn^{3+}$  у реакційній суміші визначали йодометричним титруванням.

Магістерська робота присвячена дослідженню реакції окисненню 2,4-динітротолуолу в оцтовому ангідриді. Під час роботи було розроблено методики проведення експериментів та аналізів, вивчено кінетику, механізм та продукти реакції озону з 2,4-динітротолуолом. Встановлено вплив концентрації вихідного ароматичного субстрату, каталізатору, а також температурного режиму на швидкість окиснення і вихід продуктів реакції.

**ОКИСНЕННЯ 2,4-ДИНІТРОТОЛУОЛУ, ОЗОНОЛІЗ, РІДИННОФАЗНЕ ОКИСНЕННЯ, ОЗОНОВМІСНИЙ ГАЗ, КАТАЛІТИЧНА КАЧКА**

## Зміст

Вступ	
Розділ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	11
1.1 Озоноліз 2, 4-динітробензальдегіду і його похідних.....	11
1.2 Каталітичне окиснення алкілароматичних сполук озоном.....	21
1.3 Відомі методи отримання 2,4-динітробензальдегіду та 2,4-динітробензилового спирту.....	23
1.3.1 Синтез 2,4-динітробензальдегіду.....	23
1.3.2 Синтез 2,4-динітробензальдегіду.....	25
1.3.3 Синтез 2,4-динітробензилового спирту.....	26
Розділ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	27
2.1. Опис лабораторної установки для синтезу озону.....	27
2.2 Реактори для окиснення.....	28
2.2.1 Барботажна колонка.....	28
2.2.2 Реактор типу «Каталітична качка».....	29
2.3 Характеристика реагентів, що застосовані в роботі.....	29
2.4 Визначення констант швидкостей реакцій озону з досліджуваними Динітротолуолами.....	29
2.5 Методики аналізів.....	32
2.5.1 Йодометричний аналіз концентрації озону в газовій фазі.....	32

Розділ 3 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	34
3.1 Продукти реакції 2,4-динітротолуолу з озоном.....	34
3.2 Кінетика реакції окиснювання 2,4-динітротолуолу озоном.....	37
3.3 Каталіз реакції окиснення 2,4-динітротолуолу озоном.....	38
Розділ 4 Охорона праці.....	45
Розділ 5 Охорона навколишнього середовища.....	57
Висновки	
Список бібліографічних посилань використаних джерел	

## ВСТУП

Актуальність. Окиснення аренів у рідкій фазі є перспективним і екологічно чистим методом одержання оксигенвмісних ароматичних продуктів, серед яких певний практичний інтерес представляють 2,4-динітробензилові спирти та альдегіди, широко використовувані в якості напівпродуктів, для ідентифікації первинних амінів, з якими він дає сполуки Шиффа, а також дає продукти конденсації зі сполуками з активованою метильною групою [1].

На практиці 2,4-динітротолуоли окиснюються сполуками шестивалентного хрому, перманганатом калію й азотною кислотою. Окиснення мінеральними окиснювачами протікає в м'яких умовах, однак характеризується низкою селективністю та утворенням великих кількостей токсичних важкоутилізуємих відходів. Цих недоліків позбавлені процеси окиснення з використанням молекулярного кисню. Однак, у зв'язку з відносно низьким окисно-відновним потенціалом кисню його застосування обмежується необхідністю проведення окиснення при високих температурах і тиску ( $T=423 - 473$  °C,  $P=10 - 15$ кПа). Більш високим окисно-відновним потенціалом має алотропна модифікація кисню – озон, який знаходить широке застосування в багатьох галузях промисловості [7 – 11]. Його екологічна чистота й здатність реагувати в м'яких умовах практично з усіма класами органічних сполук створюють передумови для успішного його використання в органічному синтезі [11 – 19].

Дослідження останніх років показали, що озон реагує з алкілбензолами в рідкій фазі, в основному, по ароматичному кільцю. Зміст продуктів окиснення по метильній групі не перевищує 25%. З метою з'ясування можливості здійснення селективних синтезів кисневмісних похідних бензолу з використанням озону в останні роки були проведені роботи з вивчення кінетики й механізму реакції озону з окремими членами гомологічного ряду динітротолуолів [20 – 22]. Реакція озону з динітротолуолом є типовою



реакцією електрофільного заміщення; окиснення в загальному випадку протікає по двом напрямкам: по ароматичному кільцю й метильній групі. Співвідношення цих напрямків залежить від умов окиснення й природи заступника в бензольному кільці [23 – 25]: заступники, що підвищують електронну щільність у кільці, збільшують реакційну здатність метилбензолів у реакціях з озоном і знижують селективність окиснення по метильній групі. При зниженні електронної щільності в кільці знижується реакційна здатність молекули в реакції з озоном і підвищується частка селективного окиснення по метильній групі. Виділити у якості основних продуктів бензилові спирти і бензальдегіди не вдається. Тому для вирішення цієї проблеми були проведені дослідження окиснення 2,4-динітротолуолу в оцтовому ангідриді з метою отримання 2,4-динітробензилового спирту.

Мета і задачі досліджень. Дослідження основних закономірностей процесу окиснення 2,4-динітротолуолу озоновмісними газами в оцтовому ангідриді.

Об'єкт дослідження – процес рідиннофазного окиснення 2,4-динітротолуолу озоновмісним газом.

Предмет дослідження – реакція окиснення 2,4-динітротолуолу озоном в оцтовому ангідриді.

Методи дослідження. Вивчення некаталітичного окиснення 2,4-динітротолуолу у рідкій фазі проводили в реакторі типу “каталітична качка”. Кінетику витрати 2,4-динітротолуолу і нагромадження продуктів реакції досліджували в скляній колонці з пористою перегородкою для диспергування газу в умовах, які дозволяли працювати в кінетичній області. Ідентифікацію 2,4-динітротолуолу і продуктів його окиснення, кількісний вміст їх у розчині проводили методом газорідинної хроматографії. Концентрацію пероксидів і  $Mn^{3+}$  у реакційній суміші визначали йодометричним титруванням.

Наукова новизна. Вперше проведене вивчення кінетики й механізму реакції озону з 2,4-динітротолуолу в оцтовому ангідриді. Показано, що озон взаємодіє з динітротолуолами по двом конкуруючим напрямкам: по подвійних

зв'язках ароматичного кільця й метильній групі. Співвідношення напрямків залежить від будови ароматичного субстрату й умов проведення процесу. Відзначено, що друга нітрогрупа в молекулі сприяє подальшому зниженню сумарної швидкості реакції й мало впливає на селективність окиснення по метильній групі.

Уперше розглянутий вплив температури на кінетику й сполуки продуктів реакції некаталітичного окиснення 2,4-динітротолуолу озonom.

Вивчена каталітична реакція озону з 2,4-динітротолуолом в присутності манган(II) ацетату і сульфатної кислоти. Показано, що в цих умовах окиснення перебігає, в основному, за метильною групою з утворення 2,4-динітробензилового спирту (67,5%) та альдегіду (15,0%) у вигляді відповідних ацетатних похідних. Встановлено, що реакцію окиснення вдається зупинити на ранніх стадіях за рахунок швидкого ацилювання інтермедіатів стоп-реагентом (оцтовим ангідридом) в момент їх утворення. Визначено вплив сульфатної кислоти на механізм озонування. Запропонований механізм окисно-відновного каталізу, що задовольняє отриманим експериментальним даним.

Практична значимість одержаних результатів. Досліджено умови для розроблення нового екологічно чистого способу одержання 2,4-динітробензилового спирту.

# РОЗДІЛ 1

## ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Вперше озон знайшов голландський фізик Ван Марум у 1785 р. по характерному запаху й окисних властивостях, що здобуває повітря при пропущенні через нього електричних іскор, приписуючи ці властивості "електричній матерії" [20].

У 1840 році Шенбейн пояснив зміну властивостей кисню, при пропущенні через нього електричного розряду, утворенням нового газу, що назвав "озон" (від греч. ozo – пахну). Пізніше Мариньяк і де ля Рів показали, що озон є аллотропною модифікацією кисню [21].

Відразу після свого відкриття Шенбейном озон, завдяки своїм властивостям, привернув увагу різних хіміків. Зараз дію озону на різні ароматичні сполуки поділяють на два типи: озоноліз (реакція з розщепленням ароматичного кільця) і окислювання (реакції без зміни вуглецевого кістяка)

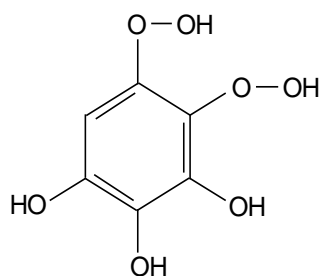
### 1.1 Озоноліз аренів бензольного ряду

Перші дослідження взаємодії озону з ароматичними сполуками почали проводити в 1860 році, коли при взаємодії озону з бензойною кислотою в лужному середовищі одержали диоксид вуглецю [22,23]. Пізніше Ренард і Лідс при взаємодії озону з бензолом крім незначної кількості мурашиної й оцтової кислоти одержали білу, аморфну, грузлу речовину, що вибухала з великою силою при нагріванні, ударі і назвали її "озобензол" [24 – 26]. Отриманий "азобензол" був нерозчинний у хлороформі, сірковуглеці, петролейному ефірі, безводному спирті, диетиловому ефірі і досить добре розчинний у крижаній оцтовій кислоті.

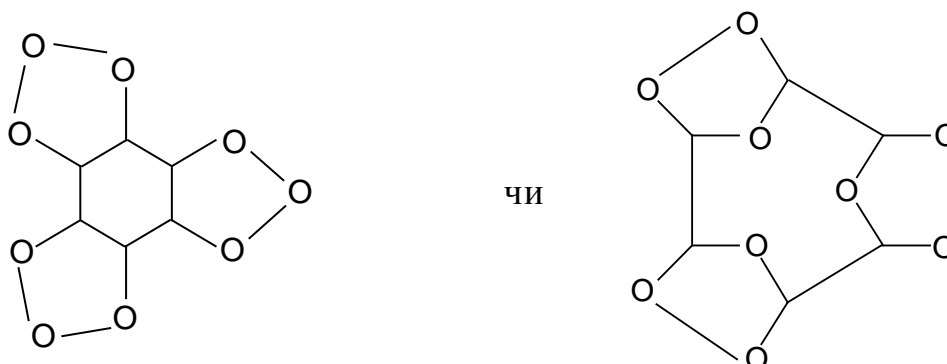
Елементарний аналіз суміші, що складалася з великої кількості води, приводили до формули  $C_6H_6O_6$  [26]. При  $+8^\circ C$  додана вода розкладала так названий "озотолуол", що відповідає формулі  $C_7H_8O_6$ , з виділенням тепла й утворенням  $CO_2$ , бензойної і мурашиної кислоти [27].

Пропущення повітря, яке містить озон через солянокислий анілін, дифеніламін, дифеніламіноссульфокислоту і йодбензол викликало їхнє фарбування [28, 29].

Тривалий постійний вплив озону на спиртовий розчин пірогаллола викликало темне фарбування, що, проходячи через червоний, давало наприкінці темно-жовтий колір. При цьому крім діоксида вуглецю і легколетучої кислоти жирного ряду утворювалася ще і кислота, що кристалізується, і, як передбачалося, мала наступну наближену будівлю [30]:



Однак систематичне дослідження реакції озону з аренами, яке проводилося на початку ХХ століття Гарріесом, виявило ряд неточностей у попередніх досвідах. Аргументуючи тим, що бензол має три подвійні зв'язки Гарріес запропонував замінити формулу "озобензола" –  $C_6H_6O_6$  [26] на  $C_6H_6O_9$  [31]. Він виділив перекісний продукт, припускаючи, що це мономерний триозонід [31 – 34]:



який легко гідролізується в гліоксаль:



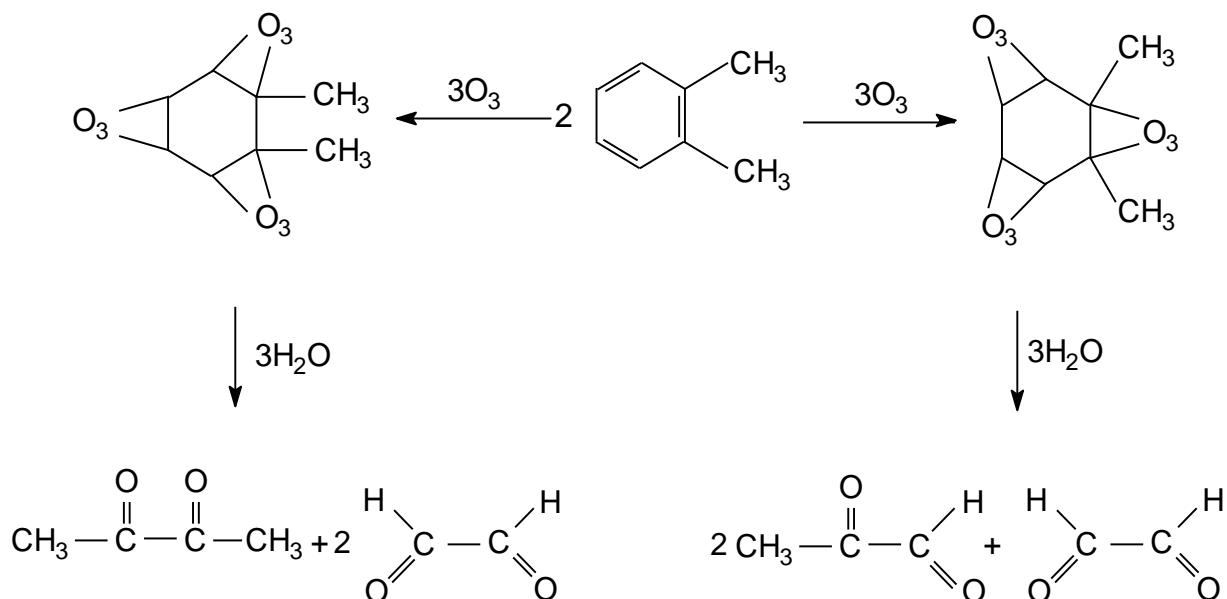
Озонід біфеніла на думку Гарріеса являє собою тетраозонід [33], а продукт озонолізу мезітілена перетворювався в метилгліоксаль [32]. Такі ж триозоніди виділені при озонолізі бензойної кислоти й інших фенілоліфатичних кислот, при гідролізі яких одержали одну молекулу  $\text{CO}_2$ , дві – гліоксаля, одну – мурашиної кислоти й одну молекулу двоосновної кислоти [40]. У роботі [41] описане окислювання о-ксилолу в результаті якого були отримані гліоксаль, метилгліоксаль і діацетил.

Пізніше аналогічні результати були отримані Вибаутом [35 – 39]. Озонування о-ксилолу привело до утворення двох триозонідів у еквімолекулярних кількостях, при гідролізі яких утвориться гліоксаль, метилгліоксаль і діацетил у співвідношеннях 3:2:1, що в той час з'явилося підтвердженням формули Кекуле.

