

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

ДОПУСК ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри

_____ А. Г. Галстян

«___» _____ 2020 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ЗДОБУВАЧА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЮ МАГІСТР

За спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

освітньо-професійної програми «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

Тема: «Реакції озонування ізомерних амінотолуенів в оцтовій кислоті»

Виконавець: студент групи ХС 203М Медведєв В.С

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

Консультанти:

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

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»

ОПП «Хімічна технологія високомолекулярних сполук»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Г. Галстян

«___» _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Медведева Вадима Сергійовича

1. Тема роботи: «Реакції озонування ізомерних амінотолуенів в оцтовій кислоті» затверджена наказом ректора від «02» жовтня 2020 р. №1897/ст.

2. Термін виконання роботи: з 05.10.2020 р. по 31.12.2020 р.

3. Вихідні дані до роботи: амінотолуол; озоноліз; озон; оцтова кислота.

4. Зміст пояснювальної записки: Перелік умовних позначень та скорочень.

Вступ. 1. Огляд літературних джерел. 2. Експериментальна частина. 3. Обговорення результатів. 4. Охорона праці. 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки.

Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: таблиці, рисунки, графіки: таблиці – константи швидкості реакції озону з алкілбензолами в оцтовій кислоті, константи швидкості взаємодії озону з ізомерними аміно- та ацетамінотолуолами; графіки – кінетика окиснення 4-ацетамінотолуолу, 3-ацетамінотолуолу, 2-ацетамінотолуолу озonom в оцтовій кислоті, залежність ефективної константи швидкості $k_{\text{эф}}$ від початкової концентрації озону та п-ацетамінотолуолу; м-ацетамінотолуолу; о-ацетамінотолуолу

6. Календарний план-графік.

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою кваліфікаційної роботи	07.10. 2020 – 30.10.2020	
2	Підготовка обладнання та реактивів для проведення експерименту.	01.10.2020 – 02.11.2020	
3	Проведення процесу озонування ізомерних ацетамінтолуолів, дослідження кінетики	03.10.2020 – 11.11.2020	
4	Обробка експериментальних даних	04.11.2020 – 11.11.2020	
5	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці	11.11.2020 – 30.11.2020	
6	Захист кваліфікаційної роботи	19.12.2020	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	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 _____ Медведєв В.С

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи «Реакції озонування ізомерних амінотолуенів в оцтовій кислоті»: 93 ст., 10 рис., 7 табл., 140 літературних джерела.

Об'єкт дослідження: процес рідкофазного окиснення метилбензолів озонувмісним газом.

Мета роботи: з'ясування впливу аміногрупи на кінетику і механізм некаталітичного окиснення метилбензолів озоном в середовищі оцтової кислоти; вивчення можливості проведення селективного окиснення ізомерних амінотолуолів по метильній групі.

Методи дослідження: вивчення процесу рідкофазного окиснення амінотолуолів проводили в реакторі типу «каталітична качка» і в скляній колонці з пористою перегородкою. Концентрацію озону в газовій фазі визначали спектрофотометричним методом. Ідентифікацію і кількісний вміст амінотолуолів, ацетамінотолуолів і продуктів їх окиснення в розчині здійснювали методом газорідинної хроматографії.

Результати кваліфікаційної роботи рекомендується використовувати під час проведення наукових досліджень та в практичній діяльності фахівців-хіміків.

ТОЛУЇДИДИ, АЦЕТОАМІНОБЕНЗАЛЬДЕГІД, ОЗОН, ЙОДИД КАЛІЮ,
АЦЕТОАМІНОТОЛУОЛИ, АЦЕТОАМІНОБЕНЗИЛОВИЙ СПИРТ,
АМІНОБЕНЗИЛОВІ КИСЛОТИ.

Зміст

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1.....	11
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	11
1.1. Реакції ароматичних сполук з озоном.....	13
1.2 Каталітичне окиснення метилбензолів	20
1.2.1. Реакції озонування з ароматичними сполуками в присутності солей металів змінного ступеня окиснення.	20
1.2.2. Вплив води на реакцію окиснення метилароматичних вуглеводів в оцтовій кислоті на кобальт-бромідному каталізаторі.....	25
1.3. Окиснення амінів озоном та іншими окисниками	27
1.4. Висновки до розділу 1.....	35
Розділ 2	36
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	36
2.1. Опис лабораторного обладнання для проведення процесу озонування	36
2.2. Прилад для контролю вмісту озону в газовій фазі	38
2.3. Характеристика реагентів	39
2.4. Визначення констант швидкостей реакцій озону з досліджуваними сполуками	39
2.5. Методики проведення аналізів.....	40
2.5.1. Йодометричний аналіз	40
2.5.2. Спектрофотометричний аналіз концентрації озону в газовій фазі.....	41
2.5.3. Аналіз пероксидних сполук.....	41
2.5.4. Аналіз продуктів окиснення п-ацетамінотолуолу в оцтовій кислоті	42
2.6. Висновки до розділу 2.....	44
Розділ 3	45
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	45
3.1. Продукти реакції амінотолуолів з озоном.....	45
3.2. Продукти реакції ацетамінотолуолів з озоном.....	47
Сполука	50
Селективність	50
3.3. Кінетика реакції окиснення ацетамінотолуолів озоном	52
3.4. Механізм реакції озону з ацетамінотолуолами	54
3.5. Висновки до розділу 3.....	58
Розділ 4	59
ОХОРОНА ПРАЦІ.....	59
4.1 Аналіз умов праці.....	59
4.1.1. Організація робочого місця	59
4.1.2 Властивості сировини, напівпродуктів, готових продуктів та відходів	60
4.1.3. Природне та штучне освітлення	61
4.1.4. Електробезпека.....	65
4.2. Пожежна безпека	66
4.3 Засоби захисту від шкідливих виробничих факторів	69
4.3.1 Засоби індивідуального захисту	69
4.3.2 Вентиляція виробничих приміщень.....	69
4.4. Висновки до розділу 4.....	71
Розділ 5	72
ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	72
5.1. Характеристика вихідних речовин	72
5.2. Сфери застосування озону.....	73
5.3 Характеристика відходів виробництва	77
5.4 Технологія і обладнання знешкодження відходів.....	79

5.5. Висновки до розділу 5.....	81
ВИСНОВКИ	82
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	83

ВСТУП

Окиснення алкілбензолів в рідкій фазі відіграє важливу роль в сучасній хімічній промисловості, як один з найперспективніших методів отримання ароматичних гідропероксидів, спиртів, альдегідів, карбонових кислот. Великий інтерес викликає окиснення толуїдинів. Одержані, під час даного процесу, ароматичні карбонові кислоти і хінони активно використовуються у фармацевтичній технології, а також у виробництві напівпродуктів органічного синтезу і азобарвників [1,2].

Раніше окиснення ізомерних толуїдинів проводили за допомогою сполук хрому (Cr_2O_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) і мангану (MnO_2 , KMnO_4). Методи окиснення киснем повітря в літературі практично відсутні.

Процес окиснення мінеральними окиснювачами здійснюється в м'яких умовах і при атмосферному тиску, але з утворенням великої кількості токсичних відходів, для переробки яких необхідно витратити багато зусиль. Також, мінеральні окиснювачі є економічно не вигідними.

Зараз гостро стоїть питання про заміну традиційних окиснювачів на нові, здатні запобігти вищезазначених недоліків. Одним з таких окислювачів є озон, який володіє високим окисно-відновним потенціалом і екологічною чистотою.

Основний сфери використання озону – це очищення газових викидів, питної та стічної води. [3-7].

До сьогодні реакції озону з похідними толуолу, що містять в ароматичному кільці замісники з неподіленою парою електронів практично не вивчалися.

Окремі дослідження з цього питання спрямовані на з'ясування реакційної здатності заміщених аміно- та гідрокситолуолів в реакціях з озоном. В більшості випадків ідентифіковано тільки продукти озонолітичної деструкції ароматичного кільця. Дослідження механізму та складу продуктів реакції озонування за боковим ланцюгом алкілбензолу не проводилися.

В зв'язку з цим, в даній роботі проведені дослідження в області озонолітичних перетворень метилбензолів, які мають замісники з вільною парою електронів ($-NH_2$) з метою з'ясування шляхів селективного синтезу амінобензойних кислот.

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

Мета і завдання виконання дипломної роботи. З'ясування впливу аміногрупи на кінетику і механізм некаталітичного окиснення метилбензолів озоном в середовищі оцтової кислоти; вивчення можливості проведення селективного окиснення ізомерних амінотолуолів по метильній групі.

Поставлена мета була досягнута шляхом рішення наступних задач:

1. Вивчення продуктів окиснення амінотолуолів та їх ацильованих похідних озоном в оцтовій кислоті;
2. Дослідження кінетики і механізму рідкофазної реакції озону з ізомерними амінотолуолами в середовищі оцтової кислоти;
3. Дослідження впливу концентрації реагуючих речовин, температури на швидкість, селективність і вихід продуктів реакції.

Об'єкт – процес рідкофазного окиснення метилбензолів озонвмісним газом.

Предмет – реакція окиснення ізомерних амінотолуолів озоном в середовищі крижаної оцтової кислоти.

Методи дослідження. – вивчення рідкофазного окиснення ізомерних амінотолуолів і їх ацильованих похідних озоном проводили в реакторі типу "каталітична качка" і в скляній колонці з пористою перегородкою для диспергування

газу в умовах, що дозволяють працювати в кінетичній області. В ході експерименту концентрацію озону в газовій фазі на вході і виході з реактора фіксували спектрофотометричним методом. Ідентифікацію і кількісний вміст амінотолуолів, ацетамінотолуолів і продуктів їх окислення в розчині здійснювали методом газорідинної хроматографії. Концентрацію пероксидів в реакційній суміші визначали йодометричним титруванням, концентрацію ацетамінобензойної кислоти – потенціометричним методом.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше досліджено реакцію окиснення амінотолуолів озоном в оцтовій кислоті та знайдено, що реакція відбувається з високою швидкістю переважно по аміногрупі з утворенням смолоподібних речовин, діазо-, нітросо- і нітросполук. Продукти окиснення по метильній групі субстрату в цих умовах не утворюються. Для захисту аміногрупи була використана реакція ацилювання.

Окиснення ацетамінотолуолів озоном перебігає без індукційного періоду і, переважно, по ароматичному кільцю з утворенням аліфатичних пероксидів – 79-92%. Серед продуктів окиснення метильної групи у початковий період реакції ідентифіковано ацетамінобензальдегіди, а в кінці реакції – ацетамінобензойні кислоти, вихід яких складає 4 – 13,5%. Константа швидкості реакції озону з ацетамінотолуолами на два порядки нижча за константу швидкості реакції амінотолуолів з озоном, що свідчить про різний механізм протікання цих реакцій. На відміну від окиснення не ацильованого аміну механізм атаки ацетамінотолуолів озоном стає аналогічним механізму озонування толуолу, тобто, окиснення переважно розвивається по C=C зв'язкам ароматичного кільця з утворенням озонідів і далі – аліфатичних пероксидних сполук, а також по метильній групі з утворенням відповідної ароматичної карбонової кислоти.

Практичне значення отриманих результатів. Проведенні дослідження стали першим етапом розробки методів селективного окиснення амінотолуолів озоном з утворенням відповідних ароматичних карбонових кислот, які будуть вирізнятися екологічною чистотою і високим виходом цільового продукту.

Одержані результати можуть стати основою для подальшого вивчення озонолітичних перетворень метилбензолів, що мають в своїй структурі замісники (-NH₂; -OH та інші) з однією або більше неподілених пар електронів.

Особистий внесок випускника.

Публікації. LIII Міжнародна науково-практична інтернет - конференція «Вплив пандемії на розвиток науки». – м. Вінниця, 12 жовтня 2020 року. – Ч.2, ст. 12 – 13.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

Першими задокументованими свідченнями про реакцію озону з ароматичними вуглеводнями є досліди Горап-Безанес, що показали утворення діоксиду вуглецю при дії озону на бензойну кислоту в лужному середовищі. Через деякий час інші дослідників [10-17], проводячи досліди окиснення бензолу озоном, одержали білий твердий осад, розкладання якого призводило до вибуху, утворюючи оцтову, мурашину, шавлеву кислоти та діоксин вуглецю. [18-20]. Схожі результати були отримані і при реакції озону з толуолами [21].

Активно займалися дослідженнями реакції озону з ароматичними вуглеводнями такі вчені, як Прайер [26-30], Бейлі [22-25], Ендрюс [31-33].

В якості окиснювача найчастіше використовують молекулярний кисень. Використання молекулярного кисню сильно обмежується необхідністю проведення процесів за високих температур та тиску, що спричинено відносно низьким його окисно-відновним потенціалом. Більший окисно-відновний потенціал має озон – алотропна модифікація молекулярного кисню [34,35].

Вперше озон був відкритий голландський фізик Ван Марум у 1785 р. за характерним запахом та окиснювальними властивостями, які здобуває повітря після пропускання через нього електричних іскор [36].

В 1840 році німецьким вченим Шенбейном було пояснено зміну властивостей кисню при пропусканні через нього електричного розряду утворенням нового газу, який було названо "озон".

Озон відразу привернув увагу різних хіміків. Зараз дію озону на ароматичні сполуки ділять на два типи:

- озоноліз (реакція з розщепленням ароматичного кільця);
- окиснення (реакції без зміни вуглецевого скелету) [37].

Найімовірнішим механізмом реакції озонолізу бензолу вважається механізм запропонований американським вченим Джейкобом Бейлі, що протікає з утворенням π -комплексу. Комплекси озону з бензолом та його гомологами були

отримані Джейкобом Бейлі, а пізніше й іншими вченими, що займалися озонуванням бензолів. Спираючись на напрацювання вчених, про взаємодію озону з метилбензолами в різних розчинниках, російський вчений Розумовський дійшов до наступних висновків [38]:

- константа швидкості в ряді замісників $\text{CH}_3 < \text{CH}_3 - \text{CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - росте зі збільшенням числа реакційноздатних атомів водню й зі зменшенням міцності α - CH бічного ланцюга (табл 1.1);
- важаючи, що індукційний вплив замісника збільшує реакційну здатність ароматичного кільця, то незрозумілим є той факт, що різко зменшується швидкість при переході до трет-бутилбензолу. Трет-бутилбензол має найбільший (σ - π) - індукційний ефект у наведеному вище ряді при цьому не має послаблених водневих зв'язків.

Таблиця 1.1

Константи швидкості реакції озону з алкілбензолами в оцтовій кислоті при 298,2 K [37]

Сполука	Початкова концентрація 10^3 , моль/л ⁻¹		K, л/моль ⁻¹ · с ⁻¹
	[ArCH ₃]	[O ₃]	
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

Сполука	Початкова концентрація 10 ³ , моль/л		K, л/моль · с
	[ArCH ₃]	[O ₃]	
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
трет –Бутилбензол	3,63 — 14,5	0,296 — 1,91	0,205 ± 0,02
1,4–Ди–третбутилбензол	1,24 — 4,94	0,246 — 1,67	0,51 ± 0,4
1,3,5–Три–третбутилбензол	0,865	0,17 — 1,63	0,90 ± 0,11

На думку авторів [38] окиснення метилпохідних ароматичних сполук перебігає за радикальним механізмом :



Підтвердженням перебігу реакції по бічному ланцюзі за радикальним механізмом є інтенсивна хемілюмінесценція, обумовлена взаємодією пероксидних радикалів [39]. Люмінесценція спостерігається також при озонолізі поліаренолів [40].

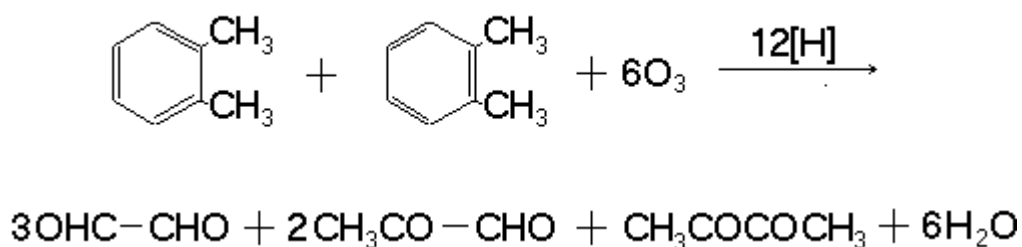
1.1. Реакції ароматичних сполук з озоном

Першими задокументованими згадками про реакцію озону з ароматичними речовинами можуть бути віднесені до 1863 року, коли повідомили в роботі [41] про утворення діоксиду вуглецю при впливі на бензойну кислоту в лужному середовищі озону. Через певний час дослідники [42-49], озонуючи бензол, отримали білий твердий порогкоподібний осад, що отримав назву "азобензол". Процес взаємодії речовин супроводжувався вибухом. Отриманий "азобензол" розкладався з

утворенням діоксидів вуглецю, мурашиної к-ти, щавлевої та оцтової кислот [42,45,49].

Подібні результати спостерігалися при реакціях озону з толуолом і о-ксилолом [49]. Більш детальні дослідження реакції озону з бензолом були проведені на початку ХХ сторіччя Гаррієсом [48,51,52]. Він виділив пероксидний продукт, який був ідентифікований як триозонід. Під час його гідролізу утворюється гліоксаль [48,49].

По схожій схемі проходила реакція озону з гомологами бензолу: гідроліз озоніду мезитилену приводився до метилгліоксалу; при реакції з дифенілом отримували тетраозонід [52]. В 1907 році вченим Молінарі [53], під час дослідження реакції озону з різноманітними ароматичними речовинами, звернув увагу на той факт, що похідні бензолу мають найменшу реакційну здатність в реакціях з озоном в порівнянні з іншими класами ненасичених вуглеводневих сполук. Грунтуючись на своїх експериментах, він поставив під сумнів реалістичність структури Кекуле. Це стало причиною дискусії Молінарі і Гаррієса [51-56], суть якої заключалася в питаннях ароматності у ряді бензолу. Через певний час, в рамках цієї дискусії Льові і Колі [57] встановили, що при озонуванні о-ксилолу утворювався гліоксаль, диацетил і піровиноградний альдегід. Ці дані були беззаперечним підтвердженням делокалізації зв'язку в ароматичному кільці алкілбензолу. Кількісні дослідження, які були проведені Вибаутом [58-63] поставили крапку в цій дискусії.



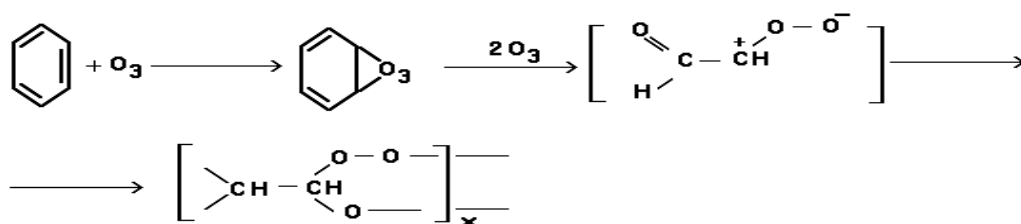
Він показав, що незважаючи на метод отримання о-ксилолу продукти ознолізу завжди утворюються в такому співвідношенні: 3:2:1, яке й очікується при ознолізі еквімолекулярної суміші гіпотетичних диметилгексатриєнів: Приклади других досліджень реакції озону з похідними сполуками бензолу наведені в роботах

[47-48,51,64-68]. Найбільш детальними літературними оглядами в сфері реакції озону з ароматичними речовинами є монографії [38,69,70].

Дію озону на різні ароматичні речовини, на сьогоднішній час, розділяють на два типи:

- озоноліз (реакція деструкції ароматичного кільця);
- окиснення по бічному ланцюгу.

При дії озону на ароматичні вуглеводні, як первинні, стійкі продукти озонування, виділені озоніди. Вони нерозчинні в індиферентних розчинниках та можуть випадати у вигляді порошкоподібних осадів або в'язкої маси [71]. Вважають, що механізм утворення ароматичних з'єднань озонідів аналогічний озонолізу олефінів. Для опису озонолізу ненасиченого вуглець - вуглецевого зв'язку найчастіше використовується схема Кріге [72,73]:

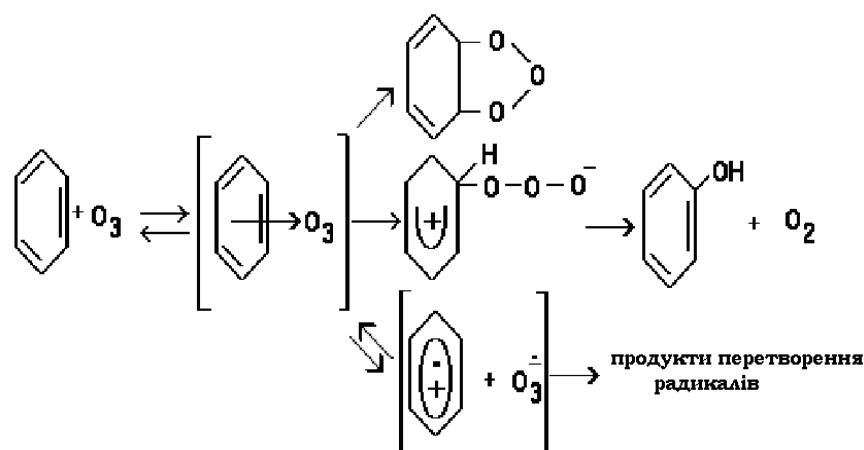


Утворені озоніди схожі на полімерні озоніди, що утворюються в результаті озонолізу дієнових полімерів [71]. В роботах [75-76] доведено, що при озонуванні бензолу, разом з продуктами озонолізу, утворюється фенольні сполуки. Даний факт неможливо пояснити механізмом озонолізу, запропонованим Кріге.

Ці результати пояснюються новими уявленнями про механізм реакції озону на кратний зв'язок [77,78], згідно яких комплекс з перенесенням заряду, який утворюється спочатку, може перетворюватися за трьома напрямки:

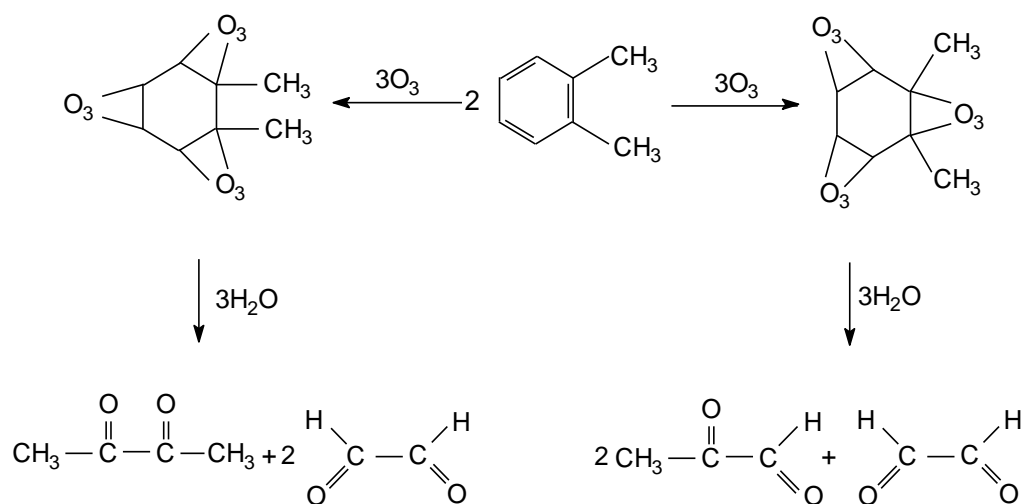
- утворенням мольозоніду,
- утворення s-комплексу;
- утворення йон-радикальної пари, рівноважної з комплексом.

s-Комплекси можуть перетворюватися в епоси- та оксипохідні сполуку. Йон-радикальна пара, за наявності вільного (рухомого) водню, легко дає такі радикали, як R• та HO• [76]. Якobi запропонував наступний варіант схеми реакцій окиснення ароматичних сполук [78]:



Вивчення озонлізу аренів [79] показало, що атака озону має електрофільний характер за своєю природою. Щоб пояснити цей факт автори допускають, що озон взаємодіє з замісником, який має найменшу енергію локалізації (активації) по атому карбону. Кількісне оцінювання кінетичних параметрів озонування ароматичних речовин визначено після 1970 р. і приведено в монографії [71]. Необхідно звернути увагу на той факт, що реакція має перший порядок за озonom і субстратом. Наявність електроноакцепторних замісників знижує швидкість реакції.

В роботах [42-44] було доведено, що в продуктах озонлізу бензолів знайдені невеликі кількості фенолів. Автори [44] стверджували, що фенол утворювався після розкладання моноозоніду бензолу з утворенням епоксидної сполуки, яка швидко ізомеризується у фенол.



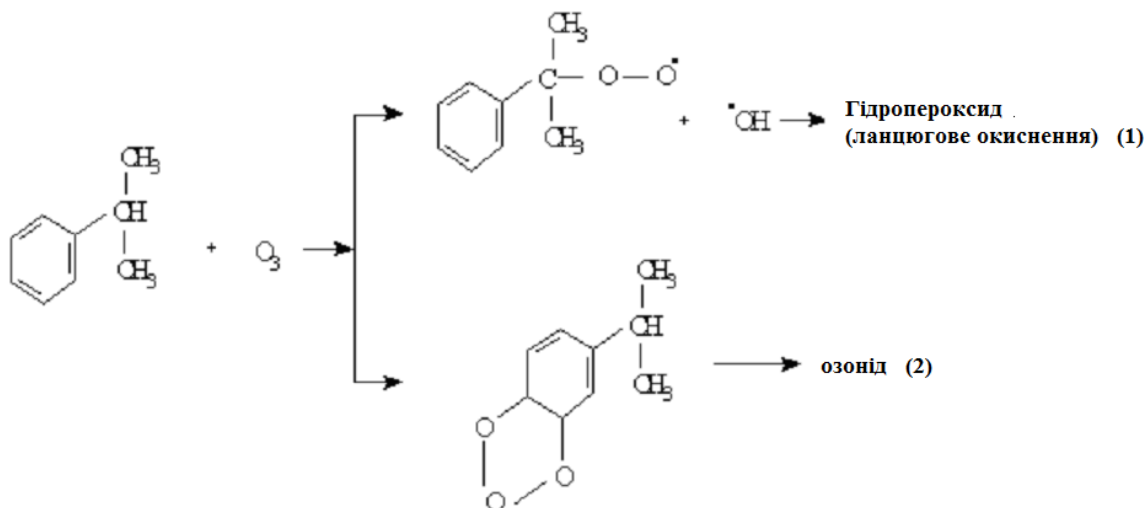
На даний час найбільш вірогідним механізмом озонування бензолу вважається механізм запропонований вченим Бейлі, що характеризується утворення π -комплексу [45], комплексів озону з бензолами або його гомологами були отримані Бейлі [46,47], а пізніше й іншими вченими [47-50]. При 120 °C озонування бензолу дає епоксид та O₂. При 150 °C утворення і виділення кисню не відбувається, а утворювався кольоровий комплекс. При невеликій температурі забарвлення зберігається протягом 2 годин. З підвищенням до 135-145 °C забарвлення зникало і виділявся кисень та епоксидна сполука [46,47]. Доведено, що гомологи бензолу утворюють з озоном комплекс з перенесенням заряду і його стехіометричними ізомерами [48,49]. Згідно зі схемою Бейлі [45] π -комплекс, що був комплексом з перенесенням заряду, перетворився в σ -комплекс, або утворював йонно-радикальну пару, яка давала радикали типу OH• та R•. Після цього σ -комплекс трансформувалася у фенол або в мольозонід та перетворювався в так званий внутрішньомолекулярний озонід.

Озонування моно- і поліалкілбензолів [46,49,53,55], а також галоген похідних алкіл бензолів спричиняв отримання аналогічних комплексів і продуктів реакції. Таким чином було доведено, що реакція озонування – це реакція саме першого порядку і зростання швидкості реакції відбувається зі збільшенням кількості алкільних груп [51,56]. Під час вивчення озонування похідних бензолів встановлено, що взаємодія озону з ароматичним кільцем, по своїй природі, є електрофільним [57]. Розумовський, окисненням бензолу, отримав стехіометричний коефіцієнт для озону, який рівний трьом одиницям [52]. Ендрюс довів наступні стехіометричні коефіцієнти дослідженням в різних розчинниках (тетрахлорметан, оцтова кислота) : на 1 моль бензолу, 2,25-2,16 моль озону; мезитилен – 2,55-1,7 моль озону; гексаметилбензол – 1,71-1,64 моль озону. У всіх цих випадках озонування алкілбензолів були виявлені пероксидні речовини (від 32 % для толуолу та до 75 % для гексаметилбензолу), але вміст пероксидних сполук, при озонуванні метилбензолів в оцтовій кислоті, був набагато вищим, ніж в чотирьоххлористому вуглецю [53,54]. Передбачалося, що при озонуванні алкілароматичних речовин, механізм реакції був відповідний до атаки озону по ароматичному кільцю. При цьому реакції озону з

алкільними групами бічного ланцюга не досліджувалися. Проте, Розумовській і Заїков, досліджуючи реакції озону з метилбензолами, помітили, що при озонуванні алкілбензолів 10-40 % загальної маси продуктів не є пероксидами [51]. Суміш продуктів озонолізу містила лише 4 % оцтової кислоти, 6 % діацетилу, а 55 % були пероксидними продуктами, які не були озонідами [52]. Вони припускали, що це були гідроперокси, які утворилися під час окиснення алкільних груп. Спираючись на великий об'єм літературних даних, що накопичилися під час вивчення взаємодії озону з алкілбензолами в різних розчинниках, Розумовський зробив наступні висновки [58]:

- а) константа швидкості у ряді замісників $\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{-CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - росте із збільшенням числа реакційноздатних атомів водню та зі зменшенням міцності CH зв'язку бічного ланцюга;
- б) індукційний вплив замісників збільшує реакційну здатність ароматичного кільця.

Дотримуючись запропонованого положення, Розумовський зробив такі висновок, що озон може реагувати з алкілароматичними речовинами відповідно до наведеної схеми:



Відповідно до даної схеми можна стверджувати, що другорядним є окиснення по бічному ланцюгу (маршрут 1). Кількість озонідів, що були виявлені в продуктах реакції не перевищувала 1-4 % від загальної кількості продуктів реакції та відношення k_2/k_1 коливався в межах 0,01-0,04. Дослідниками в роботі [59] була

вивчена кінетика взаємодії фенолів з озоном, зокрема о- і п-крезолів. Знайдені константи швидкості взаємодії озону з фенолами, які описуються реакцією другого порядку. Для порівняння:

фенол	$k = 2,3 \cdot 10^2 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$
о-крезол	$k = 9,8 \cdot 10^2 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$
п-крезол	$k = 2,2 \cdot 10^3 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$

На основі наведених даних була отримана залежність, що демонструвала вплив різних за силою алкільних замісників в різних положеннях. Встановлено, що вплив алкільного замісника в о-положенні до гідроксильної групи, має менший характер, ніж в п-положенні. Замісники, які мають велику просторову структуру, в о-положенні спричиняють збільшення швидкості реакції, в порівнянні з більшим їхнім ефективним об'ємом, таким чином, підтвердили припущення Розумовського.

При озонуванні кумолу Прайер отримав гідротриоксид $\text{Ar C}(\text{Me})_2\text{-OOOH}$ [53] і, як проміжний продукт був виявлений комплекс з перенесенням заряду, в якому, відбувалося структурне перегруповування з взаємодією O_3 по зв'язкам С-Н в кумолі [61]. Таким чином, вони допустили, що проміжним продуктом є карбкатион, а не вільний радикал [60].



Подібні висновки отримали Розумовський [59] і Бенсон [61]. Вони вважали, що відбувається гідридне перенесення від кумолу до озону з наступним утворенням іонної пари. Бенсон заперечував запропонований механізм, де проміжний продукт є п'ятичленний цикл, тому що на утворення такого циклу і атома вуглецю з п'ятьма зв'язками необхідна дуже велика кількість енергії. Проте, на думку авторів [62,63], окиснення алкілпохідних ароматичних з'єднань проходить по радикальному механізму:



Підтвердженням даного припущення є інтенсивна хемілюмінесценція, що обумовлена взаємодією пероксидних радикалів [62]. Люмінесценція спостерігалася при озонолізі поліаренолів [64,65].

Проте в останніх роботах, що публікуються в українських джерелах, наведені докази того, що основними напрямками взаємодії озону з алкілароматичними вуглеводневими речовинами є атака озону по подвійних зв'язках кільця [66,67].

В якості висновків можна сказати, що озонування алкілбензолів розглядається по двох основних напрямках:

- приєднання озону по подвійних зв'язках ароматичного ядра з подальшим його руйнуванням;
- атака озonom бічного ланцюга, який, у свою чергу проходить через стадію гідридного перенесення або по радикальному механізму.

1.2 Каталітичне окиснення метилбензолів

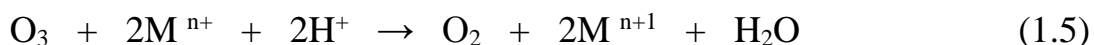
1.2.1. Реакції озонування з ароматичними сполуками в присутності солей металів змінного ступеня окиснення.