У ряді робіт [24, 42 – 44] показано, що при озонуванні бензолу в продуктах озонолізу виявлені невеликі кількості фенолу. Автори [44] припускають, що фенол утворюється в результаті розкладання молоозоніду бензолу з утворенням епоксиду, що потім швидко ізомеризується у фенол.

Зараз найбільш ймовірним механізмом озонолізу бензолу вважається механізм запропонований Бейлі, що включає утворення  $\pi$ -комплексу [45]. Комплекси озону з бензолом і його гомологами були отримані Бейлі [46,47], а пізніше й іншими вченими [48 – 50].

Схема 1.1



При  $-120\text{ }^\circ\text{C}$  озоноліз бензолу дає епоксид і  $\text{O}_2$ . При  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  виділення кисню не відбувається, а відбувається утворення забарвленого комплексу (забарвлення від зеленувато-блакитного до червоного). При низькій температурі забарвлення зберігається 2 години. З підвищенням до  $-135\text{ }^\circ\text{C}$  –  $-145\text{ }^\circ\text{C}$  забарвлення зникає і виділяється кисень і епоксид [46, 47]. Показано, що озон утворює з бензолом і його гомологами комплекс із переносом заряду і його стехіометрія – 1:1 [48, 49].

У такий спосіб у відповідності зі схемою Бейлі [45]  $\pi$ -комплекс, що представляє собою комплекс із переносом заряду (1) може перетворюватися в  $\sigma$ -комплекс (3) чи утворювати іонно-радикальну пару (2), що здатна давати радикали типу  $\text{OH}^\cdot$  і  $\text{R}^\cdot$ .  $\sigma$ -комплекс трансформується або у фенол або в мольозонід (4) з утворенням структури (6), здатної перетворюватися в (7) або, що більш ймовірно і примічено іншими авторами [51] у нормальний внутрішньомолекулярний озонід (11).

Менш ймовірним є подальше приєднання ще двох молекул  $\text{O}_3$  до мольозоніду з утворенням триозоніду (5).

Інший з приведених вище шляхів повинний давати в підсумку поліозонід (12), що є основним пероксидним продуктом озонолізу. Хоча за даними Разумовського [52] при озонуванні бензолу в середовищі тетрачлорметана

кращою є тривимірна просторова структура (13). При озонуванні в розчині оцтової чи мурашиної кислоти [53,54] форма(7) може відповідно до механізму взаємодії озону по ненасиченім вуглець - вуглецевім зв'язку, запропонованим Криге [55 – 57], приєднувати кислоту з утворенням ацилоксигідропероксиду (14). Однак продукти озонолізу алкілбензолів дають негативну реакцію на тетраацетатну пробу для гідропероксидів [53]. Ймовірно гідропероксиди (14) у середовищі оцтової кислоти полімеризуються в (12) і (15).

Аналогічні комплекси і продукти реакції були отримані при озонолізі моно- і поліалкілбензолів [46,48 – 50,53,58,59]галогенпохідних бензолу [48 – 50] сполуки 1:1. Було замічено, що реакція озонолізу першого порядку і швидкість реакції росте зі збільшенням кількості алкільних груп [53, 60].

#### Схема 1.2





В усіх випадках озонування алкілбензолів були виявлені пероксидні продукти, кількість яких коливалася від 32 % для толуолу до 75 % для гексаметилбензолу і також продукти не пероксидного характеру. Причому зміст пероксидів при озонолізі в оцтовій кислоті значно вище, ніж у чотирьоххлористому вуглеці [53,54].

В усіх розглянутих вище роботах по озонолізу алкілароматичних сполук передбачалося, що реакція йде відповідно до механізму атаки озоном ароматичного ядра. Реакції озону по алкільним групам (бічного ланцюга) не досліджувалися. Тому увагу дослідників було звернено тільки на продукти озонолізу ароматичного кільця. Однак Разумовський і Заїков, працюючи в цій області, помітили, що при озонуванні алкілбензолів 10 - 40 % загальної маси продуктів не пероксиди [53,62]. Суміш продуктів озонолізу містила лише 4 % оцтової кислоти, 6 % діацетила, а 55 % являли собою пероксидні продукти, що не давали для діацетила оцтової кислоти, тобто не були озонідами[52]. Вони припустили, що це були гідропероксиди, що утворилися при окислюванні алкільних груп.

Приймаючи до уваги великі знання, що нагромадилися, про взаємодію озону з алкілбензолами в різних розчинниках, Разумовський зробив наступні висновки [11]:

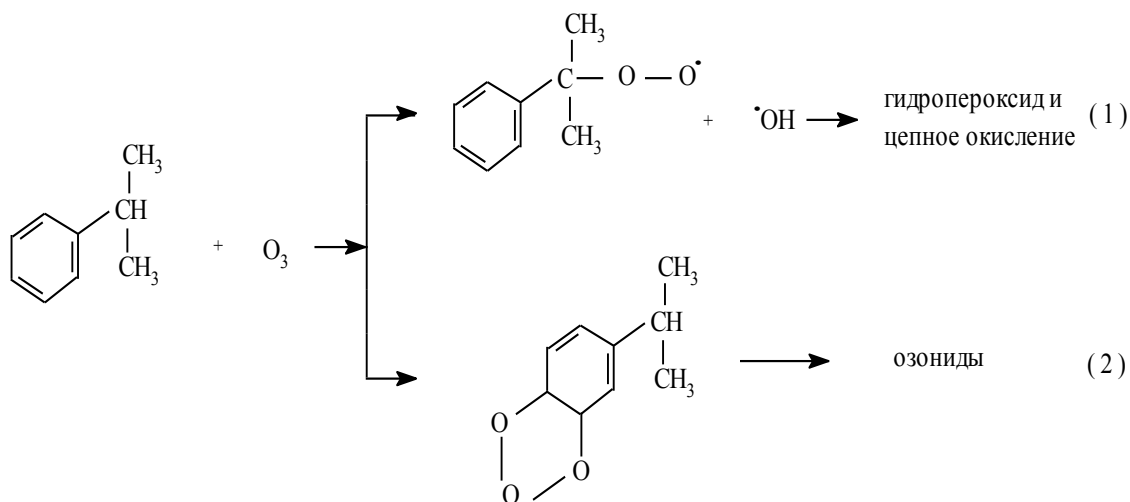
- константа швидкості в ряді заступників  $\text{CH}_3 < \text{CH}_3 - \text{CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{CH}$  - росте зі збільшенням числа реакційно здатних атомів водню і зі зменшенням міцності  $\alpha - \text{CH}$  бічного ланцюга (табл 1.1)
- якщо вважати, що індукційний вплив заступника збільшує реакційну здатність ароматичного кільця, то незрозуміло чому різко зменшується швидкість при переході до трет - бутилбензолу. Трет - бутил володіє найбільшим - індукційним ефектом у приведеному вище ряді, але не має ослаблених водневих зв'язків.

Таблиця 1.1 - Константи швидкості реакції озону з алкілбензолами

в оцтовій кислоті при 298,2 ДО [ 11 ].

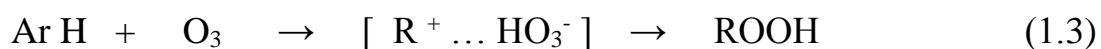
Сполука	Початкова концентрація · 10 <sup>3</sup> , моль/л		K, л/моль · с
	[ArCH <sub>3</sub> ]	[O <sub>3</sub> ]	
Бензол	9,10 — 36,3	0,504 — 3,63	0,091 ± 0,02
Толуол	1,55 — 6,22	0,144 — 1,36	0,50 ± 0,02
о – Ксилол	0,537 — 2,15	0,173 — 1,47	1,98 ± 0,12
Мезитилен	0,070 — 0,279	0,55 — 0,277	11,9 ± 0,6
Дурол	0,58 — 0,116	0,46 — 0,117	59 ± 1
Пентаметилбензол	0,016 — 0,033	0,024 — 0,044	250 ± 10
Гексаметилбензол	0,0156	0,026	2050 ± 50
Етилбензол	0,7 — 2,78	0,232 — 1,15	0,67 ± 0,06
1,3 – Диетилбензол	0,258 — 1,03	0,148 — 0,551	2,26 ± 0,1
1,3,5 – Триетилбензол	0,175 — 0,701	0,077 — 0,193	7,3 ± 0,2
1,2,3,4 – Тетраетилбензол	0,113 — 0,236	0,075 — 0,251	16,5 ± 1,1
Пентаетилбензол	0,084 — 0,175	0,062 — 0,118	40,2 ± 0,4
Гексаетилбензол	0,135 — 0,539	0,149 — 0,578	18,7 ± 2,4
Ізопропілбензол	0,75 — 3,01	0,223 — 1,14	0,72 ± 0,04
1,3 – Диізопропілбензол	0,408 — 1,63	0,255 — 1,22	2,1 ± 0,3
тре – Бутилбензол	3,63 — 14,5	0,296 — 1,91	0,205 ± 0,02
1,4 – Ди – трет – бутілбензол	1,24 — 4,94	0,246 — 1,67	0,51 ± 0,4
1,3,5 – Три – трет – бутілбензол	0,865	0,17 — 1,63	0,90 ± 0,11

По запропонованим вище положеннях Разумовський зробив висновок, що озон може реагувати з алкілароматичними сполуками по двох основних напрямках у відповідності зі схемою 1.3:

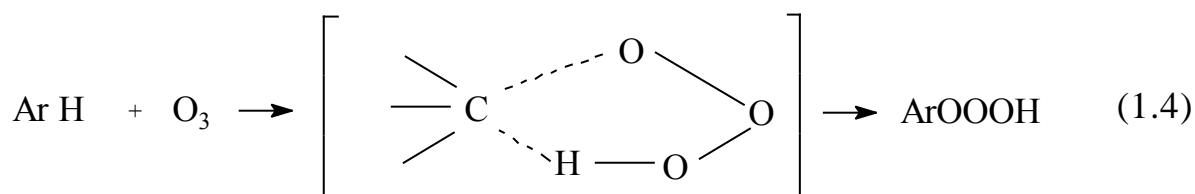


При цьому переважним є окислювання по бічному ланцюзі ( маршрут 1 ). Кількість озонідів виявлене в продуктах реакції не перевищувало 1- 4 % від загальної кількості продуктів реакції і відношення  $k_2/k_1$  коливається в межах 0,01 – 0,04.

Прайер при озонуванні кумолу одержав гідротриоксид  $Ph C(Me)_2 - OOOH$  [63] . Є кілька варіантів утворення гідротриоксиду. При цьому як проміжний продукт утворення гідротриоксиду виявлений комплекс із переносом заряду, у якому, по – видимому, відбувається структурне перегрупування з упродовженням  $O_3$  по зв'язку C-H у кумолі [65]. Таким чином, можна сказати, що проміжним продуктом є карбкатіон, а не вільний радикал [63].



Подібні висновки одержали Разумовський [11] і Бенсон [65]. Вони вважали, що найбільш ймовірний гідридний перенос від кумолу до озону з наступним утворенням іонної пари. Бенсон так само заперечував запропонований механізм, де як проміжний продукт - п'ятичленний цикл, тому, що на утворення такого циклу й атома вуглецю з п'ятьма зв'язками необхідно дуже велика кількість енергії.



Однак на думку авторів [66,70] окислювання алкілпохідних ароматичних сполук проходить по радикальному механізмі :



Підтвердженням протікання реакції окислювання по бічному ланцюзі по радикальному механізмі є інтенсивна хемілюмінесценція, обумовлена взаємодією пероксидних радикалів [66]. Люмінесценція спостерігається також при озонолізі поліаренолів [71, 72].

Однак в останніх роботах співробітників кафедри «Технологія органічних речовин» Рубіжанського філіалу Східноукраїнського національного університету, приведені докази того, що основним напрямком взаємодії озону з алкілароматичними вуглеводнями є атака по подвійних зв'язках кільця [120-122].

Таким чином, у даний час озоноліз алкілбензолів розглядається по двом напрямках - приєднання озону по подвійних зв'язках ароматичного ядра з наступним його розпадом і атака озоном бічного ланцюга, що, у свою чергу проходить через стадію гідридного чи переносу по радикальному механізмі.

## 1.2 Каталітичне окиснення алкілароматичних сполук озоном

На початку 20 століття Шиловим [73] уперше була показана дія солей, що прискорює деякі окислювально – відновні реакції. Габер і Вільштеттер [74] обґрунтували механізм впливу металів перемінної валентності на ланцюгові реакції окислювання і розкладання перекисів. Ними вперше було сформульоване представлення про хімічну реакцію між іоном і реагентом, при якій відбувається зміна валентності металу й утворення вільного радикала, що починає реакцію ланцюгового перетворення.

Пізніше теоретичні представлення були перенесені на випадок каталізу солями металів перемінної валентності при окислюванні вуглеводнів у рідкій фазі . Уперше прискорююча дія солей металів перемінної валентності при окислюванні ароматичних вуглеводнів озоном була замічена Каштановим Л.И. і Оліщуком О.Н. при окислюванні фенолу в крижаній оцтовій кислоті з добавками в систему марганцю [75].

Одна з перших робіт з рідиннофазного каталітичного окислювання ароматичних сполук озоном у присутності металів перемінної валентності належать Якобі В.А. Їм було встановлено, що при окислюванні 2,2'-добензантронілу у водяних розчинах сірчаної кислоти кисень не бере участь у процесі окислювання [76,77]. У цих роботах показано, що тільки при безупинній подачі озону в системі присутня окислена форма металу; у відсутності солей металів перемінної валентності озон руйнує ароматичну структуру 2,2'-добензантроніла, атакуючи по подвійних зв'язках, а введення в систему каталізатора дозволяє провести необхідне гідроксилірування, що веде до утворення 16,17-диоксिवіолантрона.

Схема 1.4

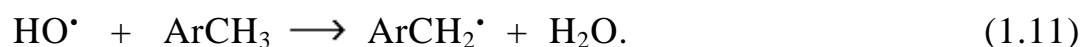
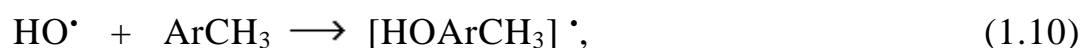




Зараз у ряді робіт при озонуванні аренів у присутності металів перемінної валентності показана можливість введення в кільце гідроксильної групи [76 – 79], одержання хінонів [80,81], альдегідів [82 – 84], кетонів [85 – 88], гідроперекисів [89 – 91] і ароматичних карбонових кислот [92 – 95].