Селективне окиснення алкілароматичних сполук озonom в присутності солей металів змінного ступеня окиснення, як цікавий новий науковий напрямок, виникло в 60-х роках двадцятого століття [79]. Під час окиснення в оцтовій кислоті та в присутності дیاцетату кобальту було показано, що введення в систему каталітичних домішок солей металів перемінного ступеня окиснення дозволить проводити процес в м'якших умовах зі збереженням ароматичності структури. Отримані результати автори пояснюють участю озону в двох конкуруючих між собою реакціях:

1. Реакції озонолізу:



2. Каталітичне окиснення:



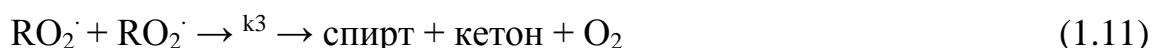
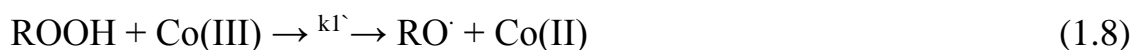
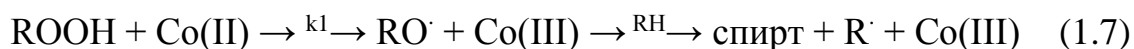


Ініціювання реакції озону з ароматичними речовинами зі збереженням ароматичного кільця проводиться окисненою формою каталізатора, а селективність окиснення залежить від співвідношення швидкості взаємодії озону з відновленою формою металу та субстратом, а також від величини окиснювально-відновлюваного потенціалу пари Me^{n+}/Me^{n+1} .

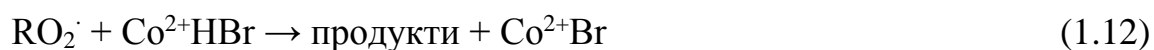
Додавання бромідів впливає як на швидкість, так і на напрям реакції окиснення алкілароматичних вуглеводневих з'єднань, що каталізується солями кобальту в розчинах оцтової кислоти та інших кислот. Швидкість окиснення різко зростає зі збільшенням концентрації каталізатора в суміші. Оптимальна швидкість окиснення становить $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л і досягається при концентраціях 0,05 – 0,1 моль/л (як по кобальту, так і по бромі). При цих концентраціях і в м'яких умовах (20–100 °С, $P=1\text{атм.}$) вуглеводи можуть легко і практично повністю бути окисненими.

Концентрації каталізаторів (ацетатів кобальту (II)) не має впливу на швидкість реакції окиснення, що відбувається в розчині оцтової кислоти та є пропорційною концентрації вуглеводню взятій в квадраті.

Ці результати доводять, що ацетати Co (II) і Co (III) приймають участь в реакції з гідропероксидом і не приймають участь в реакціях продовження і обриву ланцюгів:



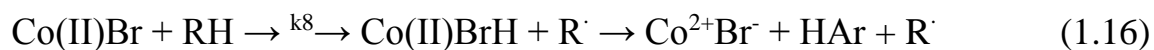
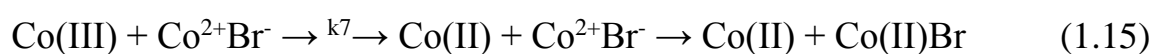
Підвищена швидкість окиснення при введенні бромідів пояснюється наявністю реакції продовження між пероксидними сполуками і структурою броміду кобальту в оцтовій кислоті [80].



Трьохвалентні кобальтатні йони, що утворюються в процесі, відновлюються по реакції відповідно до схеми (1.13) з бромідом двоховалентного кобальту CoArBr , виникаючого по рівноважній реакції (1.12) між ацетатом двоховалентного кобальту і бромідом натрію:



При високих концентраціях солі кобальту ($[\text{Co(II)}] / [\text{NaBr}] > 5$) практично весь бром буде зв'язаний в бромід кобальту по реакції (1.12) [81]



Також відомо, що в окиснювальних процесах, як каталізатор, широко використовують сполуки шестивалентного хрому при отриманні різних кисневмісних хімічних продуктів. Але після проведення синтезу наряду з цільовими продуктами утворюються сполуки трьохвалентного хрому, котрі є відходами виробництва. В зв'язку з цим виникає великий інтерес отримання сполук шестивалентного хрому із цих відходів шляхом окиснення трьохвалентного хрому [82].

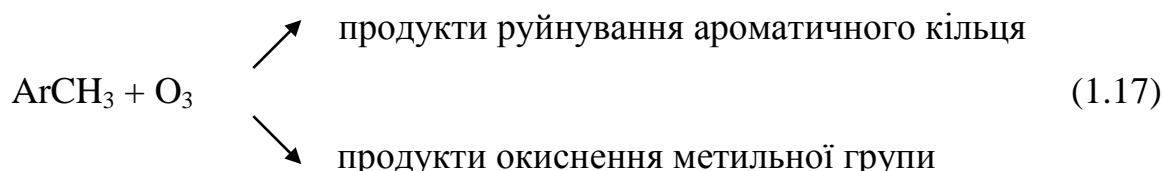
В роботах [83], [84] показано можливість електрохімічного окиснення трьохвалентного хрому. Була розроблена методика окиснення сульфату трьохвалентного хрому озono-повітряною сумішшю в сірчаній кислоті в присутності металів змінної валентності при температурі 80 °C і атмосферному тиску [86].

В присутності металів змінної валентності гідроокис хрому практично не окиснюється озono-повітряною сумішшю. Добавка в окиснювальний розчин сполук мангану приводить до окиснення трьохвалентного хрому с достатньо високою швидкістю.

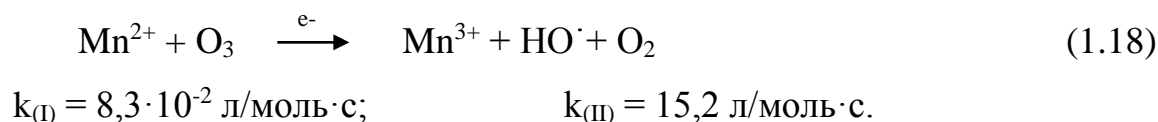
1.2.1.1 Окиснення метилбензолів в оцтовому ангідриді озonom у присутності сірчаної кислоти і металів змінного ступеня окиснення

В 1999 році групою працівників кафедри «Технологія органічних речовин» Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, в роботах [87-88], були проведені досліди по окисненню п-нітротолуолу озоном в середовищі оцтового ангідриду у присутності сульфату мангану. Було знайдено, що без каталізатора озон вступав в реакцію в основному по ароматичному кільцю.

При окисненні п-нітротолуолу в оцтовому ангідриді у присутності каталітичних добавок сірчаної кислоти [89] - основними продуктами окиснення по метильній групі були ароматичні спирти і альдегіди у вигляді п-нітробензилацетату і п-нітробензилідендіацетату, утворення п-нітробензойної кислоти в цих умовах не спостерігалось. Тоді як, при озонуванні в оцтовій кислоті знайдено, що основним продуктом реакції є ароматична карбонова кислота. Проте, як і в оцтовій кислоті при озонуванні в оцтовому ангідриді сумарний вихід продуктів ароматичного характеру не перевищував 25 %. При введенні в систему каталізатора - сульфату мангану і сірчаної кислоти, селективність каталітичного окиснення п-нітротолуолу склала 80,3 %. Це дозволило зробити висновок про те, що окиснювачем по метильній групі є окиснена форма каталізатора Mn (III), а не озон. Знайдено, що в системі конкурували дві реакції (I) і (II):



Відповідно до знайдених констант швидкостей реакцій (I) і (II), при введенні в систему каталізатору - сульфату мангану, основною реакцією залишалася



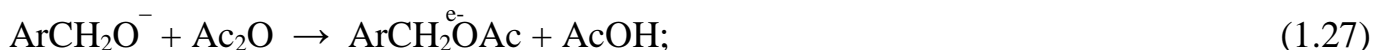
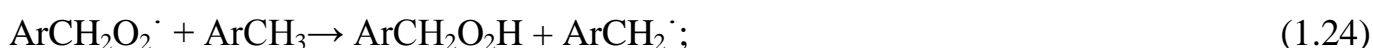
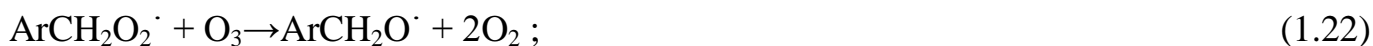
Була отримана залежність концентрації компонентів реакційної суміші від часу, концентрації сульфату мангану і озону. Згідно з експериментальними даними, після значного накопичення п-нітробензилацетату, в системі з'являвся п-нітробензилідендіацетат, що у свою чергу говорить про послідовний характер їх

утворення. В процесі озонування в перші 50 хв. досягалася стаціонарна концентрація окисненої форми каталізатора Mn(III), яка практично не змінювалася і відповідала максимальній швидкості утворення п-нітробензилацетату. Дослідники показали, що Mn(III) який утворювався по реакції (II) ініціює окиснення п-нітротолуолу по метильній групі і константа швидкості реакції (III) дорівнює $1,1 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с [90]:



Виходячи з вище приведених даних, швидкість озонолізу п-нітротолуолу приблизно на два порядки вище швидкості його окиснення Mn(III), тому максимальна швидкість і селективність окиснення досягалася при близьких концентраціях Mn(II) і п-нітротолуолу за таких умов: $t = 20$ °C; $\tau = 7$ год.;

$[\text{ArCH}_3] = 0,3$ моль/л; $[\text{MnSO}_4] = 0,14$ моль/л; $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,27$ моль/л; швидкість газового потоку $1 \cdot 10^{-2}$ л/с. На підставі літературних і експериментальних даних, дослідниками був запропонований механізм каталітичного окиснення п-нітротолуолу:



Також знайдено, що роль сірчаної кислоти зводиться до генерації в реакції з озоном тривалентної форми мангану. Вона також виступає каталізатором ацилювання, який перетворює проміжні продукти окиснення в найстійкіші до дії озону з'єднання.

Збільшення глибини окиснення при додаванні в каталітичну систему бромиду лужних металів пов'язано з утворенням високоактивного манганбромідного комплексу $[Mn^{2+}Br \cdot]$, здатного з високою швидкістю окислюватися з п-нітробензилацетату в п-нітробензилідендіацетат [87]. Утворення п-нітробензилідендіацетату пояснюється високою швидкістю взаємодії п-нітробензилацетату з манган-бромідним радикалом, який дозволяє отримати високий вихід цільового продукту. Проведені дослідження показали, що при озонуванні п-нітротолуолу в середовищі оцтового ангідриду у присутності сірчаної кислоти і сульфату мангану (II), переважним напрямом реакції є окиснення по метильній групі з отриманням п-нітробензилацетату, гідролізом якого одержують п-нітробензиловий спирт з високим виходом. Таким чином з літературних даних виходить, що процеси каталітичної взаємодії аренів з озоном недостатньо досліджені. На сьогоднішній день дуже мало досліджено реакцій між озоном та ароматичними вуглеводами, зокрема, що містять електронодонорні групи. Тому вивчення кінетики і механізму каталітичної взаємодії озону з аренами є актуальним.

1.2.2. Вплив води на реакцію окиснення метилароматичних вуглеводів в оцтовій кислоті на кобальт-бромідному каталізаторі.

Вода є невід'ємним продуктом окиснення вуглеводів. Вона може впливати на хімізм проникаючої реакції. В більшості випадків визначається вплив реакції води на швидкість окиснення і вихід цільового продукту.

Порівнявши отримані дані в роботі [86] показують, що максимальна швидкість реакції окиснення метилароматичних вуглеводів до відповідної карбонової кислоти з кобальтбромідним каталізатором спостерігається в 98% оцтовій кислоті. При збільшенні кількості води до 5% швидкість перетворення метилароматичних вуглеводів знижується на 24%, а швидкість накопичування кислоти на 9%. В 90%-вій оцтовій кислоті спостерігається тенденція до зниження швидкості реакції і особливо при концентрації води більш чим на 10%. В цьому випадку вплив води в більшій мірі позначається на зменшенні швидкості окиснення проміжних продуктів

до відповідної кислоти, і при вмісті водине більше 20% максимальна швидкість утворення кислоти знижується в 2,5 рази в порівнянні з 2% води.

Таким чином слід вказати на пряму залежність між температурою і концентрацією води у складі розчинника, що призводить до гальмування реакції. Чим вище температура реакції, тим більша кількість води може бути в реакційній суміші. Так, при температурі 100°C і вмісті води 1,25% швидкість реакції окиснення метилароматичних вуглеводів у присутності кобальтбромідного каталізатора знижується в три рази, а при 150 °C і вмісті води 10 % - в 1,6 рази, а при 200 °C - тільки в 1,3 рази.

Було помічено, що з підвищенням температури інтенсивність смуги поглинання, характерної для кобальтбромідного каталізатора ($\lambda=685$ нм), розчиненого в оцтовій кислоті, що містить воду, збільшується, а при охолодженні, навпаки, падає і з'являється смуга $\lambda=536$ нм, характерна для ацетату двоervalентного кобальту. Отже з підвищенням температури рівновага реакції заміщення бромом водою зміщується вліво і каталізатор зберігає свою активність [86,91, 92. 93].

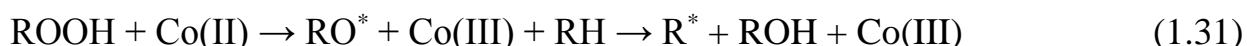
Установлена велика стійкість каталізатора до дезактивуючого впливу води. Окиснення в присутності йонів кобальту і бромом за своєю природою є розгалужений ланцюговий процес, що перебігає через утворення гідропероксиду не тільки у реакціях пероксидних радикалів з вуглеводнями, але й в усіх реакціях з йонами двоervalентного кобальту (1.27).

Схема процесу

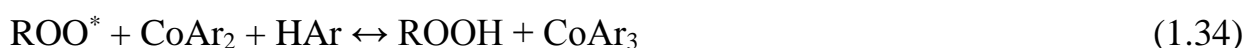
Утворення бромиду кобальту:



Ініціювання ланцюгу (розгалуження):



Продовження ланцюга:





Обрив ланцюгу:



Цикл бромідного відновлення



Сумарно:



В цілому показано, що окиснення алкілароматичних вуглеводів з кобальтбромідним каталізатором є розгалужено-ланцюговим процесом, який протікає через утворення гідропероксиду в реакціях пероксидних радикалів як з вуглеводами, так і з йонами двовалентного ацетату кобальту – CoAr_2 та ацетатбромідом CoArBr [91].

1.3. Окиснення амінів озоном та іншими окисниками

Перші повідомлення про реакцію озону з амінами знаходяться до 1920 року [94,95]. Було знайдено, що головним продуктом реакції третинних амінів з озоном є окиси амінів. Високий вихід оксидів послужив основою для розробки методів їх синтезу. Проте протягом довгого часу механізм і склад продуктів реакції для різних амінів не був досліджений. В першій роботі, що досліджувала реакції озону з амінами, яка відноситься до 1940 р., вказується, що озон не реагує з амінами, а розкладає їх. В подальших оглядах це помилкове твердження вже виправлено і наголошується, що озон легко реагує з амінами. Деякі продукти реакції озону з амінами (окиси амінів, нітрокисильні радикали і ін.) знайшли застосування в технології (модифікатори та текстильні добавки, інгібітори процесів деструкції і т. д.) і дослідницькій практиці [71, 96]. Багато амінів стали ефективними засобами боротьби з розтріскуванням гум під дією атмосферного озону [97-98], що сприяло

більш глибокому дослідженню реакції озону з амінами в останні роки. Всі схеми окиснення амінів вельми складні і містять багато паралельно і послідовно протікаючі реакції. Про складність процесу, що відбувається, говорить хоча б той факт, що при дослідженні реакції озону з трибутиламіном в хлороформі було виділене близько 40 проміжних і кінцевих продуктів реакції. Одночасно наголошується, що умови реакції і, зокрема, природа розчинника істотно впливають на механізм і склад продуктів, що утворюються. Кінетика реакції озону з амінами підкоряється бімолекулярному закону [71].

Відомо, що механізм реакції окиснення *p*-толуїдину надлауриноювою кислотою, відрізняється від механізму окиснення *p*-толуїдину пероксидом бензоїлу [100]. Визначено, що механізм реакції не радикальний, а міститься в нуклеофільній формі атак заміщеного аміну з подальшим утворенням перехідного комплексу, який потім розпадається. Реакцією еквімолярних кількостей *p*-толуїдину та надлауринової кислоти отримано *p*-азоксианізол.

Також відомий механізм окиснення деяких ароматичних амінів надоцтовою кислотою [101]. Кінетика окиснення *p*-толуїдину надоцтовою кислотою до відповідних азобензолів вивчалася у розчинах спирту при 10-30 °С спектрофотометрично. Швидкість реакції має перший порядок по кожному з реагентів. Виділення газу у ході реакції не спостерігається. Додавання метилметакрилату не впливає на швидкість окиснення *p*-толуїдину.

В роботі [102] вивчалася окиснення заміщених амінів повітрям у розчині піридину. При окисненні ароматичних первинних амінів в піридині в присутності каталізатору (солі Cu^+) киснем повітря отримані азосполуки. При окисненні пара- заміщених амінів отримували кращій вихід чим з орто- заміщених : 90% проти 14%.

Відомо, що ароматичні вуглеводні окиснюють киснем чи кисневмісним газом у рідинній фазі при температурі 120-200 °С у присутності каталізатору, який не розчиняється у вуглеводнях. Для отримання каталізатору через водні розчини $\text{Co}(\text{OH})_2$ при температурі 150-170 °С барботують повітря. Після проведення реакції каталізатор регенерують переосадженням з розчину HCl

лугом з наступним окисненням чи каталізатор промивають вуглеводнем, який потім відганяють паром, а суспензію гідрату у воді знову окиснюють повітрям [103].