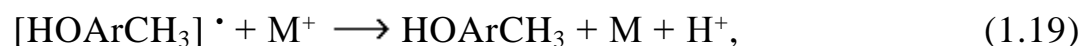
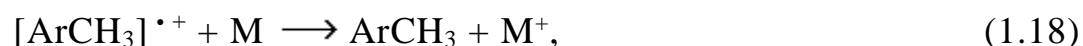
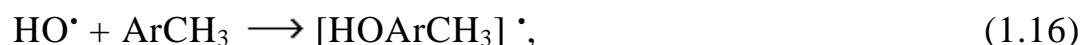
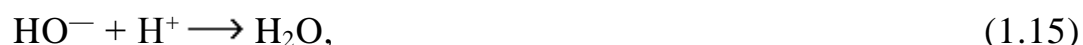
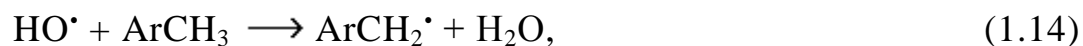
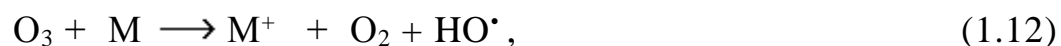
У роботі [96] було показано, що реакція озону з відновленою формою каталізатора протікає складним шляхом з утворенням гідроксильних радикалів, які можуть стати основними джерелами ініціювання реакцій у тих випадках, коли окислена форма каталізатора не в змозі його здійснити:

Схема 1.5.



Узагальнена схема окислювально-відновного каталізу реакції озону з ароматичними сполуками в сірчаноокислих розчинах приведена Якобі В.А. у роботах [102]:

Схема 1.6.





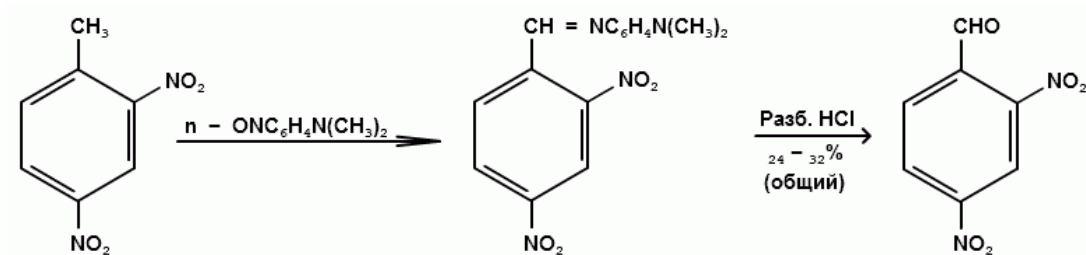
де Р и С - відповідно продукти окислювання бічного ланцюга і продукті окислювання ароматичного ядра.

Одна з перших робіт з каталітичного окислювання метилпохідних бензолу в оцтовій кислоті була проведена в другій половині 70 - х років [97 - 99].

Авторами знайдено, що в присутності домішок солей металів перемінної валентності вдається практично цілком придушити процес озонолізу ароматичного кільця і проводити реакцію винятково в напрямку селективного окислювання бічного ланцюга. Незалежно від виду металу, основними продуктами окислювання метильної групи є ароматичні карбонові кислоти, а також ароматичні спирти й альдегіди. Похідні етилбензолу окисляються з утворенням відповідних ароматичних кетонів [100, 101].

### 1.3 Відомі методи отримання 2,4-динітробензальдегіду та 2,4-динітробензилового спирту.

#### 1.3.1 Синтез 2,4-динітробензальдегіду.



Розчин 300г (2,5 мол.) технічного диметиланіліну в 1050 мл концентрованої соляної кислоти поміщають у велику банку або глиняний посуд та охолоджують до  $5^\circ\text{C}$  з додаванням дрібно колотої криги. До вмісту посудини при механічному

перемішуванні підливають поволі з ділильної воронки, кінець якої знаходиться під поверхнею рідини, розчин 180 г (2,6 мол.) азотистокиислового натрію в 300 мл води. Додавання ведуть в продовж 1 години та весь час підтримують температуру нижче 8°C, для чого у випадку потреби додають кригу. Після сушки на повітрі вага осаду 370 – 410 г (80 – 90% від теор. ).

У 3-літровій круглодонній колбі нагрівають на кип'ячий водяній бані у продовж 30 хвил. суміш 330 г (1,8 мол.) повітряносухого солянокислого нітрозодиметиланіліну, 100г безводної соди та 1,5 л 95%-ного спирту та потім відфільтровують від хлористого натрію та незміненої соди. Фільтрат змішують в 5-літровій круглодонній колбі, обладнаною механічною мішалкою та зворотнім холодильником, з 300г (1,6 мол.) 2,4-динітротолуола (т.пл.70°C) та суміш нагрівають 5 годин на киплячій водяній бані. Після охолодження продукт конденсації переносять на воронку Бюхнера та добре просушують відсмоктуванням, причому на поверхню осаду накладають пластинку м'якого каучуку. Каучук присмоктується до осаду та таким чином витісняє рідину. Темно зелений осад переносять для промивання у велику склянку, розмішують з 1 л 95%-вого спирту нагріванням на протязі 30 хвилин на водяній бані, потім знову фільтрують та віджимають за допомогою каучуку. Динітробензиліден-п-амінодиметиланілін у сирому стані переносять у велику круглодонну колбу, у якій знаходиться 500 мл суміші з однакових об'ємів концентрованої соляної кислоти та води, та пропускають у колбу водяний пар через трубку, яка доходить майже до дна. Після охолодження водяний шар декантують (або відфільтровують) від застиглого продукту, доливають ще 500мл розбавленої кислоти та повторюють процес нагрівання паром. Осад відстоюють, промивають водою та сушать у вакуумі. Кількість отриманого таким чином сирого динітробензальдегіду складає 170 – 210 г, причому продукт плавиться при 40 – 50°C. Для очистки його ділять на дві частини; кожну з них нагрівають з 8 л узкокиплячою бензиною фракцією (т.кип.90 – 110°) у великій колбі на водяній бані при механічному перемішуванні у продовж 3 год.; розчин декантують (температура рідини 80°) та дають йому закристалізуватися. Вихід 79 – 104 г (24 – 32% теор.) повітряносухого очищеного 2,4-динітробензальдегіду з т. пл. 69 – 71°. З маточних



розчинів при випаровуванні або відгону з паром можна отримати ще деяку кількість забрудненого продукту; після кристалізації за вищевказаним способом отримують ще 20 г альдегіду з т. пл. 66° [1].

2,4-динітробензальдегід уперше був отриманий з динітротолуолу . Він був також синтезований з 2,4-динітробензіланіліну окисненням до бензиліденової сполуки з наступним гідролізом і окисненням динітробензилового спирту.

### 1.3.2 Синтез 2,4-динітробензальдегіду (2).

2,4-динітробензальдегід який застосовується в органічному аналізі у якості реактиву на вторинні аміни, отримують нітруванням 2,4-динітробензилового спирту азотною кислотою, з обробкою отриманого 2,4-динітробензилнітрату сильними основами в органічному розчиннику. 34 мл 97-98%  $\text{HNO}_3$  загрузають в колбу, нагрівають до 40°C та при перемішуванні поступово добавляють 1,5г мочевины (за 20-30 хв.), перемішують 20-30 хв. при 45°C , охолоджують до -10°C, додають при перемішуванні за 10-20 хв. 6,23г 2,4-динітробензилового спирту, витримують при перемішуванні та температурі від -12 до -5°C 1 годину і виливають у 100мл крижаної води. 2,4-динітробензилнітрат витягають дихлоретаном, промивають водн. Розчином  $\text{NaHCO}_3$  , водой і сушать  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  . Розчинник відганяють під вакуумом і отримують 6,63г 2,4-динітробензилнітрату, при охолодженні до 18°C кристалізується, температура плавл. 38°C. До розчину 6,6г технічного 2,4-динітробензилнітрату у 50мл спирту при перемішуванні додають за 1 годину розчин 1,2г  $\text{NaOH}$  в 20мл спирту при 12°C, перемішують 4 години при 18°C, нейтралізують оцтовою кислотою (10мл) до рН 5-6, розчинник відганяють у вакуумі, до остатку додають воду, осад відфільтровують, промивають водою до відсутності  $\text{NaNO}_2$  у промивних водах, сушать та отримують 3,3г 2,4-динітробензальдегіду, темп. плав. 71-72,5°C (з води) [102].

### 1.3.3 Синтез 2,4-динітробензилового спирту.

До суміші 120мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 250мл 12% олеуму, 130мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,5$ ) при температурі  $5^\circ\text{C}$  додають 100мл бензилхлориду 2-2,5 години при температурі менше ніж  $10-12^\circ\text{C}$ , через 2 години виливають у 1,5 літри крижаної води, через 1-2 години нижній шар промивають водою, розчиняють у 600мл еф., промивають водою, розчинник відганяють, отримують 108-115мл  $2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ , котрий очищують збовтуванням в розчині петролейного ефіру при  $-100^\circ\text{C}$ , т.пл.  $32-4^\circ\text{C}$ . Суміш 250мл 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 0,04 моля  $2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OAc}$  нагрівають до  $120^\circ\text{C}$ , швидко охолоджують, виливають в 500г криги, осад промивають водою, отримують 2,4-динітробензиловий спирт, вихід 61%, т.пл.  $114-5^\circ\text{C}$  (вода) [103].

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 2.1. Опис лабораторної установки для синтезу озону

Окиснення 2,4-динітробензальдегіду і його похідних озоновмісними газами проводили на лабораторній установці, принципова схема якої

предста  
влена на  
рис.2.1.

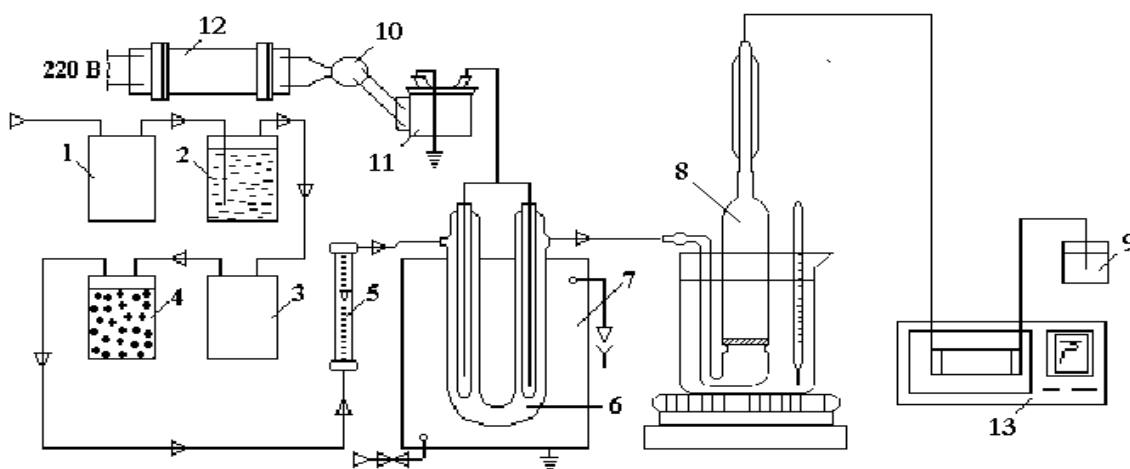


Рис. 2.1 Принципова схема лабораторної установки.

1-4 - система осушки; 5 - ротаметр; 6 - озонатор; 7 – водяна баня, що охолоджує; 8 - реактор; 9 - стакан з йодидом калію; 10 - лабораторний автотрансформатор; 11 - трансформатор підвищення; 12 - стабілізатор напруги; 13 - озонometr.

Повітря під тиском 0,4–0,5 МПа поступало в ресивер через байпасну панель дистанційного керування БПДУ – А, ротаметр типу РС-3А (5) і прямувало на систему осушки. Система осушки газів складалася з послідовно з'єднаних склянок Тіщенко (1–4), причому склянка (2) заповнювалась моногідратом, а склянка (3) — силікагелем марки КСМ. Осушений кисневмісний газ надходив в озонатор (6), що являв собою систему послідовно

з'єднаних скляних елементів (U-подібні трубки), в які вмонтовано електроди у вигляді мідних стержнів, наповнених 5%-ним розчином мідного купоросу. На електроди подавали напругу від трансформатора підвищення, типу НОМ-10 (11). Живлення електричної схеми озонатору здійснювали через стабілізатор напруги (12) типу С-0,9. Живлення високовольтного трансформатору регулювали лабораторним автотрансформатором (10). Озонатор був поміщений в скляну судину (7), через яку для охолодження циркулювала вода. Концентрація озону в газовій фазі регулювалася витратою газу і напругою, що подавалася на електроди озонатору при фіксованих параметрах витрати газу і напруги. Концентрація озону в газовій фазі залишалася постійною впродовж дослідів. Отриманий озон направляли у реактор.

## 2.2 Реактори для окиснення

У роботі використовували реактори двох типів – барботажну колонку та реактор типу “каталітична качка” .

### 2.2.1 Барботажна колонка

Барботажна колонка (рис.2.1, поз.8) застосовувалась для вивчення кінетики окиснення, представляє собою вертикальний скляний циліндричний посуд, ємкістю 20мл, у нижню частину якого впаяна пориста перетинка для диспергування газу, що подається знизу. Верхня частина колонки закінчується розширюванням для піногасіння і запобігання виносу реакційної маси з прибору. Газ надходить через трубку, що впаяна у нижню частину прибору і виходить з нього через штуцер верхньої частини розширювача. Газ після прибору, як правило, спрямовується у зворотній холодильник і далі на уловлювання. В умовах лабораторії, як уловлювач використовується ємкість з розчином йодиду калію.

### 2.2.2 Реактор типу «Каталітична качка»

Реактор типу «Каталітична качка» (рис.2.2.2.1) представляє собою скляну горизонтальну ємкість, об'ємом 80мл, споряджену сорочкою для термостатування реакційної маси за рахунок циркуляції води з певною температурою. Газ надходить у прибор через барботер, заглиблений у реакційну масу і виходить з нього через короткий патрубок. Змішування газу з рідиною досягається за рахунок струшування реактора механічним пристроєм.

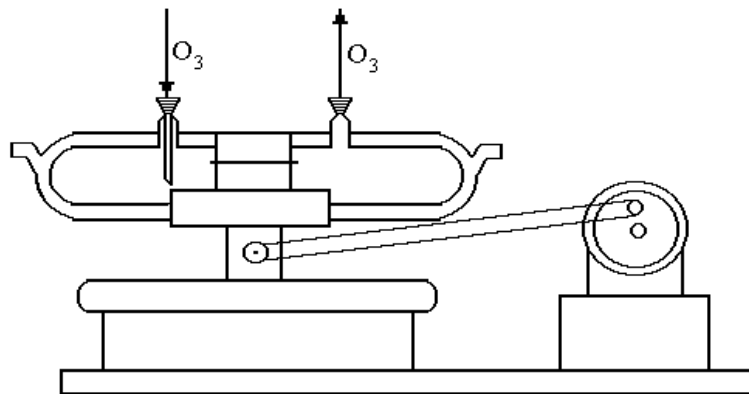


Рис. 2.2.2.1 Реактор типу «каталітична качка».

### 2.3 Характеристика реагентів, що застосовані в роботі

Для дослідів використовували оцтовий ангідрид марки х.ч., 2,4-динітротолуол марки ч, сульфатна кислота марки х.ч.

### 2.4 Визначення констант швидкостей реакцій озону з досліджуваними динітротолуолами

Для одержання додаткової інформації про механізм досліджуваних реакцій були вивчені кінетичні особливості реакцій динітротолуолів з озоном у середовищі крижаної оцтової кислоти.