В роботі [104] були проведені дослідження по окисненню п-толуїдину за допомогою $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ в ArOH до $\text{HC}_6\text{H}_4\text{CHO}$.

Також була проведена [105] каталітична реакція окиснення п-толуїдину пероксидом водню у присутності міді. Реакція використана для визначення мікрокількості міді кінетичним методом. Оптимальні умови проведення реакції: концентрація п-толуїдину - 0,23М; перекиси водню - 0,082М. Показано, що швидкість каталітичної реакції знижується в присутності Fe^{+3} , Fe^{+2} , Sb^{5+} , Bi^{+3} , Mg^{+2} , OsO_4^{2-} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Co^{2+} , MoO_4^{2-} , збільшується у присутності Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{4+} і не змінюється у присутності Se , Cd , Hg , Co , Ca , Ba , Sr , Al , As , Au , Pb . Швидкість вимірювали протягом 15 хвилин через 1,5 хвилини на ФЕК-М з синім світофільтром в 5-см кюветі в термостатованій приставці. Визначення міді проводили в варіанті способу тангенсів, використовуючи поправку на некаталітичну реакцію.

В 1970 році вивчалися реакції окиснення заміщених анілінів в тому числі п-толуїдину гідропероксидом у присутності металів змінної валентності. В лужному середовищі гідроксидів деяких металів каталізують окиснення деяких заміщених ароматичних амінів. Продукти окиснення у кислому середовищі утворюють з йонами металів зафарбовані комплекси, колір яких залежить від природи та концентрації аміну і металу. Найбільш контрастні реакції мають місце при використанні в якості каталітично активних металів Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mo^{6+} , Fe^{3+} . Визначені межові концентрації виявлення ряду йонів металів; розглянута можливість використання реакції окиснення для виявлення амінів і каталітично активних йонів металів [106].

В роботі [107] було вивчено озонування заміщених толуолів в оцтовому середовищі в присутності солей металів змінної валентності. Продукт реакції являв собою моно- і полікарбонові кислоти, які утворювалися з виходом 70-80%. Автори припускають наявність швидкої реакції між озоном та

каталізатором, яка призводить до утворення вільного радикалу і активної форми каталізатору, та перешкоджає озонолізу субстрату. При озонуванні толуолу з електроноакцепторними замісниками в ядрі на одну молекулу субстрату використовується три молекули озону, а при наявності електронодонорних замісників — не більш 0,2 молекули озону.

Також патентується процес окиснення α – вуглецю атому в заміщених алкілбензолах при температурі від мінус 30 до плюс 100 °C і парціальному тиску кисню 0,1 -50 атм., при використанні в якості активатора деяких кислот та солей кобальту та мангану, в розчиннику стійкому до окиснення [108]. В інертній атмосфері утворюються спирти та їх ефіри, а в присутності кисню – ароматичні альдегіди, кетони, чи карбонові кислоти.

Кінетика окиснення похідних анілінів хлораміном вивчена у водно-етанольному та луговому середовищі при 60 °C [109]. Реакція має перший порядок за субстратом та за окиснювачем, та не залежить від рН середовища. Швидкість окиснення зменшується в ряді субстратів: п-толуїдин > м-толуїдин > анілін > п-броманілін > п-хлоранілін > м-хлоранілін > м-нітроанілін > п-нітроанілін. Домішки NaClO_4 , а також LiCl та NaCl збільшують швидкість окиснення. Заміщення розчинника етанолу на трет-бутанол призводить до значного зменшення швидкості реакції. Введення OsO_4 в декілька разів збільшує константу швидкості реакції. Запропоновано механізм реакції, який обумовлює утворення вільних радикалів у лімітуючій стадії процесу, які потім перетворюються в азобензол.

В 1974 році були досліджені продукти окиснення о- і п-толуїдинів та бурого вугілля нітробензолом в луговому середовищі. За даними ІК-спектру продукти вміщували ароматичний водень і водень метильної групи у співвідношенні 3:1, що відповідає утворенню $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ [110].

В роботі [111] була розглянута роль дифузійних процесів в реакціях озону з органічними сполуками. Висока реакційна спроможність озону призводить до того, що дифузія озону від поверхні розділу фаз газ-рідина в глибину розчину супроводжується появою градієнту концентрації озону,

внаслідок чого константа швидкості реакції виміряна в режимі барботування озону через розчин більш ніж константа реакції виміряної в статичних умовах. Зроблено висновок про непридатність барботажної методики для вивірювання швидкості реакції озону з органічними речовинами.

В роботі [112] була вивчена кінетика окиснення п- і м-толуїдинів комплексом Fe^{3+} з 2,2`-біпіридином. Окиснення проводили у водному середовищі пр 30-40 °C в присутності хлорної кислоти, незмінність йонної сили розчину підтримувалася за допомогою перхлорату натрію. За кінетикою реакції спостерігали спектрофотометрично по поглинанню продукту перетворення окиснювачем при 510 нм. Продуктами окиснення амінів є відповідні азосполуки.

При окисненні п-толуїдину за допомогою $K_2S_2O_8$ у водному ArOH переважно утворюється полімерні продукти, які не були ідентифіковані [113].

В 1981 році [114] йодометричним методом по витратам окиснювача вивчена кінетика окиснення аніліну, а також п- і м-метил- і нітропохідних броматом калію у водній оцтовій кислоті при 30-40 °C. Продуктом реакції є азобензол. Реакція першого порядку по окиснювачу і другого порядку по анілінам, від концентрації швидкість реакції не залежить. Швидкість реакції прямо пропорційна концентрації іонів H^+ . Отримана лінійна залежність від зворотного значення діелектричного проникнення середовища з позитивним нахилом, що узгоджується з взаємодією протилежно заряджених іонів. Збільшення йонної сили розчину призводить до зниження швидкості реакції. Запропоновано механізм реакції, згідно з яким між протонованим аніліном та бромат-йоном утворюється комплекс, який розкладається по лімітуючій стадії на йон ArN^+H , який швидко доокиснюється в ArN_2Ar . Отримане висловлення для швидкості реакції, яке описує результати експерименту.

Фотосенсибілізоване окиснення п-толуїдину киснем на поверхні оксиду цинку вивчалосся в роботі [115].

В роботі [116] йодометричним методом була вивчена кінетика окиснення заміщених анілінів йодатом натрію в водній оцтовій кислоті в присутності

хлорної кислоти при постійній йонній силі розчину. Порядок реакції за субстратом для п-толуїдину – перший. Порядок реакції вивчено у інтервалі концентрацій (0,0012 – 0,015M). Каталітичне окиснення підкоряється кінетичним закономірностям Міхаеліса – Ментен. Хлорна кислота та збільшення процентного вмісту оцтової кислоти не впливає на каталітичний і некаталітичний процеси. Встановлено, що активною часткою є вільний амін. Реакція відноситься до розряду диполь –дипольних.

В 1982 році [117] вивчена кінетика і механізм некаталізованого і каталізованого Ru^{3+} окиснення заміщених анілінів триацетатом талія в гомогенних умовах при температурі 60 °C в середовищі водної оцтової кислоти в присутності хлорної та сірчаної кислот. В загальних випадках реакція має перший порядок за субстратом та окиснювачем, у другому випадку реакція має перший порядок за каталізатором. Електронодонорні замісники збільшують, а електроноакцепторні групи зменшують швидкість реакції. У відсутності каталізатору реакція протікає через утворення катіонної проміжної сполуки, тоді як за присутності Ru^{3+} – по радикальному механізму.

Метилзаміщені аніліни [118] окиснюються в HSO_3F - PbO_2 у вигляді анілінових катіонів з проміжним утворенням дикатіон – радикалів, зареєстрованих у ряді випадків методом ЕПР. В катіон – радикали 2,3,5,6 – тетраметилоланіліні електронна густина неспареного електрону знаходиться на вуглецевих атомах зв'язаних з метильними групами. Препаративне окиснення анілінів, які мають п–метильну групу, призводить до її функціоналізації та після виливання реакційної суміші в 10 % MeONa - MeOH до утворення відповідних метоксиметилзаміщених анілінів та крім цього до похідних дифенілметану.

В роботі [119] вивчено вплив значення рН водного середовища на ефективність озонування деяких модельних ароматичних сполук. В якості останніх використовувався п-толуїдин і п-толуолсульфо кислота. Вихідна концентрація їх у водному розчині складала завжди 1 ммоль/л, а витрати озону – 10 мг/л хв. Величину рН середовища змінювали від 1,4 до 10,5. Ефективність

озонування оцінювали, як за зниженням концентрації вихідних речовин, так і за зниженням ХПК і розчиненого органічного вуглецю. В ході дослідження також визначали склад проміжного продукту, який утворювався в ході озонування вихідних речовин. В результаті проведеного дослідження встановлено, що значення рН розчину впливає як на швидкість окиснення, так і на склад утворюваних проміжних продуктів. В цілому швидкість окиснення вихідних речовин та зниження значення ХПК допускається зі збільшенням рН середовища, хоча витрати озону при цьому збільшуються.

В цілому треба підсумувати, що відомі лабораторні й промислові методи окиснення толуїдинів відзначаються низкою недоліків і великих труднощів, пов'язаних зі складним обладнанням і екологічним забрудненням новколишнього середовища. Тому застосування озону в якості окиснювача у цих процесах є перспективним і багатообіцяючим.

Відомо [120], що окиснення толуїдинів проходить, в основному, по неподіленій парі електронів гетероатому з утворенням смолоподібних сполук. Тому, щоб запобігти цьому процесу толуїдини ацилюють оцтовою кислотою. Ацетамінотолуол, що утворюється під час ацилювання, є менш чутливим до дії озону.

В роботі [121] були визначені параметри рівняння Арреніуса

$$k = A \exp(E/RT) \quad (1.41)$$

для реакції ацилювання анілінів з одним або з двома замісниками в ядрі ацилюючими агентами у бензольному розчині. Вплив замісників у ядрі аніліну зводяться до змін енергії активації. Ці зміни для різних замісників приблизно постійні та не залежать від ацилюючого агента. Вивчено вплив змін структури ацилюючого агента на швидкість ацилювання. Вважається, що стеричні перешкоди, які впливають на геометрію перехідного комплексу, призводять до змін величини енергії активації, в цей же час на ці зміни накладається полярний ефект, який все ж таки впливає на енергію активації.

Для ацилювання заміщених анілінів хлорангідрідами у сумішах бензолу з нітробензолом та з бензонітрилом визначені параметри рівняння Арреніуса. Зі

збільшенням вмісту полярного компонента збільшується константа швидкості реакції та падає величина енергії активації, яка має мінімальне значення приблизно 25% перехідного комплексу, яке не змінюється при подальшому збільшенні його концентрації. Модель, яка походить з уявлення о зміні сольватації полярного активованого комплексу, дозволяє якісно пояснити ці факти.

В роботі [122] спектрофотометричним методом була вивчена кінетика ацилювання заміщених анілінів в сумішах оцтової кислоти з оцтовим ангідридом. Відносно аміну процес мономолекулярний. Якщо вміст оцтового ангідриду складає приблизно 45% загальної ваги, спостерігається максимум швидкості. Розраховано коефіцієнт активності f неіонізованої форми аміну. На основі отриманих результатів зроблено висновок, що лімітуючою стадією реакції є взаємодія неіонізованої форми аміну з позитивним іоном, який утворюється з оцтового ангідриду.

Реакція ацилювання ароматичних заміщених амінів оцтовим та бензойним ангідридами в нітробензолі спостерігалася в роботі [123]. Виявилось, що реакція протікає по паралельним некаталітичним і каталітичним потокам (каталіз - створюється в ході процесу карбоною кислотою). Розраховані константи швидкості не каталітичної та каталітичної реакцій. Досліджено вплив добавок оцтової кислоти та температури на ці реакції. Були визначені енергетичні параметри не каталітичного та каталітичного процесів та обговорено механізм досліджених реакцій.

Таким чином, аналізуючи літературні дані можна зробити висновок, що галузь окиснення ароматичних амінів практично не вивчена, а існуюча інформація досить суперечлива. В наступних розділах приведені результати досліджень реакції озону з ізомерними толуїдинами з метою вивчення впливу аміногрупи на кінетику і механізм взаємодії та можливості проведення селективного окислення по метильній групі субстрату.

1.4. Висновки до розділу 1

1. Реакції озону з алкілароматичними сполуками є досить складними й мало дослідженими. По найсучаснішим уявленням озонування алкілбензолів розглядається по двох напрямках:

- приєднання озону по подвійних зв'язках ароматичного ядра з подальшим його руйнуванням;
- атака озоном бічного ланцюга, який, у свою чергу проходить через стадію гідридного перенесення або по радикальному механізму.

2. Ініціювання каталітичної реакції озонування алкілбензолів зі збереженням ароматичного кільця здійснюється окисненою формою каталізатора, а селективність окиснення, передусім, залежить від співвідношення швидкості взаємодії озону з відновленою формою металу та субстратом, а також від величини окиснювально-відновлюваного потенціалу пари Me^{n+}/Me^{n+1} .

3. Аналізуючи літературні дані можна зробити висновок, що галузь окиснення ароматичних амінів практично не вивчена, а існуюча інформація досить суперечлива.

Розділ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Опис лабораторного обладнання для проведення процесу озонулізу

Для проведення процесу окиснення п-толуїдину озонвмісними газами використовувалася установка, принципова схема якої наведена на рис 2.1.

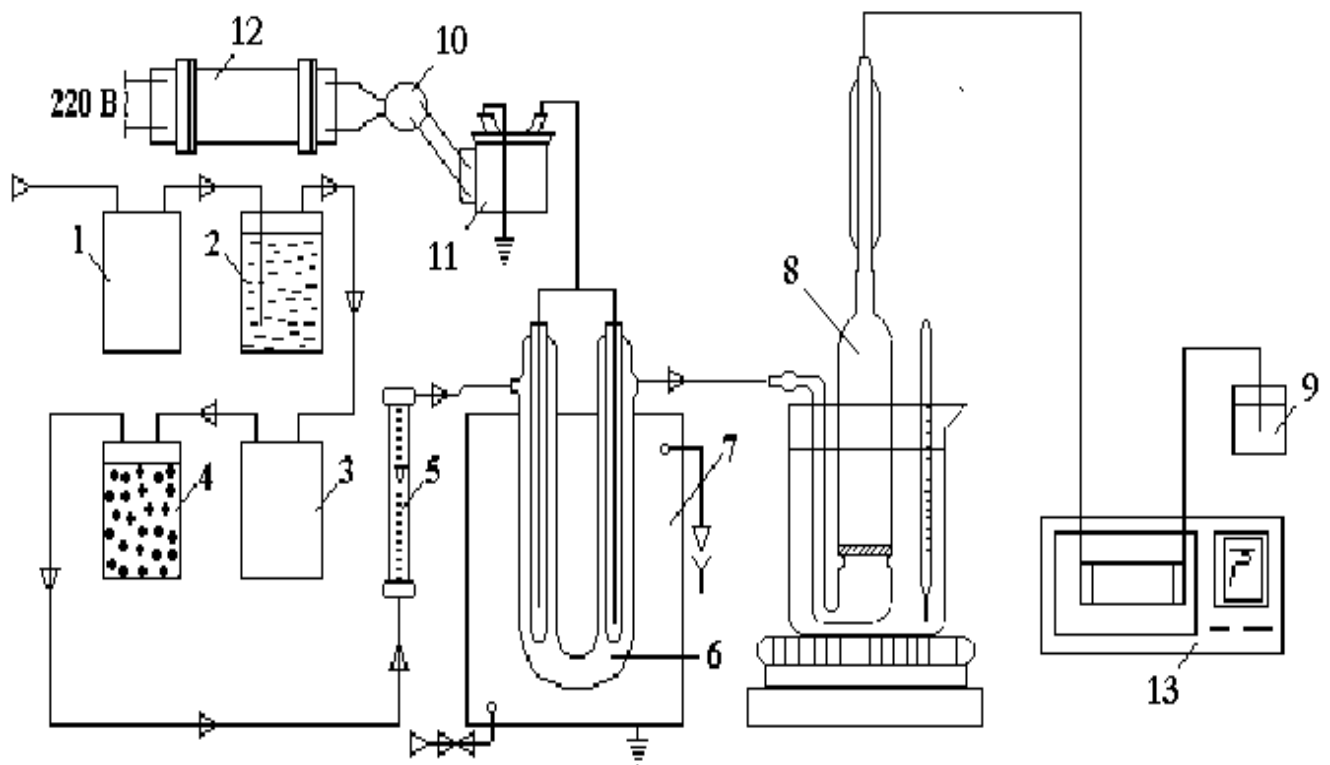


Рис. 2.1. Принципова схема установки для окиснення п-толуїдину озонвмісними газами

1-4 – система сушки; 5 – ротаметр; 6 – озонатор; 7 – водяна баня; 8 – реактор; 9 – склянка з йодидом калію; 10 – лабораторний автотрансформатор; 11 – підвищувальний трансформатор; 12 – стабілізатор напруги; 13 – озонметр.