Для визначення констант швидкостей реакції озону з досліджуваними динітротолуолами був застосований безградієнтний по газовій фазі реактор типу “каталітична качка” (Рис.2.2.2.1). Методика полягала в безперервному пропущенні озонокисневої суміші через термостатований (вода з певною температурою прокачувалася через сорочку за допомогою насоса термостата) реактор з розчинником, після насичення якого вводилося навішення субстрату, обмірювана з точність до  $10^{-4}$  г. Змішання газової й рідкої фаз у реакторі досягалося за рахунок струшування реактора зі швидкістю, що дозволяє працювати в кінетичній області (6 – 8 хитань у хвилину). Кінетику реакції вивчали по зміні концентрації озону в газовій фазі на вході й виході з реактора спектрофотометричним методом [11].

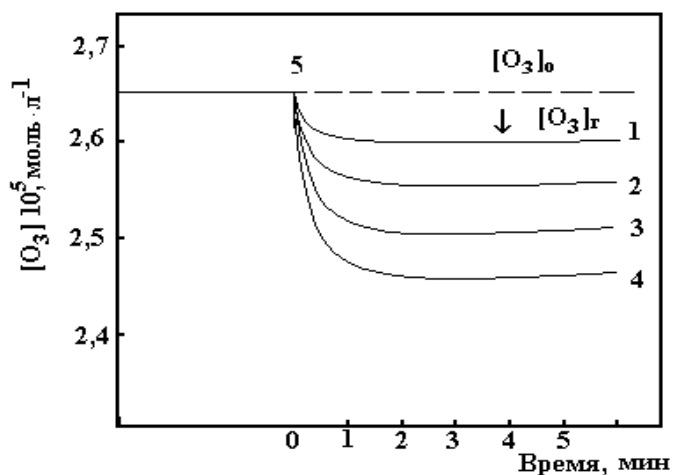
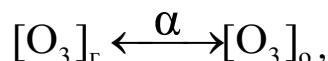


Рис. 2.4.1 Озонограма окиснення 2, 4-динітротолуолу в оцтовій кислоті при різних концентраціях ароматичного вуглеводню при  $T = 293$  °C;  $V_p = 30$  мол; швидкості подачі газового потоку -  $5,6 \cdot 10^{-3}$  л·з<sup>-1</sup>;  $[ArCH_3]_0$ : 1 — 0,25; 2 — 0,30; 3 — 0,35; 4 — 0,40 моль·л<sup>-1</sup>; 5 — крива насичення розчинника.

Особливістю застосованої методики є те, що поточна концентрація озону в газовій фазі по всій довжині реактора залишалася постійною, рівної концентрації озону в газовій фазі на виході з реактора -  $[O_3]_r$ .

В умовах досвідів між кожним пухирцем газу й навколишнім об'ємом рідини встановлюється рівновага:



де  $\alpha$  — коефіцієнт розчинності озону в рідкій фазі (вплив температури на розчинність озону в оцтовій кислоті наведено в [11]).

В умовах рівноваги, що встановилася, усяка зміна концентрації  $[O_3]_r$  у розчині відображається на сполученій з нею величині  $[O_3]_o$  на виході з реактора. Швидкість процесу можна записати у вигляді

$$W = k_{\text{эф}} [O_3]_{\text{ж}}^n [ArCH_3]^m. \quad (2.4.1)$$

Одночасно її можна виразити як функцію об'ємної швидкості й концентрацій з рівняння матеріального балансу

$$W = \omega ([O_3]_o - [O_3]_r), \quad (2.4.2)$$

де  $\omega$  — питома швидкість подачі газової суміші  $C^{-1}$ ;

$[O_3]_o$  — концентрація озону на вході в реактор, моль·л<sup>-1</sup>.

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

$$k_{\text{эф}} = \frac{\omega ([O_3]_o - [O_3]_r)}{[O_3]_{\text{ж}}^n [ArCH_3]^m}. \quad (2.4.3)$$

З урахуванням рівності  $[O_3]_o = \alpha [O_3]_r$  рівняння (А.3) перетвориться в більш придатне для розрахунків:

$$k_{\text{эф}} = \frac{\omega ([O_3]_o - [O_3]_r)}{\alpha ([O_3]_r^n [ArCH_3]^m)}, \quad (2.4.4)$$

На рис. 2.4.1 представлені озонограми окиснення 2,4-динітротолуолу, по яких розраховувалися ефективні константи швидкості реакцій. По озонограммам також знаходили стехіометрические коефіцієнти озону.

Відносна помилка визначення констант швидкості реакції по описаному методу становить ( 5%).

Відносна помилка визначалася по формулі (2.4.5) [192]:

$$\delta = \sigma_B / \bar{x}_B \cdot 100\%, \quad (2.4.5)$$

де  $\bar{x}_B$  — вибіркова середня;

$\sigma_B$  — вибіркоче середнє квадратичне відхилення.

Вибіркова середня визначалася по формулі (2.4.6)

$$\bar{x}_B = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_k}{n}, \quad (2.4.6)$$

де  $n$  – кількість проведених вимірів

$x$  – вимірюване значення .

Вибіркове середнє квадратичне відхилення визначалося по формулі (2.4.7).

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k n_i (x_i - \bar{x}_B)^2}{n}} \quad (2.4.7)$$

## 2.5 Методики аналізів

### 2.5.1 Йодометричний аналіз концентрації озону в газовій фазі

Йодометричний контроль концентрації озону в газовій фазі застосовувався у оціночних дослідах й полягає у поглинанні 5%-вим розчином йодистого калію визначеного вмісту озону з наступним титруванням йоду розчином тіосульфату натрію

$$[O_3] = \frac{V_T N_T}{V_r} \cdot 10^{-3}, \quad (2.5.1)$$

де  $V_T$  – об'єм тіосульфату, витрачений на титрування розчину йоду, мл;

$V_r$  – витрата озоновмісного газу, л/год;

$N_T$  – нормальність розчину тіосульфату.



## 2.5.2 Аналіз $Mn^{4+}$

1мл реакційної маси додавали до 20мл 5% KI, підкислювали 10мл 0,1н  $H_2SO_4$ , аналізуємий розчин витримували в продовж 15 хвилин в темному місці. По закінченню витримки розчин титрували 0,05н розчином тіосульфату натрію. Концентрацію  $Mn^{4+}$  визначали за формулою:

$$[Mn^{4+}] = V_T N_T / Z \quad (2.5.3.1)$$

де  $V_T$  – об'єм тіосульфату, який пішов на титрування розчину йоду,

мл;

$N_T$  – нормальність тіосульфату, г-екв  $\cdot$  л<sup>-1</sup>;

$Z$  – кількість електронів, віддане марганцем при окисненні його з

$Mn^{2+}$  в  $Mn^{4+}$ ,  $Z = 2$ .

$$Z = \frac{V_T \cdot N_T}{[Mn^{2+}]_o} \quad (2.5.3.2)$$

де  $Z$  – кількість відданих електронів;

$V_T$  – об'єм тіосульфату, який пішов на титрування розчину йоду,

мл;

$N_T$  – нормальність тіосульфату, г-екв л<sup>-1</sup> ;

$[Mn^{2+}]_o$  – початкова концентрація іонів марганцю (II)

Наявні літературні дані так само свідчать, що стабільними продуктами при окисненні марганцю у крижаній оцтовій кислоті є іони  $Mn^{4+}$  + [169].

Відносна помилка вимірів не перевищувала 10% (розрахунок відносної помилки проводився за формулами, наведеними в розділі 2.4).

## РОЗДІЛ 3

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

У даній главі наведені результати досліджень складу продуктів і кінетики реакції озону з 2,4-динітротолуолом в середовищі оцтового ангідриду з метою з'ясування впливу електроноакцепторних заступників в ароматичному кільці на механізм окиснювання [104].

#### 3.1 Продукти реакції 2,4-динітротолуолу з озоном.

Раніше було показано, що при 373К у розчині оцтової кислоти в присутності ацетату кобальту 2,4-динітротолуол окиснюється озоном переважно до 2,4-динітробензойної кислоти з виходом 87,6%. Виділити в цих умовах проміжні продукти окислювання 2,4-динітробензиловий спирт й 2,4-динітробензальдегід не вдається через їх високі реакційні здатності з озоном.

Тому дослідження даної окисної системи були продовжені в присутності стоп-реагенту - оцтового ангідриду, що здатний трансформувати проміжні продукти окислювання в більше стійкі до дії озону ацетати.

При атмосферному тиску й температурі 303К окиснювання 2,4-динітротолуолу озоном протікає без індукційного періоду й, переважно, по ароматичному кільцю (рис.3.1). Сумарний вихід продуктів окиснювання по метильній групі становить 19,5%, вихід озонідів 72,5 %, неідентифіковано продуктів 8,0%. Серед продуктів окислювання по метильній групі ідентифіковані 2,4-динітробензальдегід 16,0%, 2,4-динітробензиловий спирт 3,5%, у вигляді відповідних ацетатних похідних. На більш глибоких стадіях окиснювання, основним продуктом зі збереженою ароматичною структурою є 2,4-динітробензойна кислота 19,5%. Введення в ароматичне кільце електроноакцепторних заступників, зокрема, нітрогруп, деякою мірою підвищує стійкість ароматичного кільця в реакціях з озоном, при цьому вихід

продуктів окислювання по метильній групі підвищується з 16,0 %, в випадку окиснювання толуолу [105], до 19-20%. Вихід продуктів окиснювання по метильній групі при озонуванні 2,4-динітротолуолу, мабуть, був би більшим якби не стеричні ускладнення, викликані наявністю нітрогрупи в орто-положенні стосовно метильній групі, наслідком чого є утворення між ними водневих зв'язків, що й веде до зниження стійкості ароматичного ядра до озонолізу.

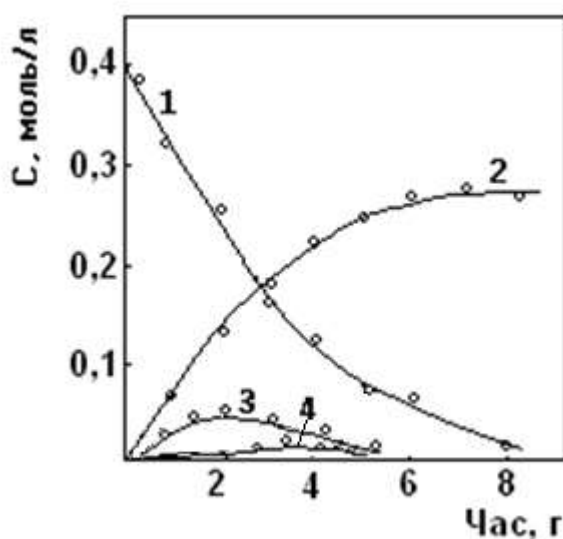


Рисунок 3.1 Кінетика окиснювання 2,4-динітротолуолу озonom в оцтовому ангідриді;  $T=303\text{K}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0=0,8$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 4,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $V_{\text{ж}}=0,01\text{л}$ ; швидкість газового потоку– 30 л/г. Зміна концентрації 2,4-динітротолуолу (1); озонідів (2); 2,4-динітро-бензилідендиацетату (3); 2,4-динітробензилацетату (4).

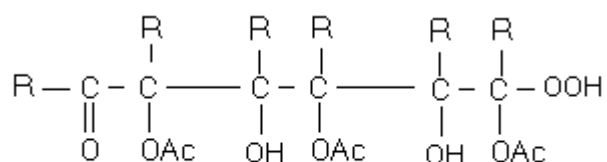
Нами було показано, що в розчині оцтового ангідриду як й в оцтовій кислоті, реакція озонування 2,4-динітротолуолу протікає переважно по ароматичному кільцю (табл. 3.1) і в меншому ступені по метильній групі. На відміну від окиснювання в оцтовій кислоті основними продуктами зі збереженою ароматичною структурою є 2,4-динітробензиловий спирт й 2,4-динітробензальдегід у вигляді відповідних ацетатів. У присутності

сірчаної кислоти 2,4-динітробензойна кислота в продуктах реакції не виявлена.

Таблиця 3.1 - Вплив наявності сірчаної кислоти на вихід продуктів реакції в розчині оцтового ангідриду.

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> , моль/л	Вихід продуктів окиснювання по метильній групі, %		
	2,4-динітро- бензилацетат	2,4-динітро- бензиліден- диацетат	2,4-динітробензойна кислота
—	10	6	4
0,8	16	3,5	—

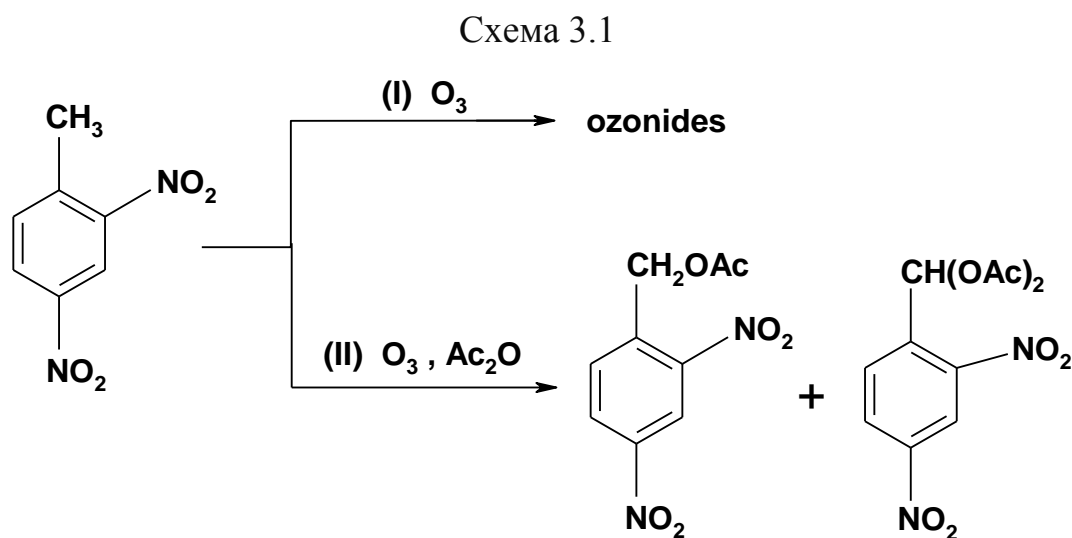
Для уточнення хімічної природи озонідів після закінчення реакції окиснювання 2,4-динітротолуолу під вакуумом 5мм рт. ст. був відігнаний розчинник. Виділені пероксиди являли собою маслянисту грузлу рідину жовтого кольору, з різким запахом, добре розчинну в оцтовій кислоті, але погано розчинну в дихлоретані. Вони реагують із лугами і йодистим калієм. Інфрачервоні спектри пероксидів показали відсутність у їхній сполуці ароматичних структур. Вочевидь, вони являють собою мономери лінійної будови [106]:



На користь передбачуваної структури пероксидів свідчать наступні спостереження. Стехіометричний коефіцієнт озону в реакції з 2,4-динітро-

толуолом дорівнює  $1,12 \div 1,15$ . Досліджувані пероксиди реагують із йодистим калієм у одну стадію: протягом першої години, після 24 годин колір проби не змінюється, виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентному одній кінцевій гідропероксидній групі. По кількості активного кисню аналізовані пероксиди також відповідають передбачуваній структурі.