Повітря для озонування надходить в ресивер під тиском 0,4 – 0,5 МПа. Далі повітря потрапляє на систему осушки газів, що складається з чотирьох склянок Тищенко, які з'єднані послідовно. Особливістю даного процесу є те, що склянка (2) заповнена моногідратом, а склянка (4) силікагелем. Осушений кисневмісний газ надходить в озонатор (6), структура якого складається з послідовно з'єднаних скляних елементів (U - подібні трубки), у які вмонтовані електроди у вигляді мідних стержнів, що наповнені розчином мідного купоросу. Живлення електричної схеми озонатора здійснюється за допомогою стабілізатора напруги типу З-0,9 (12). Електропостачання високовольтного трансформатора регулюється лабораторним автотрансформатором (10). Для підвищення напруги використовується підвищувальний автотрансформатор (11). Контроль електроживлення здійснюється амперметром (14) і вольтметром (15), що не показані на принциповій схемі установки для окиснення п-толуїдину озонвмісними газами. Озонатор поміщений у скляну посудину (7), через яку циркулює проточна вода. Концентрація озону в газовій фазі регулюється витратоміром (ротаметром). При сталих параметрах газу й напруги концентрація озону в газовій фазі залишається стабільною впродовж довгого часу. Отримані озонвмісні газу направляють у реактор (8), принципова схема якого наведена на рис.2.2.

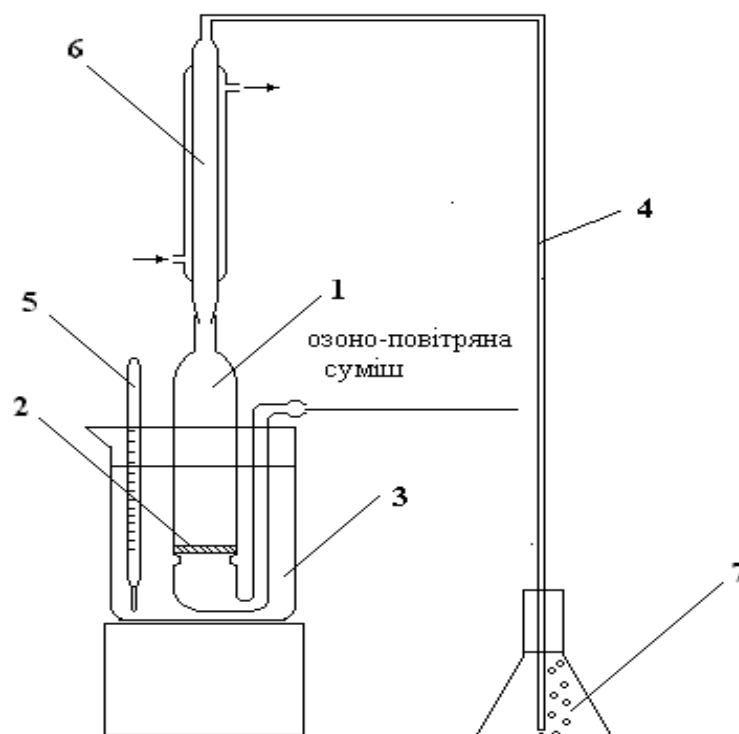


Рис 2.2. Реактор для проведення процесу озонування

1 – реактор; 2 – "шотт"; 3 – водяна баня; 4 – пекти; 5– термометр;
6 – зворотний холодильник; 7 – йодидна пастка.

В ході роботи застосовували два типи реакторів. Для вивчення кінетики утворення продуктів реакції окиснення ацетотолуїдину було використано реактор колонного типу, що наведений на рис.2.2. Для диспергування газового потоку в нижню частину реактору вмонтована скляна пориста перегородка (шотт). Для дослідження кінетики витрати озону на сполуки, які вивчалися, застосовували реактор типу “каталітична качка” (рис.2.3).

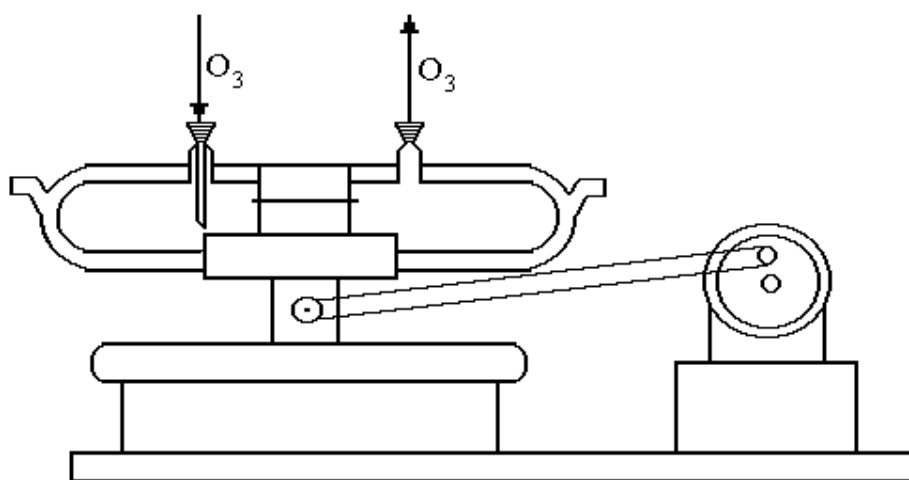


Рис.2.3 Реактор типу “каталітична качка”

2.2. Прилад для контролю вмісту озону в газовій фазі

Для дослідження концентрації озону в газовій фазі було використано спектрофотометричний метод, що базується на вимірюванні оптичної густини газового потоку в УФ-зоні. Для досягнення даної мети використовували спектрофотометр «СФ – 26 ЛОМО», у вимірювальну камеру якого було встановлено тефлонову проточну кювету з кварцовими віконцями. Постійну фіксацію

концентрації озону і моделювання результатів у вигляді кінетичної кривої здійснювали під час проходження озонвмісного газу по кюветі при встановленій довжині хвилі монохроматичного джерела освітлення. Постійний запис результатів аналізу вівся за допомогою потенціометра КСП-4, що був увімкнений в схему дослідження оптичної густини спектрофотометра, замість відлікового реохорда, з відградуваною шкалою оптичної щільності. Прилад КСП-4 здійснював автоматичну компенсацію фотоструму із записом його значення. Шкала КСП-4 градується в одиницях оптичної густини, а перерахунок до абсолютної концентрації озону проводився за рівнянням Бугера — Ламберта — Бера з використанням молярного коефіцієнта екстинції.

Відносна похибка вимірів не перевищує $\pm 5\%$. Показники чутливості приладу, для довжини оптичного ходу кювети від 10 до 100 мм, складала значення в інтервалі 10^{-7} моль/л озону.

2.3. Характеристика реагентів

Дослідження було проведено з використанням крижаної оцтової кислоти, бромідів калію з кваліфікацією “фармакопейний”, о-, м-, п- ацетамінотолуолів, отриманих з толуїдинів марки ”Ч” за допомогою процесу ацилювання та з перекристалізацією.

2.4. Визначення констант швидкостей реакцій озону з досліджуваними сполуками

Методика встановлення констант швидкостей реакції озону з досліджуваними сполуками базується на принципі безперервного пропускання озонвмісної суміші через термостатований реактор, що наведений на рис. 2.3 з розчинником, після заповнення якого вводився точний об'єм субстрату. Змішування газової й рідкої фази проводилося з частотою коливань, що дозволяє працювати в кінетичній області. Початкове витрачання озону вимірювалося за допомогою методу контролю

зміни концентрації озону на виході з реактору (аналіз концентрації озону до реактору й після проведення процесу проводили спектрофотометрично).

За умовами досліду між всіма пухирцями газу й навколишнім об'ємом рідини встановлюється рівновага:



$$k = \frac{\omega([O_3]_0 - [O_3]_l)}{[O_3]_p^n [ArCH_3]^m} \quad (2.2)$$

де ω – питома швидкість подачі газової суміші, s^{-1} ;

$[O_3]_0$ – концентрація озону на вході в реактор, моль/л.

$$\omega = \frac{\text{ВИТРАТА ПОВІТРЯ (л/год)}}{3600 \cdot V} \quad (2.3)$$

де V - об'єм розчину в "каталітичній качці", $V = 20$ мл.

Після розрахунків нами було отримано величину $\omega = 0,42 s^{-1}$.

де α – коефіцієнт розчинності озону в рідкій фазі;

2.5. Методики проведення аналізів

2.5.1. Йодометричний аналіз

Йодометричний вимір концентрації озону в газовій фазі був застосований в оціночних дослідах та полягав в поглинанні 5%-ним розчином КІ визначеного вмісту озону та з подальшим титруванням йоду, що виділився розчином тіосульфату натрію

$$[O_3] = \frac{V_m}{V_2} \cdot C_N \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, \quad (2.4)$$

де V_m - об'єм тіосульфату, витраченого на титрування розчину йоду, мл;

V_2 - витрата озонвмісного газу, л/год;

C_N - нормальність розчину тіосульфату.

2.5.2. Спектрофотометричний аналіз концентрації озону в газовій фазі

Визначення концентрації озону в газовій фазі виконувалося за допомогою спектрофотометричного методу, що заснований на вимірі оптичної густини газового потоку в зоні УФ випромінювання. Для цієї мети було використано озонometr, принцип роботи якого описаний в розділі 2.1. Вимір проводили за допомогою проточної кювети з довжиною оптичного ходу 70 мм у діапазоні УФ-спектру (254 – 256 нм). Чутливість приладу становили 10^{-7} моль/л.

Вимірювання концентрації озонвмісного газу проводили за допомогою пропускання через кювету озонвмісного газу і на діаграмній стрічці реєструвалися показання оптичної густини, що відповідали невідомій концентрації озону. Концентрація озону визначалася за допомогою формули 2.5:

$$[O_3] = \frac{D}{\epsilon l}, \quad (\text{моль/л}) \quad (2.5)$$

де $[O_3]$ – концентрація озону, моль/л;

D – оптична густина;

ϵ – коефіцієнт екстинції, 3030;

l – довжина кювети, 70 мм.

Похибка вимірів не перевищує $\pm 5\%$

2.5.3. Аналіз пероксидних сполук

Під час окиснення алкілароматичних речовин озонвмісними газами з великою селективністю утворюються пероксидні речовини. Наявність пероксидів визначають йодометричним методом.

Аналіз базується на такому принципі. До 1 мл реакційної маси додається 20 мл 5%-го розчину йодистого калію, суміш підкислювали 5 мл 0,1Н розчину H_2SO_4 . Підкислений розчин ставлять в темне місце на 30 хвилин. Після проходження часу витримання, розчин для аналізу необхідно протитруваликісне 0,1Н розчином тіосульфату натрію. Концентрацію озонідів розраховували за формулою 2.6:

$$[O_z] = \frac{V_T \cdot C_N}{Z}, \quad (2.6)$$

де V_T, C_N - об'єм і нормальність тіосульфату відповідно;

Z – кількість електронів, що пішли на відновлення кисневого мостику або пероксидних груп.

2.5.4. Аналіз продуктів окиснення п-ацетамінотолуолу в оцтовій кислоті

Якісне і кількісне визначення отриманих сполук здійснювали за допомогою методу газорідинної хроматографії на хроматографі ЛХМ-08МД з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці три метри, заповненій носієм "Інертон" АW-DMCS, із нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 у кількості 5% від маси носія за таких умов: температура випаровувача 250 °С; температура термостату 180 °С; швидкість газу-носія (азот) – 1,8; водню – 1,8; повітря – 18 л/год. У якості внутрішнього стандарту використано п-нітрохлорбензол.

Продукти окиснення ацетамінотолуолів озоном аналізували наступним чином: пробу 0,2 мл розводили в 0,4 мл води, в 0,4 мл бензолу та 0,4 мл п-нітрохлорбензолу (внутрішній стандарт). Отриману суміш перемішували та відбирали з органічного шару пробу в розмірі 3 мкл і вводили в хроматограф.

Кількісний аналіз хроматограм проводили за допомогою методу внутрішнього стандарту з урахуванням таких параметрів, як відносні поправочні коефіцієнти компонентів суміші. У якості розрахункового параметру використовували площі піків, які визначали за формулою 2.7:

$$S = h \cdot b \quad (2.7)$$

де h - висота піку;

b - ширина піку на половині його висоти.

Концентрацію кожного окремого компонента визначали за формулою 2.8:

$$C_i = \frac{C_{cm} \cdot S_i \cdot K}{S_{cm}} \quad (2.8)$$

де C_i – концентрація i -го компонента, моль/л;

$S_i \cdot S_{cm}$ – добуток часу утримання на висоту піку (для i -го компонента та стандарту);

C_{cm} – кількість доданого стандарту, моль/л;

K – коефіцієнт чутливості i -го компонента.

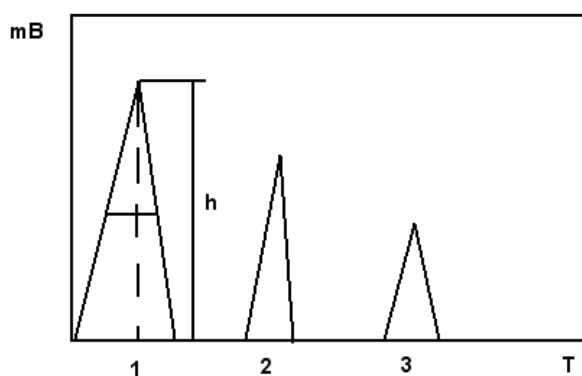


Рис. 2.4. Приклад для кількісного розрахунку хроматограм

1 – стандарт; 2 – п-ацетамінотолуол; 3 – п-ацетамінобензальдегід.

K – відносний поправочний коефіцієнт (табл. 2.1), що залежить від специфічності чутливості детектора до аналізованих речовин і умов хроматографічного поділу.

2.6. Висновки до розділу 2

1. Процес озонування п-ацетамінтолуолу в оцтовій кислоті проводили в реакторі колонного типу, принципова схема якого наведена на рис. 2.2. Дослідження швидкості взаємодії озону з амінотолуенами проводили в реакторі типу «каталітична качка».

2. Під час проведення досліду концентрацію озонвмісного газу визначали спектрофотометричним методом за допомогою спектрофотометра «СФ – 26 ЛОМО». Кількісний вміст утворених пероксидних сполук визначали титрометричним методом. Якісний і кількісний аналіз продуктів окиснення п-ацетамінтолуолу проводили хроматографічним методом на хроматографі «ЛХМ-08МД»

Розділ 3

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

У даному розділі наведені результати досліджень складу продуктів і кінетики реакції озону з ізомерними амінотолуолами в середовищі оцтової кислоти з метою з'ясування впливу нуклеофільних замісників, і їх положення в ароматичному кільці на механізм окиснення.

3.1. Продукти реакції амінотолуолів з озоном

Процес озонування ароматичних амінів є практично не вивченим, відомо лише, що у середовищі тетрахлорметану первинна атака озоном відбувається з високою швидкістю ($k_{\text{эф}} = 10^3 - 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, $t = 293 \text{ K}$) без взаємодії з ароматичним кільцем, а по неподіленій парі електронів атому азоту аміногрупи з утворенням нітроксильних радикалів. Подальший механізм окиснення практично не вивчений. У даній роботі проведені дослідження реакції озону з ізомерними амінотолуїдинами з метою отримання продуктів окиснення ароматичних метиламінів по метильній групі та отримання відповідних спиртів, альдегідів і кислот.

Дослідження кінетичних параметрів озону в реакціях з ацетамінотолуїдинами і його похідними проводили в оцтовій кислоті в реакторі, що працює за принципом “каталітична качка” при струшуванні його зі швидкістю не менш ніж 8 гойдань за секунду, що дозволяло працювати у кінетичній області (рис.3.1).

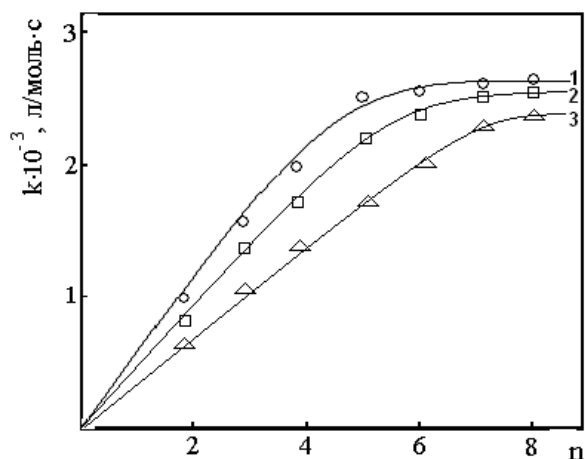


Рис. 3.1. Залежність значення константи швидкості реакції озону з ізомерними толуїдинами від кількості гойдань реактору за секунду. 1– п-толуїдин; 2– м-толуїдин; 3– о-толуїдин.