Відповідно до отриманих й літературних даних схема окиснювання озоном в оцтовому ангідриді виглядає так (схема 3.1):



Однак, у кожному разі переважає озоноліз ароматичного кільця.

### 3.2 Кінетика реакції окиснювання 2,4-динітротолуолу озоном.

Наведені вище дані по складу продуктів озонування 2,4-динітротолуолу у середовищі оцтового ангідриду розширюють уявлення про механізм досліджуваних реакцій і показують, що введення в кільце електроноакцепторних заступників хоча й підвищує селективність окиснення по метильній групі, але основним напрямком реакції, як й у випадку з толуолом (16%, [105]), продовжує залишатися озоноліз ароматичного кільця. Селективність окиснення по метильній групі не перевищує 20%.

З метою одержання більш повної інформації про механізм взаємодії 2,4-динітротолуолу з озоном були вивчені кінетичні особливості цієї реакції.

Дослідження кінетики витрати озону в реакціях з 2,4-динітротолуолом в середовищі оцтового ангідриду проводили в безградієнтному по газовій фазі реакторі типу “каталітична качка” при струшуванні його зі швидкістю не менш 7 хитань у секунду, що дозволяло працювати в кінетичній області. Кінетику реакцій вивчали, вимірюючи спектрофотометричним методом концентрацію озону в газовій фазі на виході з реактора.

Реакція озону з 2,4-динітротолуолом при температурах до 303К підкоряється бімолекулярному закону й має перший порядок по кожному з реагуючих речовин:

$$W_{O_3} = k_{\text{эф}} [O_3]_o [ArCH_3]_o \quad (3.1)$$

Визначені константи швидкості витрати озону в реакції із субстратом є ефективними. Значення  $k_{\text{эф}}$  при різних температурах наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.2 Константи швидкості реакції озону з 2,4-динітротолуолом в оцтовому ангідриді при різних температурах.

Температура, К	Початкова концентрація, моль/л		$K_{\text{эф}}$ , л/моль·с
	$[ArCH_3]_o \times 10^2$	$[O_3]_o \times 10^4$	
293	2,5	0,15	0,79
313	2,5	0,15	1,77
333	2,5	0,15	2,32

### 3.3 Каталіз реакції окиснення 2,4-динітротолуолу озоном

Далі нами показано, що в присутності манган(II) ацетату вдається значно підвищити селективність окиснювання по метильній групі (рис. 3.2). З рис.3.2

видно, що в цих умовах окиснення перебігає, в основному, за метильною групою з утворення 2,4-динітробензилового спирту (67,5%) та альдегіду (15,0%) у вигляді відповідних ацетатних похідних. Встановлено, що реакцію окиснення вдається зупинити на ранніх стадіях за рахунок швидкого ацилювання інтермедіатів стоп-реагентом (оцтовим ангідридом) в момент їх утворення.

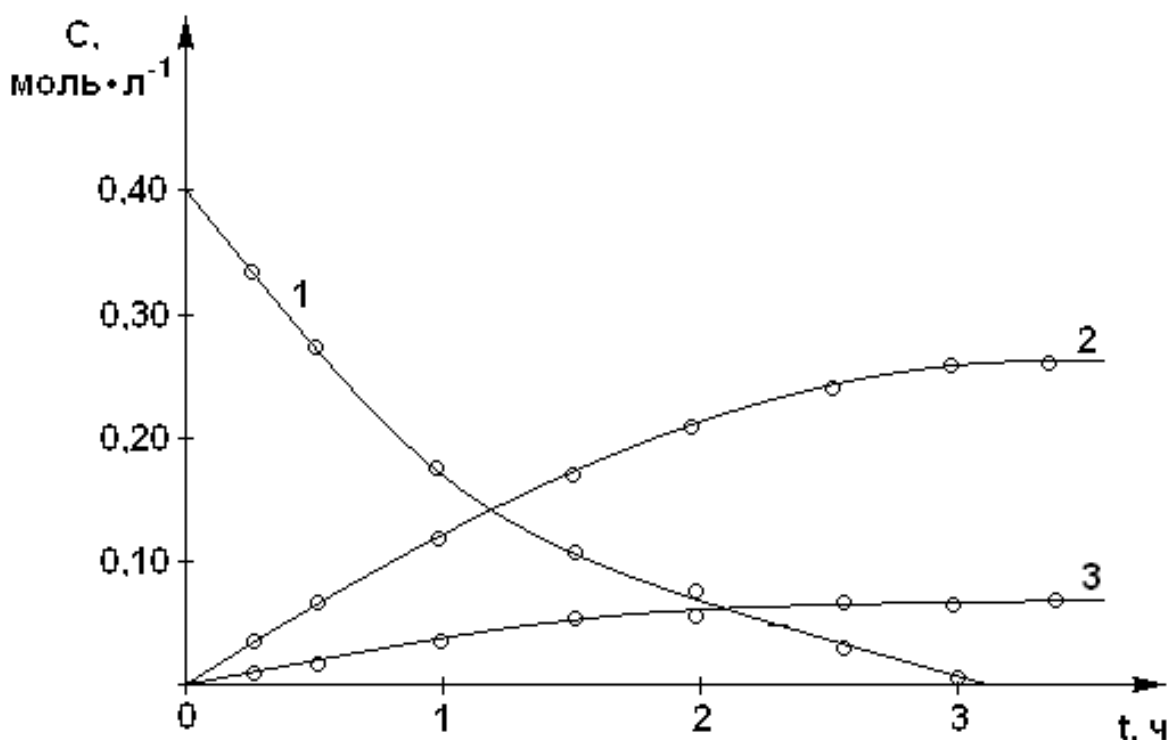
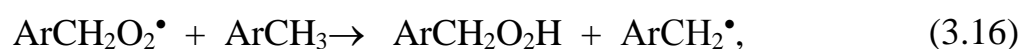
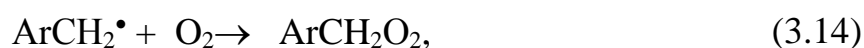
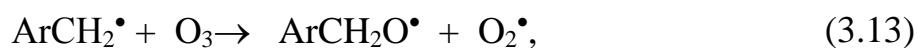
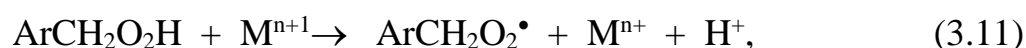
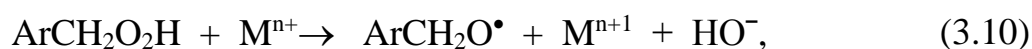
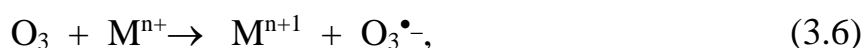
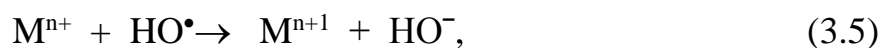


Рисунок 3.2 - Окиснювання 2,4-динітротолуолу в розчині оцтового ангідриду в присутності ацетату мангану (II):  $[Mn^{2+}] = 0,14$ ;  $[2,4\text{-динітротолуол}] = 0,4$ ;  $[H_2SO_4]_0 = 0,8$ ;  $[O_3] = 4,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**1** - 2,4-динітротолуол; **2** - 2,4-динітробензилацетат; **3** - 2,4-динітробензилідендіацетат .

Опираючись на літературні й отримані експериментальні дані запропонована наступна схема 3.2 каталізу:

Схема 3.2



В умовах каталізу МПВ істотну роль грає двустадійне окиснювання озonom: озон переважно реагує з відновленою формою металу, а окиснена форма металу відновлюється по реакціях (3.9) і (3.11) з утворенням активних часток. Далі окиснювання розвивається по ланцюговому іонно-радикальному механізмі, що включає чергування реакцій (3.12), (3.16), (3.10) і (3.17). У цьому випадку утворений в системі пероксидний радикал реагує



з 2,4-динітротолуолом і  $M^{n+}$ . Однак розрахунки показують, що визначальної в цьому циклі виступає реакція (3.12). Стадією, що лімітує, у циклі валентних перетворень каталізатора є реакція  $M^{n+1}$  з 2,4-динітротолуолом (р.3.9). Утворений по реакції (3.9)  $M^{n+}$  швидко окиснюється озоном по реакції (3.6).

Відомо, що реакція метилбензолів з окисненою формою металу є лімітуючою й визначає селективність процесу окиснювання по метильній групі, тому подальші дослідження ми направили на вивчення цієї реакції.

Таблиця 3.3 Вплив різних факторів на константу швидкості реакції в оцтовому ангідриді  $[Mn^{2+}] = 0,2$ ;  $[2,4\text{-ДНТ}] = 0,05$ ;  $[H_2SO_4]_0 = 0,8$ ;  $[O_3] = 4,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

№ п/п	Реакція, моль/л		Температура, К	К, моль*л <sup>-1</sup> *с <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , кДж/моль
1	Вплив температури		293	0,0044	100
			303	0,0291	
			313	0,1263	
2	Вплив $[H_2SO_4]_0$	0,4	303	0,0110	—
		0,6		0,0190	
		0,8		0,0291	
3	Вплив $[2,4\text{-ДНТ}]$	0,025	303	0,0291	—
		0,05			
		0,10			
4	Вплив $[Mn^{3+}]$	0,05	303	0,0291	—
		0,10			
		0,20			

Був вивчений вплив температури, як виявилось, швидкість реакції росте зі збільшенням температури, а енергія активації досягає 100 кДж/моль, були розраховані константи швидкості реакції які представлені в табл. 3.3.

Швидкість реакції збільшується з ростом температури, а енергія активації дорівнює 100 кДж/моль (рис. 3.3):

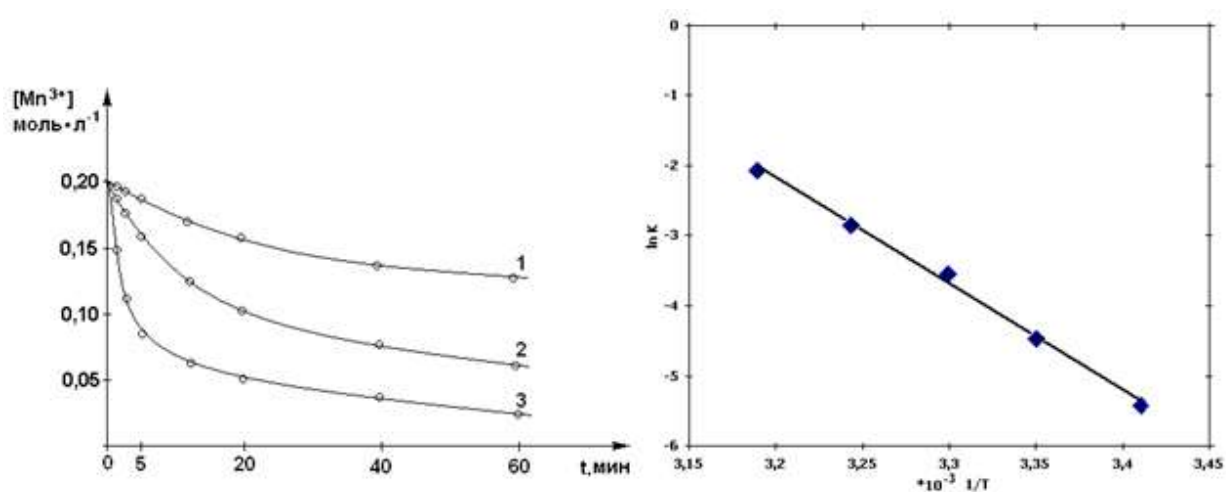


Рисунок 3.3 – Вплив температури на кінетику окиснювання 2,4-динітро-толуолу озonom у розчині оцтового ангідриду:  $[Mn^{2+}] = 0,2$ ;  $[2,4\text{-ДНТ}] = 0,05$ ;  $[H_2SO_4]_0 = 0,8$  моль/л ( $[O_3] = 4,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л у газоповітряної суміші). **1** - 293К; **2** – 303К; **3** – 313К.

Як видно з рисунку 3.4 швидкість реакції збільшується з ростом концентрації сірчаної кислоти, реакція має перший порядок за цим реагентом.

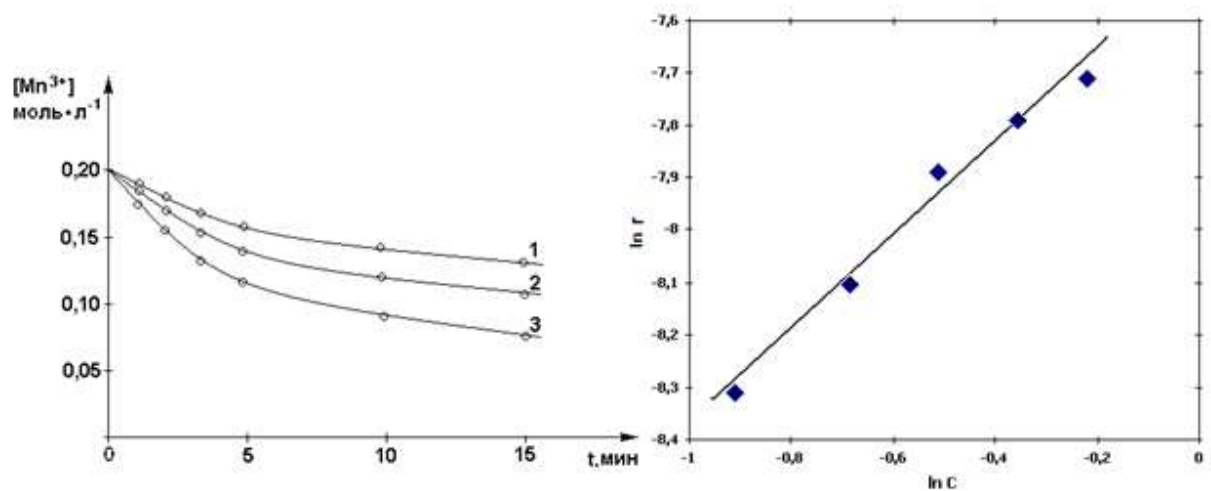


Рисунок 3.4 – Вплив концентрації сірчаної кислоти на кінетику окиснювання 2,4-динітротолуолу озonom у розчині оцтового ангідриду при 303К:

$[Mn^{2+}] = 0,2$ ;  $[2,4-ДНТ]=0,05$ ;  $[O_3]=4,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. **1** - 0,4; **2** – 0,6; **3** – 0,8 моль/л.

Вивчено вплив концентрації 2,4-динітротолуолу, реакція має перший порядок за субстратом рисунок 3.5.