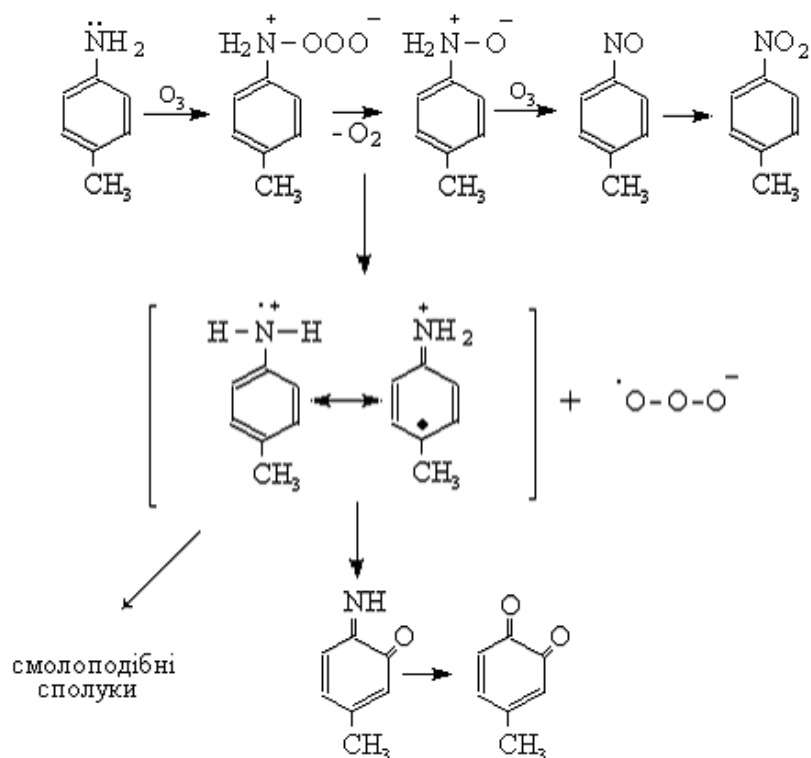
Визначення константи швидкості реакції озону з ізомерними толуїдинами в оцтовій кислоті проводили по методиці, згідно з якою реакцією ацилювання аміногрупи можна було нехтувати. Для цього субстрат розчиняли в інертному, по відношенню до ізомерних толуїдинів, тетрахлорметані і точний об'єм розчину субстрату в CCl_4 (1–5мл) вводили у реактор, що містив певний об'єм крижаної оцтової кислоти. Кінетику реакції вивчали, вимірюючи концентрацію озону в газовій фазі на виході з реактора протягом 0,5 хв. методом спектрофотометрії.

Як виявилось, при атмосферному тиску і температурі 293К окиснення ізомерних амінотолуолів озonom перебігає з високою швидкістю, без індукційного періоду і відбувається переважно, по вільній парі електронів атому азоту з утворенням, в основному, смолоподібних сполук, а також нітрито-, нітротолуолів і „слідів” толуолхінонів, продукти окиснення метильної групи в цих умовах не спостерігаються.

Отриманий нами склад продуктів майже не відрізняється від описаного у літературі і відповідає схемі перетворень, що запропоновано Бейлі [71,120] для реакції озону з ароматичними амінами (схема 1). Схема передбачає швидку атаку

озону по вільній парі електронів атому азоту з утворенням йон-радикальної пари, яка в залежності від структури аміну перетворюється у різноманітні продукти, більшість з яких є смолоподібні полімери невстановленої будови. Відсутність у продуктах реакції продуктів окиснення по метильній групі і ароматичному кільцю є наслідком того, що реакційна здатність амінотолуолів по цих напрямках майже на три порядки нижча, ніж по аміногрупі [121].

Схема 1. Реакції озону з ароматичними амінами



3.2. Продукти реакції ацетамінотолуолів з озоном

Напрямок атаки озonom можна змінити і спрямувати по метильній групі і ароматичному кільцю шляхом ацилювання аміногрупи, оскільки у цьому випадку утворюється більш міцний, ніж N-H, зв'язок – N-C, а вільна пара електронів на атомі азоту бере участь у спряженні з ацетильною групою. Визначена реакційна здатність ізомерних амінотолуолів і ацетамінотолуолів в реакціях з озоном підтверджує це припущення: після ацилювання амінотолуолу вона знижується на два порядки (табл.3.1, табл.3.2) і наближається до значення k_{ef} як для метилбензолів.

Константи швидкості взаємодії озону з ізомерними аміно- та
ацетамінотолуоломи при 288 K

Речовина	T, °C	$[ArH]_0$	$[O_3]_0 \cdot 10^{-5}$	D_n	D_k	α	ω	$k_{ef},$ л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	$\sqrt{\frac{[O_3]_0}{[ArH]_0}} \times 10^2$
о-толуїдин	15							2060	
м-толуїдин	15							2534	
п-толуїдин	15							2680	
о-ацетотолуїдин	15	0,25	6,83	1,45	0,06	1,82	0,42	2,14	1,65
о-ацетотолуїдин	15	0,1	7,54	1,6	0,19	1,82	0,42	1,71	2,74
о-ацетотолуїдин	15	0,2	8,01	1,7	0,1	1,82	0,42	2,01	2,00
о-ацетотолуїдин	15	0,15	8,01	1,7	0,14	1,82	0,42	1,75	2,31
м-ацетотолуїдин	15	0,2	8,72	1,85	0,11	1,82	0,42	1,83	2,09
м-ацетотолуїдин	15	0,1	7,26	1,54	0,15	1,82	0,42	2,14	2,69
м-ацетотолуїдин	15	0,05	6,13	1,3	0,19	1,82	0,42	2,67	3,50
м-ацетотолуїдин	15	0,025	4,95	1,05	0,29	1,82	0,42	2,42	4,45
п- ацетотолуїдин	15	0,026	8,01	1,7	0,39	1,82	0,42	2,98	5,55
п- ацетотолуїдин	15	0,05	8,01	1,7	0,22	1,82	0,42	2,96	4,00
п- ацетотолуїдин	15	0,095	7,54	1,6	0,15	1,82	0,42	2,35	2,82
п- ацетотолуїдин	15	0,175	7,78	1,65	0,08	1,82	0,42	2,59	2,1

При атмосферному тиску і температурі 293 K окиснення 4-ацетамінотолуолу озonom проходить без індукційного періоду і, переважно, по ароматичному кільцю (рис.3.2). Сумарний вихід продуктів окиснення по метильній групі складає 13,5 %, вихід озонідів – 79,5 %, неідентифікованих продуктів – 7,0 % (табл. 3.2).

Серед продуктів ароматичного характеру на початкових стадія окиснення переважає 4-ацетамінобензальдегід (12,6 %). На глибших стадіях – 4-ацетамінобензойна кислота (13,5 %) (рис.3.2а, кр.4). 4-ацетамінобензилацетат і 4-ацетамінобензилідендіацетат в продуктах реакції не знайдені.

Аналогічні результати отримані при окисненні м-ацетамінотолуолу (рис.3.2 б, табл.3.2) Вихід продуктів реакції по метильній групі знижується в 3 рази при окисненні о-ацетамінотолуолу (рис.3.2 в, табл.3.2). Зниження виходу продуктів окиснення по метильній групі при озонуванні о-ацетамінотолуолу до 4,2 %, вірогідно, пов'язане зі стеричними перешкодами, викликаними наявністю ацетаміногрупи в орто-положенні по відношенню до метильної, що веде до зниження стійкості ароматичного ядра до озонолізу.

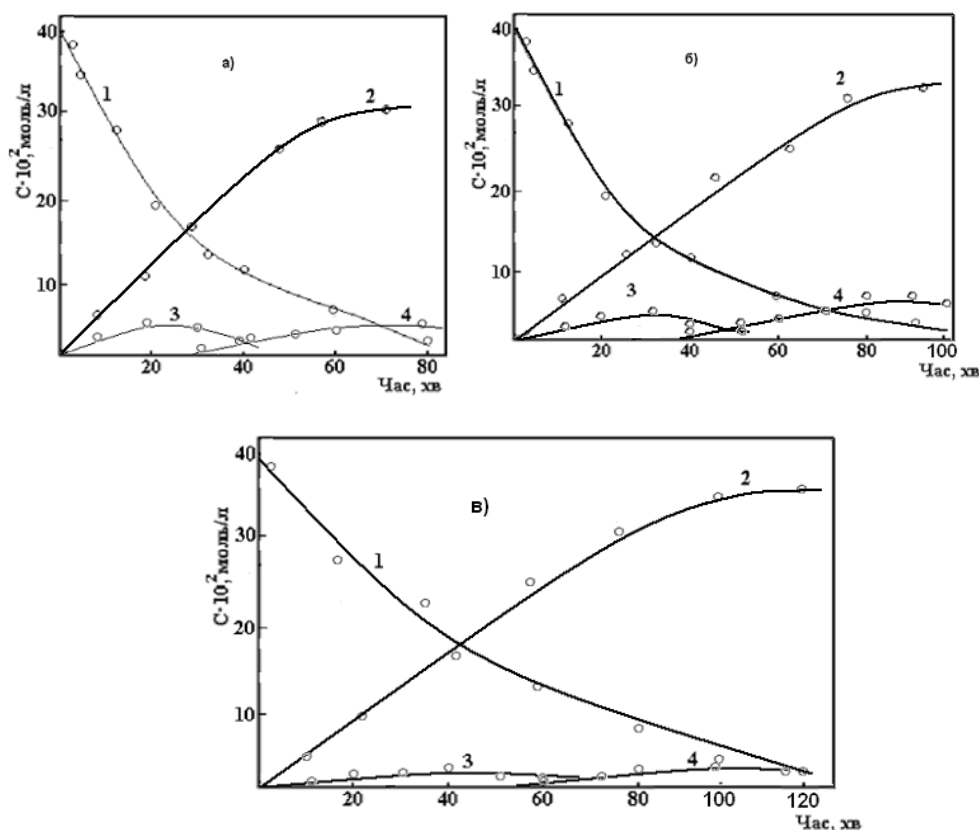


Рис.3.2. Кінетика окиснення 4-ацетамінотолуолу (а), 3-ацетамінотолуолу (б), 2-ацетамінотолуолу (в) озonom в оцтовій кислоті;

$T=293\text{ K}$; $[O_3]_0 = 0,4 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$; $V_{\text{ж}}=0,01\text{ л}$; швидкість газового потоку $-5,6 \cdot 10^4\text{ л/с}$.

Зміна концентрації ацетамінотолуолу (1); озонідів (2); ацетамінобензальдегиду (3); ацетамінобензойної кислоти (4).

Для уточнення хімічної природи озонідів після закінчення реакції окиснення толуїдинів було відігнано розчинник. Виділені, після відгонки, розчинника під вакуумом (5 мм.рт.ст.) пероксиди являють собою маслянисту в'язку рідину світло-

жовтого кольору, вони легко розчиняються в оцтовій кислоті, оцтовому ангідриді, але важко у тетрахлорметані, активно взаємодіють з йодидом калію та гідроксидом натрію. З йодидом калію пероксиди реагують протягом однієї години з виділенням молекулярного йоду у кількості, еквівалентній одній пероксидній групі (табл.3.3). Характер взаємодії з йодидом калію [122] та стехіометричний коефіцієнт реакції за озоном (≈ 1) дають можливість уявити будову пероксидів з однією гідропероксидною групою.

Таблиця 3.2

Окиснення ацильованих толуїдинів озоном при 293К; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$; $[ArCH_3]_0 = 0.4$ моль/л; $V_p = 0,01$ л.

Сполука	Ступінь перетворення, %	Селективність	
		за метильною групою	за ароматичним кільцем
о-ацетамінотолуол	90-95	4,2	92,8
м- ацетамінотолуол		11,4	82,6
п- ацетамінотолуол		13,5	79,5

Стехіометричний коефіцієнт за озоном розраховувався відповідно до вихідних даних, що приведені на рис. 3.3. Крива (1) характеризує концентрацію озону у вихідній газовій суміші, а крива (2) – концентрацію озону на виході з реактору. Виділена площа дорівнює кількості озону, що поглинається за час окиснення. Методом графічного інтегрування було знайдено $n \approx 1$.

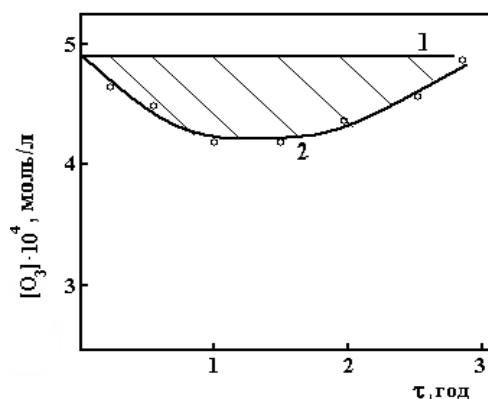


Рис. 3.3 Озонограма окиснення п-ацетамінотолуолу в оцтовій кислоті при 293К.

1 - початкова концентрація озону; 2– зміна концентрації озону протягом реакції.

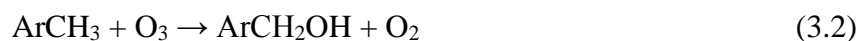
Таблиця 3.3

Вплив тривалості витримки суміші розчину пероксидів м-ацетамінотолуолу з йодидом калію на результати аналізу при 293 К. $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $V_p = 0,01$ л.

Сполука	Час окислення, хв.	Концентрація пероксидів, моль/л·10 ²	
		Після години витримки	Після 24 годин витримки
м-ацетамінотолуол	10	8,1	8,1
	20	12,3	12,2
	30	18,5	18,7
	40	22,6	22,5
	60	29,2	29,1
	80	32,1	31,9

Таким чином, експериментальні дані показують, що при озонуванні ацетамінотолуолів спостерігається два шляхи витрати озону: по метильній групі з утворенням, у якості кінцевого продукту, відповідної ацетамінобензойної кислоти та по ароматичному кільцю з утворенням пероксидів, причому переважною є реакція озонолізу ароматичного кільця (3.3).





3.3. Кінетика реакції окиснення ацетамінотолуолів озоном

Для отримання більш повної інформації про механізм витрати озону при його взаємодії з ацетамінотолуолами в оцтовій кислоті були вивчені кінетичні особливості цієї реакції.

Реакція озону з ізомерними ацетамінотолуолами в оцтовій кислоті при температурах до 293 K має перший порядок по кожній з реагуючих речовин, а ефективна константа швидкості не залежить від концентрації реагуючих компонентів (табл.3.1):

$$W_{\text{O}_3} = k_{\text{еф}} [\text{O}_3]_0 [\text{ArCH}_3]_0 \quad (3.4)$$

Виходячи з даних табл. 3.2, видно, що при великій концентрації ацетамінотолуолу і низьких концентраціях озону в реакційній суміші величина константи швидкості витрачання озону при температурах до 293 K не залежить від концентрації реагуючих речовин, тобто озон витрачається за неланцюговим механізмом, що пов'язано з його участю у первинній реакції з ацетамінотолуолом з утворенням вільних радикалів, ароматичного спирту та озонідів (рис.3.1-3.3).

При більш високих температурах (293 K і вище) константа швидкості починає залежати від концентрації реагентів, що підтверджує появу іншого шляху витрати озону (табл.3.4, рис.3.4).

Залежність констант швидкості реакції озону з п-ацетамінотолуолом від концентрації вихідних реагентів і температури.

Т, К	α	Початкова концентрація,		$\sqrt{\frac{[O_3]_o}{[ArH]_o}} \times 10^2$	k _{эф} , л/моль·с
		моль/л			
		[ArCH ₃] _o	[O ₃] _o ·10 ⁵		
293	1,70	0,04	5,40	3,67	31,73
		0,3	6,10	4,51	32,76
		0,2	8,40	6,48	33,14
		0,1	6,35	7,96	34,78
303	1,41	0,04	5,65	3,76	58,98
		0,03	6,50	4,65	64,10
		0,02	7,38	6,07	76,18
		0,01	7,62	8,80	97,28

При цьому ефективна константа швидкості реакції озону з ацетамінотолуолами починає проявляти залежність від початкової концентрації субстрату і озону. В умовах дослідів встановлюється лінійна залежність k_{эф} від $([O_3]_o / [ArH]_o)^{0,5}$. Відповідно до даних рис. 3.4:

$$k_{эф} = k' + k'' \left(\sqrt{[O_3]_o / [ArCH_3]_o} \right), \quad (3.5)$$

тоді швидкість витрачання озону в цих умовах:

$$W_{O_3} = k'[O_3]_o[ArCH_3]_o + k''[O_3]_o^{1,5} [ArCH_3]_o^{0,5}, \quad (3.6)$$

де k' і k'' – експериментальні параметри, які залежні від температури.