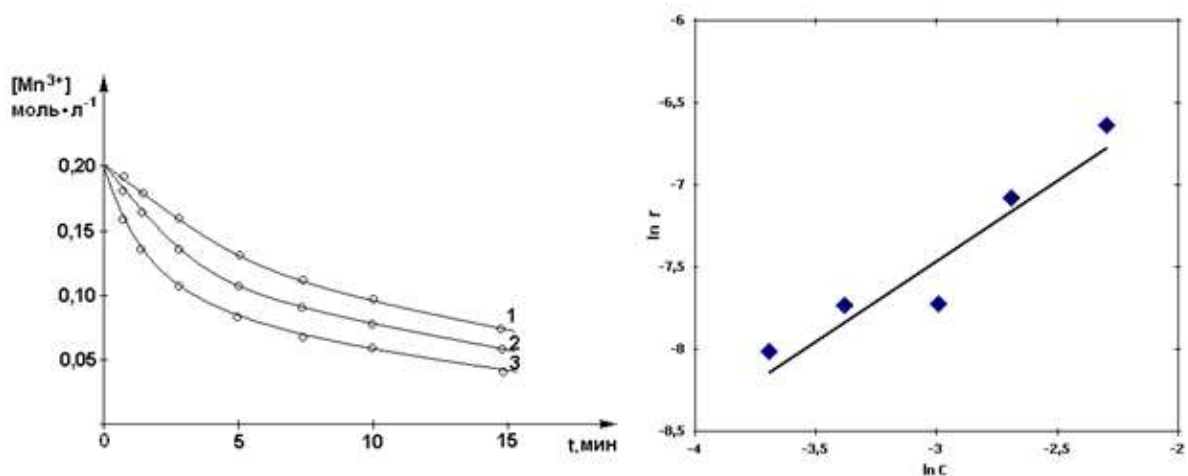


Рисунок 3.5 – Вплив концентрації 2,4-динітротолуолу на кінетику окислювання в розчині оцтового ангідриду при 303К:  $[Mn^{2+}]=0,2$ ;  $[H_2SO_4]_0 = 0,8$ ;  $[O_3]=4,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. **1** - 0,025; **2** – 0,05; **3** – 0,10 моль/л.

Вивчено вплив концентрації мангану ацетату (II), реакція має перший порядок за каталізатором рисунок 3.6

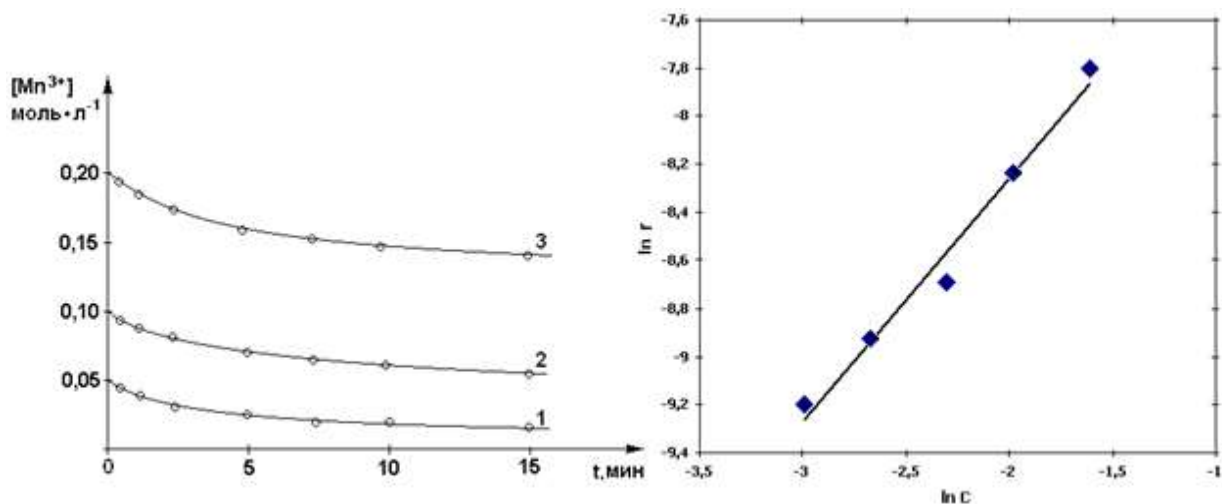


Рисунок 3.6 – Вплив концентрації марганцю ацетату (II) на кінетику окиснювання 2,4-динітротолуолу озonom у розчині оцтового ангідриду при 303К:

[2,4-динітротолуол]=0,05; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> =0,8; [O<sub>3</sub>]=4,1\*10<sup>-4</sup> моль/л.

1 - 0,05 ; 2 – 0,10; 3 – 0,20 моль/л.

Встановлено, що каталітичне окиснювання 2,4-динітротолуолу озonom являє собою складний іонно-радикальний неланцюговий процес, а роль озону пов'язана з генерацією активної форми каталізатора, що потім й ініціює процес селективного окиснювання 2,4-динітротолуолу по метильній групі.

## РОЗДІЛ 4

### ОХОРОНА ПРАЦІ

До галузей промисловості, які становлять підвищену потенційну небезпеку професійних отруень і захворювань працюючих відноситься хімічне виробництво. Причиною є те, що в процесі праці багато працюючих стикаються з хімічними речовинами, що мають ті чи інші токсичні властивості.

У промисловості з якими працює високомолекулярних сполук характерні специфічні небезпеки, які значною мірою залежать від використовуваних в процесі виробництва речовин. Найважливішими небезпеками, які можливі у хімічній лабораторії є пожежо- і вибухонебезпечність та шкідливий вплив на здоров'я різної сировини, зокрема пластмас у гранульованому і порошкоподібному вигляді і синтетичних смол. Більшість процесів отримання полімерів і синтетичних смол пожежо-та вибухонебезпечні, що зумовлено природою застосовуваних вихідних матеріалів.

#### 4.1 Безпечна експлуатація виробництва

4.1.1 Пожежовибухонебезпечні та токсичні властивості сировини, полуфабрикатів, готового продукту і відходів виробництва

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

Таблиця 4.1 - Токсичні властивості сировини, полуфабрикатів, готового продукту і відходів виробництва

Найменування речовини	Характер дії на організм людини	Клас небезпечності	ГД К р.з., мг/м <sup>3</sup>
2,4-динітро-толуол	Може проникати через шкіру поглинання в організмі людини і призводить до змін в ге-моглобіні, який може привести до порушення роботи печінки і нирок.	I	1,5
оцтовий ангідрид	Опіки шкіри, порушення функцій ЦНС.	I	5,0
сірчана кислота	Подразнення й опік слизових верхніх дихальних шляхів, враження легенів. При потраплянні на шкіру викликає важкі опіки.	Ш	1,0
озон	Подразнення органів дихання, слизових оболонок, біль, зниження кров'яного тиску, розширення капілярів.	I	0,1 0

Таблиця 4.2 - Пожежовибухонебезпечні властивості сировини, полуфабрикатів, готового продукту і відходів виробництва

Найменування речовини	Група горючості	Температура, °С			Межі поширення полум'я, °С	
		спалаху	займання	само займання	нижня	верхня
Озон *	–	–	–	–	–	–
Найменування речовин	Група горючості	Температура, °С			Межі поширення полум'я, °С	
		спалаху	займання	само займання	нижня	верхня
Сірчана кислота	Негорюча пожежонебезпечна рідина	–	–	–	–	–
Оцтовий ангідрид	ЛЗР	38	61	465	35	76

\*Має великий окислювально-відновний потенціал, підтримує горіння.

#### 4.1.2 Перелік небезпек на виробництві

До небезпечних виробничих чинників в хімічній лабораторії відносяться:

- пожежа – можлива при використанні несправного електроустаткування та недотриманні техніки безпеки при роботі з легкозаймистими речовинами;
- отруєння – можливе при недотриманні техніки безпеки при роботі з токсичними речовинами;
- механічні травми – можливі при недотриманні техніки безпеки при використанні неорганічних кислот та при необережному використанні скляного посуду.

Заходи, що запобігають виникненню аварій та забезпечують безпеку персоналу наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3- Заходи запобігання аварій

Небезпека	Попереджувальні заходи
Пожежа	<ul style="list-style-type: none"><li>– перевірити наявність заземлення мілівольтметра;</li><li>– запобігти виникненню статичної електрики;</li><li>– перевірити чи нема оголених від ізоляції і обірваних дротів;</li><li>– перевірити порядок спільного зберігання речовин</li></ul>
Отруєння	<ul style="list-style-type: none"><li>– наявність витяжних шаф;</li><li>– наявність засобів захисту органів дихання</li></ul>
Механічні травми	<ul style="list-style-type: none"><li>– роботи проводити у захисних окулярах (або у масці) та в рукавицях;</li></ul>



#### 4.1.3 Перелік систем блокування та захисту

Перелік систем блокування та захисту наведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 - Перелік систем блокування та захисту

Найменування обладнання та стадії процесу	Контрольований параметр	Припустима межа параметру	Передбачений захист
Колонка пористою перегородкою Озонування пропусканням газу через пористу перегородку	Витрата газу	30 л/год	Ротаметр поплавковий
	Тиск по манометру	0,4-0,5МПа	Запобіжний клапан на компресорі
	Температура	(встановлюється)	Термо-реле з термометром регульованої шкали
Колба Бунзена й воронка Бюхнера Фільтрація	Тиск(вакуум)	- 0,25 МПа	Система автоматичного відключення

#### 4.2 Засоби захисту від впливу шкідливих виробничих факторів

##### 4.2.1 Засоби індивідуального захисту

Засобами індивідуального захисту є

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

#### 4.2.2 Засоби колективного захисту

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

#### 4.3 Характеристика показників мікроклімату

Характеристика показників мікроклімату наведена в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 - Допустимі параметри мікроклімату виробничих приміщень

Найм е- нування примі-	Катего рія робіт по ДСН 3.3.6.0	Холодний період			Теплий період		
		Тем пе- ратура,	Віднос на вологість,	Шви д-кість повітря,	Тем пе- ратура,	Відн ос-на во- логість,	Шви д-кість повітря,

щення	42-99	°С	%	м/с	°С	%	м/с
Лабо- раторія	Легка 1б	15- 24	75	не більше 0,3	17- 27	65 при 26°С	0,4- 0,2

#### 4.4 Норми освітлення виробничих приміщень

Норми освітлення виробничих приміщень наведені в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 - Норми освітлення виробничих приміщень

Найменування приміщення	Площа освітлення м <sup>2</sup>	Розряд та підрозряд зорових робіт	КПО природного освітлення	Освітленість, лк	Джерело світла, світильники
Лабораторія	40	Ша	2	500	ЛДС – 100

#### 4.5 Вентиляція виробничих приміщень

Вентиляція – сукупність заходів та засобів призначених для забезпечення на постійних робочих місцях метеорологічних умов та чистоти повітряного середовища, що відповідають гігієнічним та технічним вимогам. Основне

завдання вентиляції – вилучити із приміщення забруднене або нагріте повітря та подати свіже.

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

В лабораторії природна вентиляція – неорганізована, тому що невідомі об'єми повітря, що надходять та вилучаються з приміщення, а сам повітрообмін залежить від випадкових чинників (напрямку та сили вітру, температури зовнішнього та внутрішнього повітря). Неорганізована природна вентиляція включає інфільтрацію – просочування повітря через нещільності у вікнах, дверях, перекриттях, та провітрювання, що здійснюється при відкриванні вікон та кватирок.

В лабораторії передбачена загальнообмінна штучна (механічна) вентиляція, що дає можливість очищувати повітря перед його викидом в атмосферу, вловлювати шкідливі речовини безпосередньо біля місць їх утворення, обробляти припливне повітря, більш цілеспрямовано подавати повітря в робочу зону, створювати необхідний мікроклімат та чистоту повітряного середовища у всьому об'ємі робочої зони приміщення. Також передбачена припливно-витяжна вентиляція.

Схема організації повітрообміну припливно-витяжної вентиляції – зверху вверху.

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

Аварійна вентиляція в лабораторії не передбачена.

У приміщенні для переміщення чистого та мало запиленого повітря з температурою до 80°C застосовують вентиляційне обладнання звичайного використання. Кратність повітрообміну в хімічній лабораторії повинна бути не менше 5.

#### 4.6 Заходи щодо захисту від шуму та вібрацій

Вимоги до рівня шуму та вібрації наведені в таблицях 4.7 та 4.8.

Таблиця 4.7 - Допустимі рівні шуму

Найменування приміщення	Рівні звукового тиску (дБ) в октавних смугах з середньгеометричними частотами, Гц									Рівень шуму, еквівалентний рівень шуму, дБ	
	3	3	25	50	100	200	500	1000	2000		4000
Лабораторія	93	90	70	63	58	55	52	50	48	46	60

Таблиця 4.8 - Допустимі рівні вібрації на робочих місцях

Найменування приміщення	Допустимі рівні вібрації, Дб в середньгеометричних частотах, Гц					
	2	4	8	16	31,5	63

Лабораторія	91	82	76	75	75	75
-------------	----	----	----	----	----	----

#### 4.7 Заходи пожежної безпеки та електробезпеки

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

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

Горючі легкозаймисті речовини, низькокиплячі рідини зберігаються в товстостінних залізних посудинах, викладених всередині азбестом, або в щільно зачиненому ящику.

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. Кожний пожежний кран споряджається прогумованим рукавом та пожежним стволом. Довжина рукава 10 або 20 м. Продуктивність кожного крана на менше 2,5 л/с. Витрати води на зовнішнє пожежогасіння 20 л/с.

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

Передбачена пожежна сигналізація ручної дії. Ручні оповісники встановлюються поза межами приміщень на відстані 150 м, всередині приміщень на відстані 50 м один від одного.

Двері на шляхах евакуації повинні відчинятися в напрямку виходу з будівель(приміщень). При наявності людей у приміщенні двері евакуаційних виходів можуть замикатися на внутрішні запори, котрі легко відмикаються. Мінімальна ширина шляхів евакуації – не менше 1 м, дверей – 0,8 м.

Всі електроприлади в дослідній лабораторії мають заземлення. Крім того передбачене аварійне вимкнення всіх електроприладів від мережі змінного току.

4.7.1 Характеристика виробничих приміщень за вибухопожежною та пожежною небезпекою, за електронебезпечністю та група виробничих процесів за санітарною характеристикою

Характеристика виробничих приміщень за вибухопожежною та пожежною небезпечністю, за електронебезпечністю та група виробничих процесів за санітарною характеристикою наведені в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 - Класифікація виробничих приміщень та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпечністю, за електронебезпечністю та санітарною характеристикою

Найменування приміщення або установка	Категорія за вибухопожежною та пожежною	Класифікація приміщень згідно з ДНАОП	Група виробничих процесів за санітарною характеристикою згідно з СНиП 2.09.04-
---------------------------------------	---	---------------------------------------	--

НОВКИ	небезпекою згідно із ОНТП 24-86	0.00-1.32-01	87
Лабораторія	В	П – І	1 б

#### 4.8 Перелік обов'язкових інструкцій

- Інструкція по охороні праці при користуванні витяжними шафами.
- Інструкція по охороні праці при роботі в хімічній лабораторії.
- Інструкція по пожежній безпеці при роботі в хімічній лабораторії.