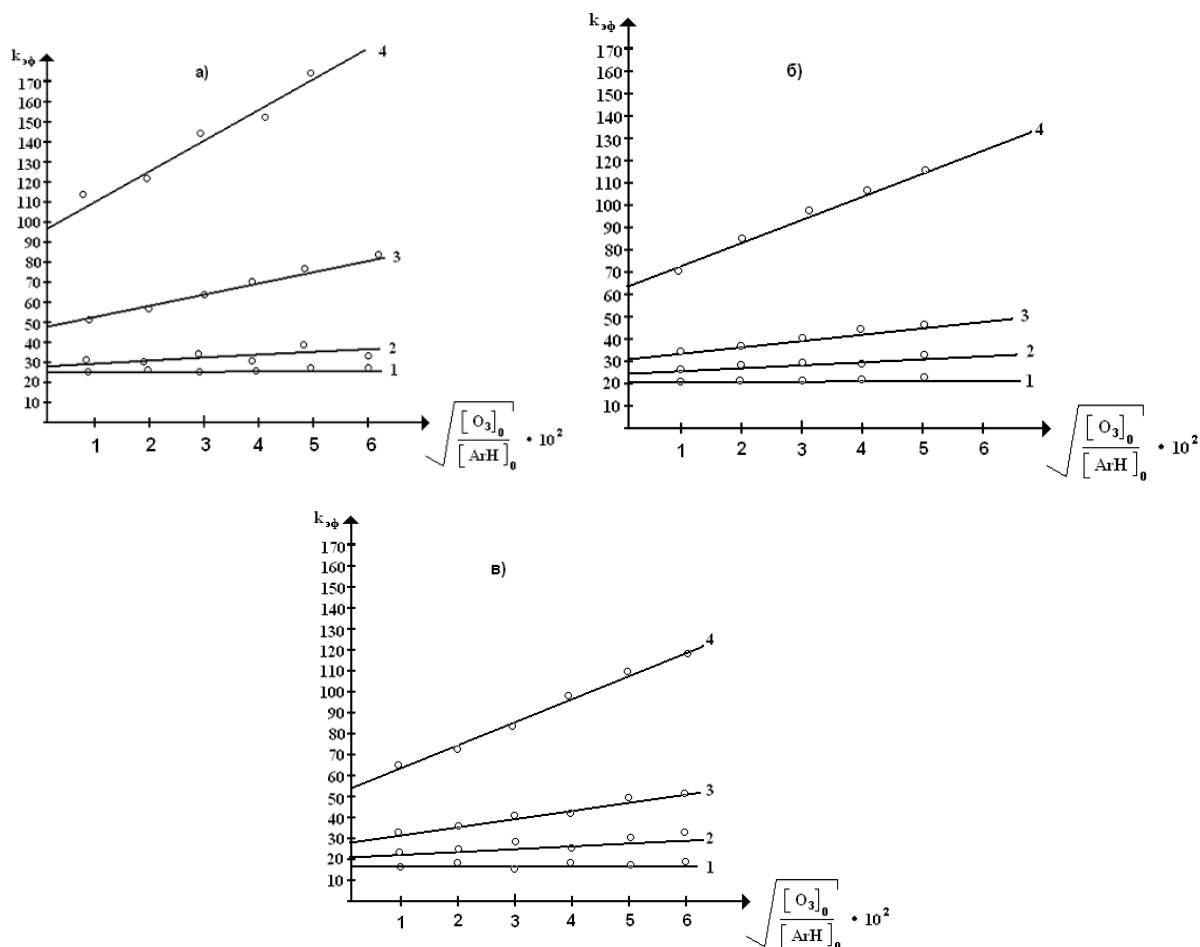


Рис.3.4. Залежність ефективної константи швидкості $k_{эф}$ від початкової концентрації озону та п-ацетамінотолуолу; м-ацетамінотолуолу; о-ацетамінотолуолу при температурах: 288К (1); 293К (2); 303К (3); 313К (4).

3.4. Механізм реакції озону з ацетамінотолуолами

Після вивчення кінетики реакції озону з ізомерними ацетамінотолуолами у розчині оцтової кислоти було відзначено декілька особливостей механізму цього процесу.

По даним [121] при озонуванні толуолу константа швидкості цієї реакції при 293К дорівнює $0,8 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$. При введенні в ароматичне кільце другої метильної групи константа швидкості зростає лише у п'ять разів (для п-ксилолу при 293 К, $k = 4,0 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ [1]), що відповідає теорії електронного впливу замісника на електрофільну атаку озonom по ароматичному кільцю. Однак, при введенні у молекулу толуолу

замість метильної групи аміногрупу, константа швидкості реакції озону з толуїдином зростає приблизно на три порядки ($(2,0-2,6) \cdot 10^3$ л/моль·с), що свідчить про зміну механізму озонування. Згідно з [122] озон, у цьому випадку, реагує переважно не по ароматичному кільцю, а по неподіленій парі електронів реакційній NH_2 - групи. Слід відзначити, що захист аміногрупи, шляхом її ацилювання, веде знов до зміни механізму реакції, який стає аналогічним механізму окиснення толуолу, про що свідчить зниження на два порядки константи швидкості озонування ацетамінотолуолів (табл. 3.1). Однак константа швидкості озонування ацетамінотолуолів все ж перевищує константу швидкості озонування толуолу в три рази, що, вірогідно, пов'язано з залишковим впливом пари електронів атома азоту в ацетаміногрупі на реакційну здатність субстрату в реакції з озоном.

Можливі варіанти витрати озону в реакціях ацетамінотолуолами за ланцюговим механізмом були розглянуті в роботах [1-25]. По-перше, ланцюгове витрачання озону може бути пов'язане з його реакцією гідроксильними радикалами, що утворюються по реакції (3.1). Проте, цією реакцією залучення озону в ланцюгове витрачання можна нехтувати, оскільки відношення констант швидкостей ($\text{HO}^\bullet + \text{ArCH}_3$) / ($\text{HO}^\bullet + \text{O}_3$) ≈ 1 [13], а концентрація ацетамінотолуолів в умовах дослідів на два порядки перевищує концентрацію озону.

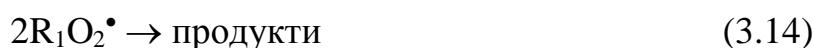
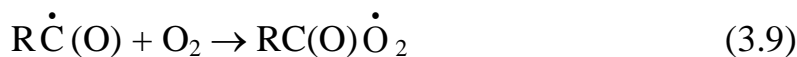
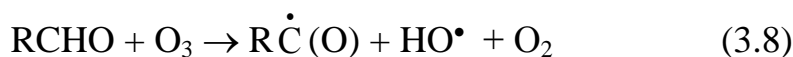
По-друге, при високому вмісті молекулярного кисню в розчині, як це має місце в наших дослідах ($[\text{O}_2] \gg [\text{O}_3]$), радикали ArCH_2^\bullet , що утворюються в системі, переважно, реагують молекулярним киснем, а не з озоном, і тому цей шлях ланцюгового витрачання озону є так само маловірогідним.

Більш обґрунтованою є ідея про ланцюгове витрачання озону в реакціях з продуктами термічного розкладання пероксидів, отриманих при озонолізі ацетамінотолуолів.

При температурах до 293 K пероксиди достатньо стійкі. Проте, з підвищенням температури вони розкладаються з утворенням аліфатичних альдегідів, спиртів і кислот. На рис. 3.5 наведені кінетичні криві термічного розкладання пероксидів, що при озонуванні п-ацетамінотолуолу. Видно, що розпад пероксидів починається при

температурі 293 K і в значній мірі залежить від температури. Характерним є той факт, що температура, при якій стає помітним термічне розкладання пероксидів, співпадає з температурою початку ланцюгового витрачання озону при озонуванні п-ацетамінотолуолу.

Сукупність приведених даних може свідчити про те, що ланцюгове витрачання озону переважно пов'язане з його участю в реакціях з низькомолекулярними кисневмісними сполуками – продуктами термічного розкладання пероксидів – аліфатичними альдегідами. Подібне тлумачення результатів експерименту дозволило провести наближений опис кінетики ланцюгового витрачання озону відповідно до схеми реакцій:



Вважаючи, що ініціювання ланцюгового процесу витрачання озону здійснюється по реакції з аліфатичним альдегідом із швидкістю $W_i \sim [RH][O_3]$, отримуємо $W_{O_3}'' = k''[RH]^{0.5} [O_3]^{1.5}$ або $W_{O_3}'' \sim [O_3]_0 \cdot \sqrt{W_i}$.

Вид залежності швидкості ланцюгової реакції від W_i і $[O_3]_0$ вказує на участь озону в лімітуючій стадії продовження ланцюгів (3.12) і (3.13) і квадратичному обриві ланцюгів (3.14). Протікання реакції (3.11) підтверджується якісною реєстрацією CO_2 в газах, що відходять.

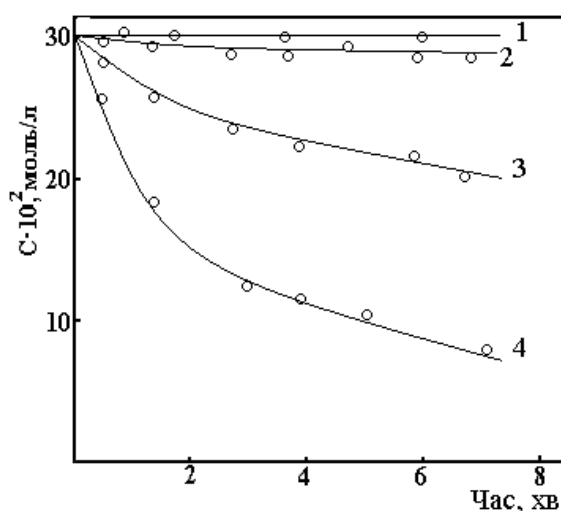


Рис. 3.5. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів п-ацетамінотолуолу при різних температурах.

1 – 288К; 2 – 293К; 3 – 303К; 4-313К.

У стаціонарному режимі окиснення за умови, що лімітуючою стадією є реакція (3.11), маємо:

$$W_{O_3}'' = \frac{k_{3.12}}{(2k_{3.14})^{0.5}} k_{3.8}^{0.5} [O_3]_O^{1.5} [ArH]_O^{0.5} \quad (3.15)$$

Отримане рівняння за своєю суттю відповідає рівнянню, записаному на підставі експериментальних даних, в якому:

$$k'' = \frac{k_{3.12}}{(2k_{3.14})^{0.5}} k_{3.8}^{0.5} \quad (3.16)$$

Для оцінки величини константи швидкості реакції продовження ланцюгів $k_{3.12}$, можна прийняти величину $k_{3.14} = 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [5] і $k_{3.8} \approx 4,3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [5], тоді для п-ацетамінотолуолу (при 313К, $k'' \approx 0,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) величини $k_{3.12} = 3,3 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

3.5. Висновки до розділу 3

1. Рідкофазне озонування ізомерних ацетамінотолуолів в оцтовій кислоті є складним йонно-радикальним процесом, в якому субстрат окислюється за неланцюговим механізмом, а озон витрачається по двох маршрутах: при температурах до 293 K переважаючим є неланцюгове витрачання, а при вищих температурах стає помітним витрачання озону за ланцюговим механізмом.

2. Озон витрачається не тільки в первинній реакції з субстратом, але і на стадіях продовження ланцюга в реакції з продуктами термічного розкладання мономерних пероксидів, отриманих при повному озонолізі ацетамінотолуолів.

3. Ланцюгове витрачання озону переважно пов'язане з його участю в реакціях з низькомолекулярними кисневмісними сполуками – продуктами термічного розкладання пероксидів – аліфатичними альдегідами. Подібне тлумачення результатів експерименту дозволяє провести наближений опис кінетики ланцюгового витрачання озону.

Розділ 4

ОХОРОНА ПРАЦІ

Під час виконання дослідів були задіяні шкідливі та небезпечні для організму людини речовини, тому необхідним є розробка та забезпечення заходів з охорони праці та дослідження негативної дії шкідливих чинників.

Дослідження було проведено у лабораторії кафедри хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету.

Експериментальна частина була виконана з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки [135].

4.1 Аналіз умов праці

4.1.1. Організація робочого місця

Експериментальна частина озонування амінотолуенів в оцтовій кислоті була проведена у лабораторії Національного авіаційного університету. Приміщення є спеціально обладнаним. В ньому знаходиться три витяжних шафи для проведення дослідів.

Розміри приміщення: довжина – 9,5 м, ширина – 3,0 м, висота – 3,0 м. Відповідно, об'єм кімнати становить 85, 5 м³.

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

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

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

Приміщення, в якому виконувалися дослідження оснащено умивальниками з протічною водою, лабораторним устаткуванням та електронними приладами для вимірювання показників.

4.1.2 Властивості сировини, напівпродуктів, готових продуктів та відходів

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, напівпродуктів, готових продуктів та відходів

Найменування речовини	Характер дії на організм людини	Клас небезпечності	ГДК, мг/м ³
толуїдини	Викликає головний біль, запаморочення, блідість, високий кров'яний тиск, тремтіння. При довготривалому контактуванні перетворює гемоглобін на метгемоглобін.	I	0,5
оцтова кислота	Опіки шкіри, порушення функцій нервової системи.	I	5,0
сірчана кислота	Подразнення й опік слизових верхніх дихальних шляхів, враження легенів. При потраплянні на шкіру викликає важкі опіки.	III	1,0
озон	Подразнення органів дихання, слизових оболонок, біль, зниження кров'яного тиску, розширення капілярів.	I	0,10

Пожежовибухонебезпечні властивості сировини, напівпродуктів, готових продуктів та відходів

Найменування речовини	Група горючості	Температура, °С			Межі поширення полум'я, °С	
		спалаху	займання	самозаймання	нижня	верхня
толуїдини	Горюча речовина	90	-	551	89	118
оцтова кислота	ЛЗР	38	61	465	35	76
Сірчана кислота	Негорюча пожежонебезпечна рідина	-	-	-	-	-
Озон *	-	-	-	-	-	-

*Має великий окиснювально-відновний потенціал, підтримує горіння.

4.1.3. Природне та штучне освітлення

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

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

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

В лабораторії знаходиться 4 світильники, розміром $0,5 \times 0,5$ м, що є джерелом штучного світла, та вікно, розміром $2,5 \times 2,0$ м, що є джерелом природного освітлення.

Показник освітленості робочих поверхонь у виробничих приміщеннях регламентується ДБН В.2.5-28-2006 і розраховується окремо для кожної кімнати. Метою даних розрахунків є встановлення найменших розмірів об'єкта розрізнення та встановлення розряду зорової роботи, яку можна виконувати у лабораторії з боковим одностороннім природним освітленням, якщо відомі такі параметри: площа приміщення – $28,5$ м²; кількість вікон – 1; розмір віна – $2,5 \times 2,0$ м.

Для цього визначаємо сумарну площу вікна (світлових прорізів):

$$S_{\text{вік}} = 1 \cdot 2,5 \cdot 2,0 = 5 \text{ м}^2$$

Площа підлоги у цьому приміщенні становить $S_{\text{підл}} = 28,5$ м².

За формулою визначаємо відносну площу світлових прорізів α :

$$\alpha = \frac{S_{\text{вік}}}{S_{\text{підл}}} \cdot 100 = \frac{5}{28,5} \cdot 100 = 18\%$$

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

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

За таблицею для виробничого приміщення для II розряду зорової роботи визначаємо нормоване значення коефіцієнта природного освітлення:

$$(KPO)_{\text{норм}} = 2,5\%$$

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

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

$$(KPO)_N = (KPO)_{\text{норм}} \cdot m_N = 2,5 \cdot 0,85 = 2,1\%$$

Розміри приміщення такі:

довжина приміщення $L=9,5$ м;

глибина приміщення $B=3$ м;

висота підвіконня – $0,7$ м.

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

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

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

Приймаємо, що розрахункова точка М умовної робочої поверхні знаходиться на відстані 1 м від стіни, яка найбільш віддалена від вікон, тобто відстань від точки М до зовнішньої стіни приміщення буде дорівнювати:

$$b = B - 1 = 3 - 1 = 2 \text{ м.}$$

Тоді $\frac{L}{B} = \frac{9,5}{3} = 3,2 \approx 3$, знаходимо також $\frac{B}{h} = \frac{3}{1,9} = 1,6 \approx 2$

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

Розраховуємо значення коефіцієнта r_l .

Для цього визначаємо спочатку відношення $\frac{b}{B} = \frac{2}{3} = 0,7$

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

Бокові стіни мають площу 18 м² протилежна від вікон стіна – $28,5$ м², тоді загальна площа стін $S_{\text{стін}} = 18 + 28,5 = 46,5$ м².

$$S_{\text{стелі}} = S_{\text{підлоги}} = 28,5 \text{ м}^2.$$

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

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

$$\rho_{сер} = \frac{\rho_{стелі} \cdot S_{стелі} + \rho_{стін} \cdot S_{стін} + \rho_{підлоги} \cdot S_{підлоги}}{S_{стелі} + S_{стін} + S_{підлоги}} = \frac{0,7 \cdot 28,5 + 0,3 \cdot 46,5 + 0,25 \cdot 28,5}{28,5 + 46,5 + 28,5} = 0,4$$

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

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

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

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

Для регульованих внутрішніх жалюзі $\tau_3=1$.