#### 4.9 Висновки до розділу

Під час досліджень було проведено аналіз умов праці у приміщенні лабораторії, а саме, шкідливий вплив:

- Заходи запобігання аварій
- Шуму;
- Ураження електричним струмом.
- Освітлення
- Засоби індивідуального та масового захисту
- Мікроклімат

Розрахована необхідна кількість природного та штучного освітлення. Розглянута пожежна безпека та план евакуації у разі виникнення пожежі в лабораторії.

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



## РОЗДІЛ 5

### ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Хімічна промисловість займає важливе значення, бо безпосередньо застосовується людиною у повсякденному житті і не тільки, а отже і призводить до забруднення навколишнього середовища. Виробнича діяльність людини призвела до забруднення довкілля, атмосфери, вод, ґрунтів тощо.

Озон активно використовується не лише з медичною метою. Активно застосовують цей газ, також відомий як активний кисень, і для підготовки питної води. Спочатку сфера застосування обмежувалася знезараженням, сьогодні вона розширилася до видалення запаху, домішок і забарвлення води. Знезараження - це видалення спор, мікробів, вірусів і бактерій. Процес очищення води здатен затримати близько 98% бактерій. Однак у відсотки, що залишилися можуть входити і хвороботворні мікроби, і навіть віруси. Для їх знищення потрібна більш глибока обробка води. Знезараження вкрай важливе, якщо очищенню піддаються підземні води. Коли йдеться про підземні води, слід орієнтуватися на мікробіологічні властивості джерела.

#### **5.1. Загальна характеристика озону**

Озон - це газ синюватого кольору, запах якого відчував кожен із нас. Особливо чітко цей запах проявляється після грози з частими блискавками чи при перебуванні біля пристроїв (машин). У промисловій цілі озон виробляється особливими генераторами, які застосовуються на коронному розряді або на основі ультрафіолетових ламп, які викликають фотодисоціацію кисню і утворення озону.

Озон являється дуже сильним окисником, який використовується для очистки води від різних органічних і неорганічних домішок. А також він використовується з ціллю дезинфекції.

Пристрій, яким отримують озон називається озонатор. Він застосовується в таких областях:

- для знезараження води при значному забрудненні джерела, в першу чергу при наявності у воді патогених мікроорганізмів (які є стійкіші до дії реагентів, які містять хлор);
- для поліпшення показників якості питної води, усунення запахів і присмаків цвілі, ґрунту тощо.
- для очищення підземних вод .

Навіть зовсім невеликі концентрації токсичного озону можуть бути шкідливими для здоров'я людини. Перші признаки впливу високих концентрацій цього газу включають: сухість у роті, роздратування очей, кашель, утруднене дихання, одишка, хрипи, біль в грудях тощо. Люди, які страждають астмою, бронхітом, серцевими захворюваннями особливо уразливі у відношенні дії цієї речовини.

## **5.2.Екологічний вплив процесу озонування**

На сьогоднішній день промисловість досягла дуже великих і небачених висот. Стрімкими також є розвиток медицини, науки, техніки та багато інших видів промисловості. Відповідно цей стрімкий розвиток призвів до такого ж стрімкого забруднення навколишнього середовища. Через діяльність людей гідросфера змінюється як кількісно, так і якісно. Кількісно- це зменшення відносно великої кількості води, придатної для використання; якісно-це забруднення. У природі немає таких мікробів, які з часом можуть стати

стійкими до озону, а озон, який залишається після очищення, має властивість швидко перетворюватись на кисень ( $O_2$ ), відповідно даний спосіб очистки є дуже актуальним, особливо якщо враховувати сучасні проблеми екології.

Розрізняють такі типи забруднень: фізичне, біологічне, хімічне та теплове. Фізичне забруднення води відбувається внаслідок домішок, таких як: мул, глина, пісок, суспензій з підприємств гірничорудної промисловості тощо. Тверді частинки значно знижують прозорість води, погіршуються смакові якості води, а також роблять воду непридатною до споживання. Хімічне забруднення відбуваються внаслідок надходження у водойми різних шкідливих домішок органічного та неорганічного складу. Шкідлива дія токсичних речовин, які потрапляють у водойми, посилюється за рахунок акумулятивного ефекту, тобто збільшення шкідливих речовин у кожній наступній ланці трофічного ланцюга. У фітопланктоні концентрація шкідливої речовини часто виявляється в десятки разів вищою, ніж у воді, у зоопланктоні (личинки, дрібні рачки та інші) - в багато разів вища, ніж у фітопланктоні, в рибі, яка харчується зоопланктоном, - ще в десятки разів вищою. Особливої шкоди водоймам завдають нафта і нафтопродукти, що утворюють на поверхні води так звану плівку, яка перешкоджає газообміні між водою і атмосферою та знижує вмісту води кисню. У результаті розливу 1 т нафти, плівкою вкривається 12 км<sup>2</sup> води. Мазут, а точніше його згустки осідають на дно, чим вбивають мікроорганізми, що беруть участь у процесі самоочищення води. Внаслідок гниття осадів, які забруднені органічними речовинами, виділяється сірководень, який в свою чергу отрує всю воду в річці чи озері. [1, 2]

До основних забруднювачів води відносяться хімічні, нафтопереробні й целюлозно-паперові комбінати, тваринницькі комплекси, гірничорудна промисловість. Також особливе місце серед забруднювачів води посідають синтетичні миючі засоби. Такі речовини надзвичайно стійкі і можуть зберігатися у воді роками.

Біологічне забруднення води полягає у надходженні до неї зі стічних вод різних мікроорганізмів, грибів, яєць гельмінтів та інших, які спричиняють появу і розвиток різних страшних захворювань у людей, тварин і рослин. Комунально-побутові стоки вважаються найбільшими біологічними забруднювачами, а також стоки цукрових заводів, м'ясокомбінатів, підприємств з обробки шкір, деревообробних комбінатів та інші.

Теплове забруднення води відбувається внаслідок спускання у водойми підігрітих вод від ТЕС, АЕС та інших енергетичних об'єктів. Підігріта вода змінює термічний та біологічний режими водойм та спричиняє поганий вплив на мешканців водойм. Як показали дослідження гідробіологів, вода, нагріта до температури 26–30°C, пригнічує життєдіяльність її мешканців. Якщо температура води становить приблизно 36°C, то риба гине. АЕС скидають у водойми найбільшу кількість теплої води. [3]

Отже, після більш детального розгляду видів забруднення води ми можемо оцінити масштаби їхнього руйнівного впливу, та можемо визначити, як можна використати озон для поліпшення досить невтішної ситуації.

### **5.3. Озонування стічних вод**

Озонування вважається багатofункціональним та універсальним методом очищення стоків і підготовки води. Окислення забруднюючих речовин можливо тільки розчиненим озоном. Тому ефективність деструкції інгредієнтів буде залежати від умов змішування озону з рідиною та характером останньої.

При нормальному атмосферному тиску розчинність озону у воді при температурі, близько до 0°C, становить 1,05 г/л (тобто в 1 л води розчиняється близько 0,49 л озону), а при температурі 20°C становить 0,62 г/л (тобто в 1 л води розчиняється близько 0,29 л озону). Велике значення для розчинення і

прив'язаного з ним показника ефективності використання озону має спосіб подачі та змішування газу з рідиною. З метою збільшення тривалості контакту між озоном і забруднюючими речовинами крім ежекторів використовується реактор озонування, де й відбуваються процеси розчинення - розкладання залишкового озону. [4]

Насичення озоном попередньо очищеної і підготовленої продуктової води безпосередньо перед входом в розливну машину (фінішне озонування) на відносно короткий час надає воді дезінфікуючі властивості. В результаті озон не тільки знищує бактерії у воді, але і стерилізує внутрішню поверхню тари, кришки і повітряний зазор між кришкою і тарою, а також трубопроводи

лінії розливу. Після закупорювання проходить кілька годин, протягом яких озон повністю перетворюється в кисень. Після цього продукт готовий до реалізації і залишається стерильним до початку його споживання. Крім того, все обладнання, яке контактує з озонованою водою, — трубопроводи, ємності, розливна машина — піддається дезінфекції безперервно протягом усього циклу розливу і з точки зору мікробіології знаходиться в ідеально чистому стані. Таким чином, застосування озону на заключній стадії процесу, а саме при розфасовці вже підготовленої (очищеної і попередньо знезараженої) води дозволяє вирішити наступні завдання:

— придушення вторинного мікробіологічного забруднення води в результаті попадання в продуктову воду частинок з повітря робочої зони, зі стінок тари і устаткування, що стикаються з продуктовою водою;

— додаткова дезінфекція тари, підготовленої до розливу, обполіскуванням озонованою водою.

Очищення води з використанням озону може з успіхом застосовуватися не тільки для бутильованої води, а й для лимонадів, напоїв таких як пепсі-кола і у виробництві пива та лікєро-горілочаної продукції. Серед відомих властивостей газу є те, що він найсильніший окисник (окисляє як неорганічні, так і

органічні речовини, що знаходяться у воді). Озон — це єдиний дезінфектант, який не надає воді додаткових присмаків і запахів, бо після реакції окислення швидко розкладається. У процесі такого розкладання озон збагачує воду киснем, що покращує її смакові якості. При окисненні озоном органічних сполук не утворюється будь-яких небезпечних для здоров'я вторинних продуктів. Також озон не змінює рівень рН води і не видаляє з неї необхідні організму іони, як Ca, Mg, K, Na тощо. Застосування озону дозволяє значно знизити або зовсім виключити збитки, пов'язані з псуванням продукту (поява осаду, запаху і присмаку) і продовжити термін його зберігання (реалізації). У виробництві і розливі напоїв озонована вода використовується також для промивання та стерилізації розливних ліній і накопичувальних танків, ополіскування пляшок безпосередньо перед наповненням. [4]

Існують також недоліки озонування води:

1. висока вартість озонаторів
2. озон дуже погано руйнує фенольні сполуки.

Існують два методи змішування озону з водою: барботування та ежектування.

Барботування — це спосіб пропускання газу через шар рідини за допомогою трубок, які підведені до дна резервуара. Дана технологія зустрічається досить часто в побуті та промисловості і кожен з вас міг бачити, як насичують киснем воду, наприклад, в акваріумах, коли на дні акваріума прокладені перфоровані трубки і з яких йдуть бульбашки повітря, які подаються компресором.

Ежектування — цей метод дозволяє проводити озонування води в потоці і вбудовувати озонатор в технологічну лінію з застосуванням високого тиску. Змішування відбувається за допомогою спеціального пристрою, який називається ежектор, так званий гідроструйний насос. Змішування методом

ежектування може застосовуватися як з контактною ємністю (для найкращого розчинення, змішування і збільшення часу обробки води — застосовується на лініях водоочищення), — так і без контактної ємності, вихід води відразу з ежектора, застосовується для озонування води в потоці.

#### **5.4. Висновок до розділу**

Отже, озон - це дуже сильний окисник, який використовується для очистки води від різних органічних і неорганічних домішок та використовується з ціллю дезинфекції.

Беручи до уваги те, що у даному процесі застосовується безбаластний окислювач, треба зазначити, що відходів у синтезі майже не утворюється. В даній роботі використовувалися дуже малі кількості реагентів. Все, що отримували в результаті реакції, складало буквально декілька грамів і зливалося у спеціальну ємність для зливу органіки (банка з надписом „ЗЛИВ ОРГАНІКИ”).

При заповненні тара „ЗЛИВ ОРГАНІКИ” вивозиться на міське звалище й занурюється у ґрунт на глибину 0,5 м від поверхні землі. Якщо у процесі брали участь каталітичні кількості неорганічних добавок, їх залишки разом із невеликою кількістю води зливалися у окрему ємність, або ж, при незначній кількості цих відходів, безпосередньо у каналізацію. Залишковий озон, який утворюється у місцях нещільного контакту складових конструкції установки, поглинається спеціальною ловушкою, заповненою розчином йодистого калію.

## ВИСНОВКИ

Таким чином показано, що у розчині стоп-реагенту в присутності каталітичних добавок сірчаної кислоти й ацетату мангану (II) вдається запобігти озонолізу ароматичного кільця й одержати як цільовий продукт 2,4-динітробензиловий спирт у вигляді відповідного ацетатного похідного. Встановлено, що зі збільшенням концентрації сірчаної кислоти росте швидкість каталітичного окиснення.



## СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ

### ДЖЕРЕЛ

1. Беннет Дж., Белл Е., «Синтезы органических препаратов» ИЛ, М., 1949, сб. 2, стр.224.
7. Legeron J. P. Perspectives internationals de ozone. // Iuform chim. – 1981. - № 210. – P. 143-151.
8. Раковский С., Шопов Д. Озон. Промышленное применение. // Хим. и инд. – 1985. – Т. 57. - № 5.- с. 220-223.
9. Horvath M., Bilitzky L., Huttner J. Ozone. // Budapest Akad. Kiado. – 1985. – P. 350.
10. Soteland N. potential use of ozone in the palp and paper industry. // masser Berlin. – 1981. – P. 283 – 292.
- 11 Разумовский С.Д., Зайков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. — М.:Наука, 1974.- 322с.
12. Ozone chemistry and technology. // Adv. Chem. Ser.- V.21.- Washington1979.
- 13.Bailey P. S. The reactions of ozone with organic compounds. // Chem. Revs. – 1958. – v.58 - № 3. – p. 925-1010
14. Амер. пат. 2824134. Separation of azelaic acid from mixtures contaning suberic and azelaic acid. // Imperial Chem. Ind. – заявл. 18.02.58.
15. Миудзи Кэньити, Хирано Ге. Применение озона. // J. Inst. Safety High Pressure Gas. Eng. // 1973. – V. 10. - № 6. – P. 380-393.
16. Богданова Н.А., Колесов М.Л. Об эффективности производства азелаиновой кислоты методом озонлиза. // Сб. "Повышение эффективности нефтехимической промышленности ". – Л.1977. – С. 36-39.
17. Бусев А. И., Ефимов И.П. Словарь химических терминов. – М.:Просвещение, 1971. – 208 с.
18. Monroc Adam G. A fresh look at ozone. // New Scientist. – 1964. – V. 22. - № 3. – P. 215-216.

19. Япон. пат. 57180463, МКИ С 07 с. Окисление озоном в отсутствие растворителя. // Imperial Chem. Ind. – заявл. 13.10.82; опубли. 21.04.84
20. Большая советская энциклопедия // Гл. ред. А.М.Прохоров. Изд 3-е. М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 18. – 632с.
21. Краткая химическая энциклопедия // под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
22. E. v. Gorup - Besanez. Über die einwirkung der ozons auf organishe verbindungen. // Annalon dez chemic and pharmacic. - 1860 – Bd. 110 – S. 86
23. E. v. Gorup - Besanez. Torgesetzte untersuchungen uber olie die einwirkuna der ozons auf organishe. stoff // Annalon dez chemic and pharmacic. - 1863 – Bd. 125 – S. 207
24. Albert R. Leeds // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1881. – P. 975
25. Hauzeau, Renard A. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1873.- № 88 – P. 267
26. Renard A. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1895. – P. 540
27. Renard A. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1895. – P. 1054
28. Wagner A. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1895. – P. 1054
29. Harries C. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1903.- № 508 – P. 2996
30. Harries C. Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen // Chemisches Zentralblatt. - 1906. - B.1. - S.542 - 548.
31. Harries C. Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen // Chemisches Zentralblatt. - 1908. - B.1. - S.449 - 450.
32. Bocke J. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1873.- № 142 – P. 486
33. Harries C., Weisso V. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1904.- № 527 – P. 3431
34. Harries C. Action of ozone on organic compounds. //Univ. Kiel Ann. – 1912. – V. 390. – P. 235-268
35. Wibaut J.P., Haayman P.W. Ozonization of o-xylene and the structure of the benzene ring // Nature (London) - 1939. - V.144. - P.290.
36. Haayman P.W., Wibaut J.P. Quantitative investigation of the ozonization of o-xylene and 1,2,4-trimethylbenzene. A chemical proof of the equivalence of the

six C'-C bonds in the benzene ring // *Rec. Trav. Chim.* - 1941. - V.60. - P.842 - 867.

37. Wibaut J.P. Ozonization and ozonolyses of aromatic and heterocyclic compounds in the determination of the structure of molecules // *J.Chim.Phys.* - 1956. -V.53.-P.143-153.

38. Wibaut J.P., Naayman P.W. Ozonization of o-xylene and 1,2,4-trimethylbenzene. // *Science (Washington)*. - 1941. - V. 94. - P.49.

39. Вибавт Д. Р. Применение озонирования и озонлиза ароматических и гетероциклических соединений для определения реакционной способности циклических систем. // *Chem. Belge.* – 1955. – V. 20. - № 1. – P. 3-18

40. Rupe H., Hirschmann. The action of ozone on benzoic acid and phenyl aliphatic acid. // *Helf. Chim. Acta.* – 1931. – V. 14. – P. 49-56

41. Levine A. A., Cole A.G. Ozonides of o-xylene and the structure of the benzene ring. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1932. – V. 54. – P.338 – 341

42. А.С. 395352 СССР. Способ получения оксипроизводных бензола или алкилбензола.// В.А. Якоби, Г.А. Галстян, Б.А. Пономарев и др.— № 395352; Заявл. 24.03.73;Опубл.05.07.73, Бюл. №35.- С. 65.

43. Якоби В.А., Галстян Г.А., Ристер И.А. Газофазное окисление толуола озоном.// *Нефтехимия.*- 1974- Т.14.-№3.- С.399—403.

44. Комиссаров В.Д, Комиссарова И.Н. образование фенола при озонлизе бензола. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1973. - № 3. – С. 677-679

45. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds // *Academic Press. N-Y, L.* - 1982. - V.2. - P.497.

46. Bailey P. S., Ward J. W., Carter T. P. Studies concerning complexes of ozone with carbon systems. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – V. 96.- № 19 – P.6136 – 6140.

47. Bailey P. S., Ward J. W., Hornish R. E. Complexes of ozone with carbon  $\pi$  - systems. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – V. 93.- № 4 – P.3552 – 3554

48. Шерешовец Л. Г., Комиссаров В. Д., Галимова Л. Г. Исследование комплексообразования озона с ароматическими соединениями. // Всес. сем. по хим. озона, Тбилиси, 1981. – 1981. - 21
49. Шерешовец Л. Г., Комиссаров В. Д., Галимова Л. Г. Исследование комплексообразования озона с ароматическими соединениями. // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1981. - № 11 – С. 2488-2492
50. Avzyanova E.V., Kabolnolnova N. N., Shereshovets V.V. Conversion kinetics of ozone complexes with arens. // React. Kinet. and Catal. Lett.- 1995. – V. 56. – № 3 . – P. 213-218
51. Алексеева Т. А., Ильин В. А., Захарова Т. Ф. К вопросу о механизме взаимодействия озона с двойной связью. // Всес. сем. по хим. озона, Тбилиси, 1981. – 1981. – 28
52. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Кинетика и механизм реакции озона с ароматическими углеводородами // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1971. - N 12. - С. 2657 - 2664.
53. Nakagawa T. W., Andrews L. L., Keefer R. M. the kinetics of ozonization of polyalkylbenzene // J. Am. Chem. Soc. - 1960. – V. 82. – P. 269 - 276.
54. Bernatik E., Harlson E., Ledaal T. Acidolitic ozonolyses of benzene and some homologs. // Chem. Scand. – 1967. – V. 21. - № 5. – P. 1229 – 1233.
55. Criegee R. Nenes aus der Chemie der Oxonide. // Chimia.- 1968 - 22 - № 10.- S. 392.
56. Criegee R. Ozone. // Chem. Zeitung.- 1975. - B. 99. - № 3.- S. 138—141.
57. Criegee R. The rearrangement of decahydronaphthalene peroxide esters resulting from cationic oxygen. Ann. - 1948. - V. 560. - S. 127 - 135.
58. Klutsch C., Fliszar S. Quantitative investigation of the ozonolysis reaction . relative reaction rates for the ozone attack on phenylethylenes. // Can. J. Chem. – 1972. – V. 50. - № 17. – P. 2841-2844
59. Шерешовец Л. Г., Комиссаров В. Д., Галимова Л. Г. Исследование комплексообразования озона с кумолом. // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1980. - № 11 – С. 2632-2634

60. Tsuneo S., Etsuo N., Yoshio K. ozonization of organic compounds . V. Aromatic compounds. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1981. – V. 54. - № 1. – P. 253-257
61. Wibaut I.P., Sixma F.L. Kinetical experiments on ozonization Reactions. III. The Ozonization Velocities of Some Benzene Derivatives.// Rec. trav. Chim.- 1952- V.71.- P. 761.
62. Мацуки Ясуо, Ито Ити. Озонирование этилбензола и изопропилбензола в жидкой фазе. // Bull. Chem. Res. Inst. – 1961. – V. 10. - № 1-2. – P. 153-160
63. Pryor W., Gleicher G., Church D. Relative reactivities of alkylbenzenes and related compounds toward ozone. The mechanism of ozonation at benzylic positions. // J. Org. Chem. – 1984. – V. 49. - № 14. – P. 2574-2578
64. Pryor W., Noryo O., Church D. Formation of a charge-transfer complex, its thermal and the mechanism of the decomposition of the hydroperoxide.// J. Am. Chem. Soc. - 1982. – V.104. – P.5813.
65. Nangia P.S., Benson S.W. Thermochemistry and kinetics of ozonation reaction // J. Amer. Chem. Soc.- 1980.- V.102.- P. 3105—3115.
66. Шляпинтох В.Я., Кефели А.А., Гольденберг В.И., Разумовский С.Д. О механизме хемилюминесценции в реакциях жидкофазного окисления органических веществ.// Докл. АН СССР.- 1969.- Т.186.- №5.- С. 1132—1135.
67. Шерешовец Л. Г., Комиссаров В.Д., Денисов Е. Т. Кинетика и механизм окисления кумола озонированным кислородом. // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1979. - № 6 – С. 1212-1219
68. Константинова М. Л., Разумовский С. Д., Зайков Г. Е. Свободные радикалы в реакции 2,4,6-тритретбутилфенола с озоном. // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1981. - № 6 – С. 1369-1397
69. Якоби В. А., Ферсюк З. И., Пономарев Б. А. Кинетика и механизм окисления ароматических соединений озоном в водных растворах. // Химия и технология орг. красителей и промежут. прод. Тез. докл. 3-5 дек., 1985. – Л., 1985. – с. 22-23

70. Якоби В. А. О радикальном механизме озонлиза аренов и гетаренов. // Всес. сем. по хим. озона, Тбилиси, 1981. – 1981. - 5
71. Bersis D., Nikokovouras J. Carboxylation during the ozonisation of polyphenols. // Z. phys. chem. – 1968. – V. 62. - № 1-4. – P. 9-13
72. Iwaki Ryojiro, Kamiya Isao. Chemiluminescent reaction between polyphenols and ozon in acetic acid. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1969. – V. 42. - № 4. – P. 255-263
73. Шилов Н.А. О сопряженных реакциях окисления. – М.: Химия, 1905, 482 с.
74. F. Haber, R. Willstafter. . // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1931.- № 648 – P. 2844
75. Каштанов Л.И., Олещук О.Н. Изучение окисления фенола озоном в воде и серной кислоте различных концентраций в присутствии сернокислого марганца.// Ж. общ. химии.- 1937.- Т.7.-№9.- С. 1413—1416.
76. Плакидин В.Л., Якоби В.А., Карпухин П.П. Каталитическое окисление 2,2-добензонтронила озонкислородной смесью.// Кинетика и катализ.- 1962.- Т.3.- №1.- С. 292—296.
77. 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.
78. А.с. 479792 СССР Способ получения пурпурина. Якоби В.А., Ключко В.М., Трухалева Е.Г., Белецкая М.П. - N 1928907. - Заявл. 01.06.1975 - Оpubл. 05.08.1975. - Бюл. N 29.
79. А.с. 128547 СССР. Способ окисления 2,2'-добензантронила в 16,17-диоксивиолантрон. Плакидин В.Л., Якоби В.А. - N 6363341 - Заявл. 12.08.1959. - Оpubл. 15.05.1960. - Бюл. N 20.
80. Якоби В.А., Галстян Г.А., Пономарев Б.А., Ключко В.М. Исследование кинетики и механизма реакции каталитического окисления ароматических соединений озоном // Тез. докл. Всесоюзного симпозиума по бензоидным соединениям. - М. -Изд. Наука. - 1974. - С.76 - 77.

81. А.с. 449029 СССР. Способ получения конденсированных полициклических ароматических карбоксильных соединений. Симигов В.Г., Якоби В.А. и др. -N 1801611. - Заявл. 26.06.1972. - Оpubл. 05.11.1974. - Бюл. N 41.

82. Галстян Г. А. Каталитическое окисление п-нитротолуола в растворе ледяного уксусного ангидрида. // Всес. сем. по хим. озона, Тбилиси, 1981. – 1981. - 35

83. А.с. 740744 СССР Способ получения ароматических альдегидов. Галстян Г.А., Галстян Т.М. - N 2526147. - Заявл. 14.09.1977. - Оpubл. 15.06.1980. - Бюл. N 22.

84. Галстян Г.А., Мацегора Л.А., Ристер О.И. Исследование процесса окисления п-нитротолуола озоновоздушной смесью // Журн. прикл. химии. - 1982. - Т.55 - N 11. - С. 2547 - 2552.

85. Авт. св. 472930 СССР. Способ получения п-нитро- $\alpha$ -ацетиламиноацетофенона. / Якоби В. А., Галстян Г. А., Галстян Т. М., Шпак Л.П., Шпак Э. П. - заявл. 24.11.72; опубл. 19.02.76.

86. Галстян Т. М., Якоби В. А. Кинетика окисления ароматических спиртов озоно-воздушной смесью. // Всес. сем. по хим. озона, Тбилиси, 1981. – 1981. - 45

87. Галстян Т. М., Якоби В. А., Галстян Г. А. Кинетика взаимодействия озона со вторичными жирноароматическими спиртами. // Изв. Хим. Болг. А. Н. – 1986. – т. 19. - № 2 – с. 215-221

88. Галстян Т. М., Якоби В. А., Галстян Г. А. Избирительное окисление 1-(4-нитрофенил)-2-ацетиламиноэтанола озоном. // Тез. докл. Всес. конф «Селекц. Окисление углеводов и ресурсосбережение угл. сырья.», 17-20 сент. – Харьков. – 1991. -.С. 27-28

89. Раковский С. Р., Чернева Д. Р., Шопов Д. Н. Окисление кумола озоно-кислородной смесью в присутствии солей переходных металлов. // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1979. - № 9 – С. 1991-1995

90. Раковский С., Ненчев Д., Чернева Д., Шопов Д. О механизме реакции озона с кумолом в присутствии окисей молибдена и вольфрама, нанесенных на оксид кремния. // Изв. Хим. Болг. А. Н. – 1979. – т. 12. - № 2 – с. 254-258
91. Sotelo Sancho J. L., Encinar Martin J. M. Oxidacion de etilbenzeno en fase liquida de naftenato soclico. // Afinidad. – 1989. – V.46. - № 419. – С. 49-54
92. Галстян Т. М., Якоби В. А., Галстян Г. А., Тарасенко А. Б. Окисление мезитилена озono-кислородной смесью. // “Нефтехимия”. – 1975. – т. 5. - № 4. – с. 575-578
93. Галстян Т. М., Якоби В. А., Галстян Г. А., Дворцовой М. М. Жидкофазное каталитическое окисление п-нитротолуола озono-воздушной смесью. // Ж. прикл. химии. – 1978. – Т. 51. - № 1. – с. 133-136
94. Галстян Г. А., Мацегора Л. А., Попова И. А. Жидкофазное каталитическое окисление п-нитротолуола озono-воздушной смесью. // Ж. прикл. химии. – 1982. – Т. 55. - № 1. – с. 138-142
95. Карпухин П.П., Якоби В.А., Козорез Л.А., Пономарев Б.А. Окисление 2-метилантрахинона и его производных // Журн. прикл. хим. - 1971. - Т.44. - N10. - С.2295 - 2299.
96. Якоби В.А., Пономарев Б.А., Галстян Г.А. и др. Жидкофазное каталитическое окисление озонem.// Автоматизация и усовершенствование технологии химических производств.- Донецк: Донбасс.- 1972.- С. 102—107.
97. Галстян Г.А., Галстян Т.М., Якоби В.А. и др. Окисление мезитилена озonoкислородной смесью.// Нефтехимия.-1975.- Т.15.- №4.- С. 575—578.
98. Галстян Г.А., Галстян Т.М., Якоби В.А. Жидкофазное каталитическое окисление п-нитротолуола озonoвоздушной смесью.// Ж. прикл. химии.- 1978.- Т.51.- №1.- С. 133—136.
99. Галстян Г.А., Якоби В.А., Дворцовой М.М., Сыровая Т.И. Исследование процесса окисления м-ксилола озonoвоздушной смесью.// Ж. прикл. химии.- 1976.- Т.49.- №3- С. 602—605



100. А.с. 1351040 СССР. Способ получения нитроацетофенонов.// Т.М. Галстян, В.А. Якоби, Е.В. Захаров, Ю.В. Ерофеев.— №3782241; Заявл. 17.08.84; Без права опубл.
101. Галстян Т.М., Галстян Г.А., Якоби В.А. Окисление п-нитроэтилбензола озонированным кислородом в растворе уксусной кислоты.// Труды II Всесоюзной конференции “ Озон, получение и применение”.- М.: МГУ.- 1991.- С. 73.
102. 18Н98 П. Способ получения 2,4-динитробензалдегида. Кочергин П.М., Блинова Л.С. Авт. св. СССР 150832, 25.10.62.
103. 20 Ж171. Синтез пара-замещенных 2-нитробензиловых спиртов. Гальберштам М.А., Бударина З.Н. «Ж. орган. Химии», 1969, 5, №5, 953-956.
104. 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.
105. 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.
106. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds // N-Y, L. Academic Press. - 1982.- V. 12. - P.497.
107. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениемми. -М.: Наука, 1974.- 322 с.
108. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. - М.: Наука.- 1973.-1054 с.