Загальний коефіцієнт світлопропускання вікон визначається за формулою:

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

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

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

Визначаємо коефіцієнт $K_{БВД}=1,2$.

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

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

Необхідна розрахункова площа вікон визначається за такою формулою:

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

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

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

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

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

4.1.4. Електробезпека

Лабораторія, за ступенем небезпеки ураження людини електричним струмом, відноситься до класу підвищеної небезпеки. Це пояснюється наявністю струмопровідних елементів, які виготовлені з металу або досить хороших діелектриків.

У приміщенні можливе ураження електричним струмом під час проведення досліджень, так як для цього застосовували електричні прилади. В лабораторії знаходяться такі електричні прилади, як сушильна шафа, витяжна шафа, термостат, електрична мішалка, трансформатор напруги та озонатор.

Вони можуть бути пошкодженими та неізольованими. Також можливий контакт приладів з вологою з подальшим замиканням фази.

Для правильної роботи з електроприладами необхідно дотримуватися правил використання електротехнічних засобів. Суворо забороняється торкатися електрообладнання мокрими руками. Штепсельні розетки та вилки повинні відповідати напрузі даної мережі. Не можна застосовувати саморобні побутові прилади.

Усі прилади повинні відповідати нормативно-технічній документації. Не можна працювати на незаземленому електрообладнанні. Також заборонено знімати та блокувати захисні пристрої обладнання. Не дозволяється виконувати роботи за їх несправності.

4.2. Пожежна безпека

В лабораторії наявні такі небезпечні вогнезаймисті елементи, як пластикові підвіконники, витяжні шафи, дерев'яні столи та стільці, пофарбовані електроприлади, елементи декору та реактиви. Відповідно до наявних вогнезаймистих елементів лабораторію можна віднести до класу можливої пожежі – «Е».

Відповідно до СНП 2.09.02-85, лабораторне приміщення відноситься до категорії Г та II ступеня вогнестійкості [136].

За своїми розмірами лабораторія відноситься до невеликих об'єктів (до 50 м²) і тому потребує наявності лише переносних вогнегасників.

Спираючись на довідникові дані та параметри даної лабораторії доцільним буде використання 1 порошкового вогнегасника ВП –9 з повною масою – 17,5 кг або 2 вогнегасників ВП – 5 з повною масою – 9,5 кг.

Відповідно до чинних вимог, відстань від місця розміщення вогнегасника і теоретично можливого місця виникнення пожежі не повинно перевищувати 70 м, також стенд з вогнегасниками не має заважати евакуації під час пожежі.

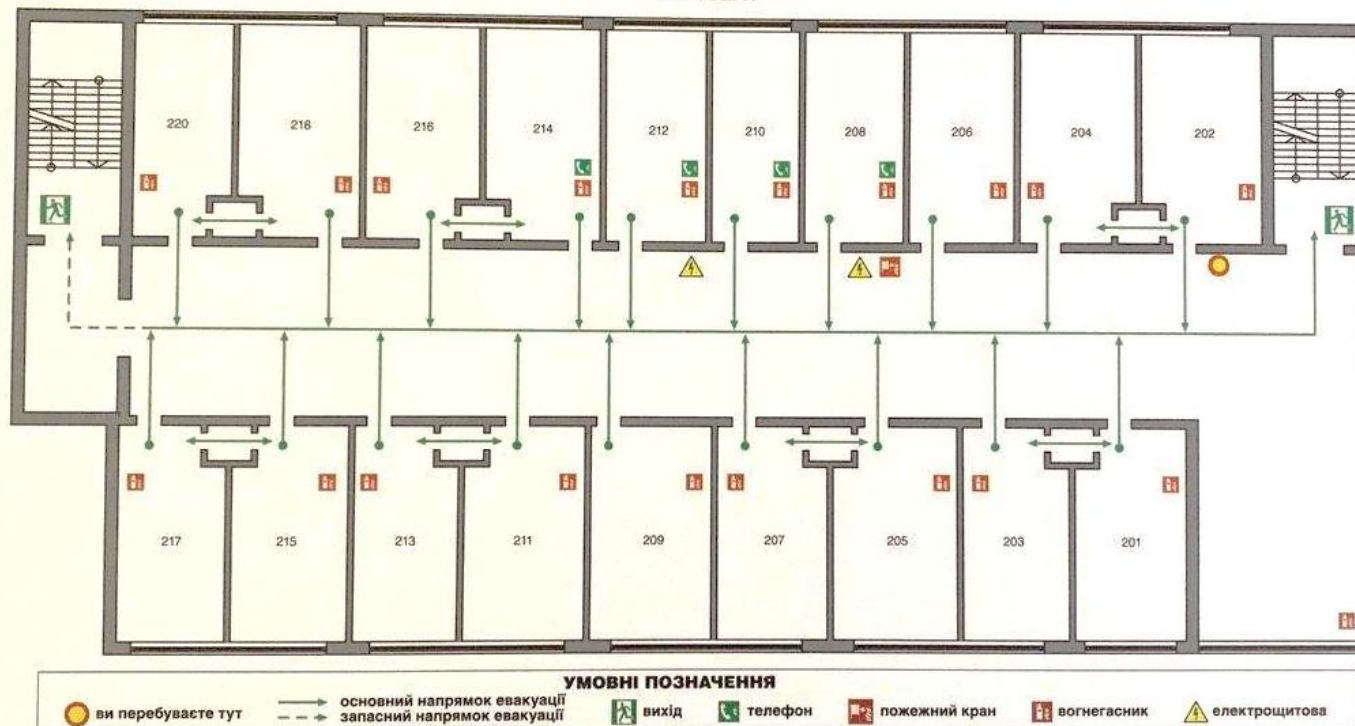
Спираючись на ці дані, найдоцільнішим місцем розміщення вогнегасника буде бокова стіна, що знаходиться на відстані не менше ніж 1,2 м до дверей та володіє достатньою висотою для розміщення даних засобів первинної боротьби з пожежею.

У випадках, коли характер пожежі стає неконтрольованим і силами первинних засобів боротьби неможливо її загасити, потрібно негайно повідомити про пожежу оперативно-рятувальну службу цивільного захисту по телефону. Після чого спокійно розпочати підготовку до евакуації за планом евакуації (рис. 4.1), зібравши

всі необхідні речі. План евакуації зазвичай знаходиться на кожному поверсі будівлі.
Приміщення, в якому проводився дослід, є двоповерховим.

**ПЛАН-СХЕМА ЕВАКУАЦІЇ
У РАЗІ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ
12 КОРПУС
2 ПОВЕРХ**

Проректор з економіки
та господарської роботи
Вінецька Р.М.



УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

- ви перебуваєте тут
- основний напрямок евакуації
- запасний напрямок евакуації
- вихід
- телефон
- пожежний кран
- вогнегасник
- електрощитова

ПРИ ПОЖЕЖІ, ВИНИКНЕННІ ЗАГРОЗИ РАДІАЦІЙНОГО, ХІМІЧНОГО УРАЖЕННЯ, ПОВІТРЯНІЙ ТРИВОЗИ, СКОСНІ ТЕРОРИСТИЧНИХ АКТИВ

- негайно повідомити про ситуацію, що склалася за телефонами 101, 102 та 497-53-94 (адміністрація університету), при цьому вказати адресу (пр. Комарова, 1, корпус 12), місце загрози, наявність людей, своє прізвище
- у разі виникнення пожежі: провести евакуацію людей і матеріальних цінностей; знеструмити приміщення; негайно розпочати гасіння пожежі із застосуванням вогнегасників та пожежних кранів; при виклику пожежного підрозділу обов'язково вислати відповідального працівника для зустрічі пожежного підрозділу і направлення його до місця пожежі; повідомити пожежні підрозділи про місце знаходження людей
- у разі загрози радіоактивного чи хімічного забруднення надіти ватно-марлеву пов'язку, попередньо змочивши її водою, розчином лимонної соди (при парах хлору), або розчином лимонної кислоти (при загрози ураження аміаком)
- у разі надходження інформації про загрозу терористичного акту терміново доповісти адміністрації університету та правоохоронним органам (СБУ, МВС, РУВС) і діяти згідно з їх розпорядженнями та рекомендаціями
- після виконання кожного з вищезазваних пунктів вийти з приміщення та корпусу через найближчі виходи найкоротшим шляхом, вказаним на план-схемі евакуації, для подальшої евакуації у спеціально відведені місця

Начальник служби пожежної безпеки Інж. Ів. А. І. Начальник господарського відділу Карко В. В.

Рис.4.1. План-схема евакуації для другого пове

4.3 Засоби захисту від шкідливих виробничих факторів

4.3.1 Засоби індивідуального захисту

Засоби захисту застосовують для запобігання або зменшення впливу на працюючих небезпечних й шкідливих виробничих факторів.

До засобів захисту висувають наступні вимоги: вони повинні забезпечувати високий ступінь захисної ефективності й зручність при експлуатації; повинні створювати найбільш сприятливі для людини співвідношення з навколишнім зовнішнім середовищем і забезпечувати оптимальні умови для трудової діяльності.

Засоби індивідуального захисту працюючих для вище перерахованих речовин є: фільтруючі промислові протигази марок: А, В. Для захисту органів подиху використовують респіратори «Пелюсток-90», «Астра».

Захисні окуляри ПО-1 або маски з органічного скла й ін. Спецодяг (штани й куртки або комбінезон, фартухи, рукавички або рукавиці) з кислотостійких тканин МХВ-30, ШЛ, нітрон, лавсан, сукно ШЛ-40, змішані тканини з лавсану й хлоропрену. Гумові чоботи. Використання захисних мазей, ожиряючі й мийні засоби.

Рекомендується щоденне прання спецодягу й натільної білизни. Обов'язкове зберігання в лабораторії чистої зміни спецодягу й білизни. Строге дотримання мір особистої гігієни. Миття рук теплою водою з милом і протиранням спиртом.

4.3.2 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 квартир.

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 – 3.

Аварійна вентиляція в лабораторії не передбачена.

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

4.4. Висновки до розділу 4

1. Експериментальна частина процесу озонолізу ізомерних амінолуенів в оцтовій кислоті проведена у лабораторії Національного авіаційного університету. Приміщення є спеціально обладнаним.

2. Під час проведення досліду можливе ураження організму продуктами озонолізу (озонідами) та парами озону, велика концентрація яких є надзвичайно шкідливою для організму людини.

3. Гранично допустима концентрація озону в повітрі робочої зони не повинна перевищувати $0,1 \text{ мг/м}^3$.

Для того, щоб повністю захистити організм від шкідливого впливу озону необхідно користуватися витяжними шафами, захисними екранами та пелюстковими респіраторами. Необхідно також користуватись проточно-витяжною вентиляцією.

Розділ 5

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

5.1. Характеристика вихідних речовин

Основним напрямом розвитку хімічної технології є інтенсифікація виробництва, зменшення кількості відходів, стічних вод та викидів в атмосферу. В хімічній технології активно використовуються окисно-відновні процеси, в яких окисниками виступають кисень або мінеральні окисники (перманганати та солі хромових кислот). Озон є більш активнішим окисником, ніж згадані вище; крім того, його використання дозволяє уникнути утворення великої кількості мінеральних відходів, відділення яких від продуктів реакції потребує додаткових витрат.

Озон (O_3) – алотропна модифікація кисню. Хімічно-активний газ блакитного кольору, що має різкий запах. При високих концентраціях є вибухонебезпечний. Утворюватись може декількома способами: перший – завдяки сонячній радіації, другий – під час блискавки, третій – в електромагнітних полях. Озоносфера – місцезнаходження озону у верхньому шарі атмосфери на висоті від 10 до 50 км із максимальною концентрацією на висоті 20-25 км. Цей шар захищає живі організми Землі від згубного впливу короткохвильової ультрафіолетової радіації Сонця. Зараз під впливом різних агресивних факторів, як-от польоти космічних ракет, висотних літаків, викидання в атмосферу хлорфторвуглеців цей шар руйнується. Використання аерозолів у багатьох країнах забороняється. Однак озоновий шар має властивість відновлюватись. Вміст озону у повітрі: влітку – до $7 \cdot 10^{-6} \%$, взимку – $2 \cdot 10^{-6} \%$. Санітарно допустима концентрація у повітрі – 0,1-0,16 мг/м³.

Молекула O_3 нестійка і за достатніх концентрацій у повітрі за нормальних умов мимовільно за кілька десятків хвилин [138] перетворюється на O_2 з виділенням тепла. Підвищення температури і зниження тиску збільшують

швидкість переходу в O_2 . За високих концентрацій перехід може носити вибуховий характер. Контакт озону навіть з малими кількостями органічних речовин, деяких металів або їх оксидів різко прискорює це перетворення.

У присутності невеликих кількостей HNO_3 озон стабілізується, а в герметичних посудинах зі скла, деяких пластмас або чистих металів озон за низьких температур ($-78^\circ C$) практично не розкладається.

Озон – потужний окисник, набагато більш реакційноздатний, ніж O_2 . Окиснює майже всі метали (крім Au , Pt та Ir) до вищих ступенів окиснення. Також окиснює багато неметалів, продуктом реакції яких в основному є кисень.

Озон у верхніх шарах атмосфери захищає нас від згубного впливу УФ-випромінювання, поглинаючи їх і значно знижуючи їх шкідливі властивості. Однак так званий «приземний озон» в нижніх шарах атмосфери дуже шкідливий, що й довели співробітники спеціалізованого дослідного центру агентства з охорони навколишнього середовища США (U.S. Environmental Protection Agency - EPA).

Висока окиснювальна здатність озону і утворення у багатьох реакціях за його участі вільних радикалів кисню визначають його високу токсичність. Вплив озону на організм є загальнотоксичним, подразнювальним, канцерогенним і мутагенним, а також може призводити до передчасної смерті. Найбільш небезпечний вплив високих концентрацій озону в повітрі на органи дихання прямим подразненням [139].

5.2. Сфери застосування озону

Застосування озону ґрунтується на його сильній окиснювальній і стерилізаційній дії. Під його впливом гинуть не лише бактерії, а й грибки та віруси. Тому використовується для стерилізації медичних інструментів, відбілювання і очищення масел. Отже, можна рахувати, що озон є санітаром навколишнього середовища.

Дослідження властивостей озону також показали, що озон можна використовувати в медицині для лікування та профілактики багатьох захворювань. Цей метод називається озонотерапією, але який не є клінічно доведений.

Давно розглядається застосування озону в якості високоенергетичного і разом з тим екологічно чистого окисника в ракетній техніці[140]. Загальна хімічна енергія, що вивільняється під час реакції згорання за участі озону, більша, ніж для простого кисню, приблизно на одну чверть (719 ккал/кг). Більшим буде, відповідно, і питомий імпульс. У рідкого озону більша густина, ніж у рідкого кисню (1,35 і 1,14 г/см³ відповідно), а його температура кипіння вища (-112 °C і -183 °C відповідно), тому в цьому відношенні перевага в якості окисника в ракетній техніці більша у рідкого озону. Однак перешкодою є хімічна нестійкість і вибухонебезпечність рідкого озону з розкладанням його на O і O₂, при якому виникає детонаційна хвиля, що робить застосування рідкого озону неможливим при нинішньому рівні техніки, за винятком використання стійких кисень-озонових сумішей (до 24 % озону). В чистому вигляді озон не застосовують, так як він хімічно нестабільний і до того ж токсичний.

Серед біологічних ефектів озону перші місця займають бактеріо-, фунгі- і вірусоцидний ефекти, що призводить до втрати життєдіяльності бактеріальної клітини і здатності її до розмноження. Озон вбиває всі відомі види негативних бактерій, в тому числі віруси гепатиту А, В, С, спори і вегетативні форми всіх відомих патогенних грибів.

Протизапальний ефект озону ґрунтується на його можливості окиснювати біологічно активні речовини, які беруть участь в розвитку і підтримці запального процесу організму.

Доведено, що озон підсилює дію інших лікарських препаратів за рахунок того, що він покращує доступ ліків до клітин, за рахунок розпушення їхніх мембран. Таким чином, понижуючи дози ліків вдвічі.

Озон позитивно впливає на еритроцити, збільшує еластичність їхніх мембран, тим самим покращується прохідність останніх судин та капілярів. Це дає змогу більшій кількості еритроцитів проникнути в ті ділянки хворого

організму, де недостатня кількість кисню, і збагатити її ним. Озон також підвищує проникливість кліткових мембран для глюкози, і це знижує рівень цукру в кров'яному руслі за рахунок кращого надходження глюкози в тканини.

В чистому вигляді озон не застосовують, так як він хімічно нестабільний і до того ж токсичний. На теперішній час набули популярності побутові озонатори для дезінфекції приміщень, наприклад для дому. Але при застосуванні такого приладу потрібно уважно ознайомитись із інструкцією.

В даний час 95 % питної води в Європі та США проходить підготовку з використанням озону. Озонування застосовують також при очищенні стічних вод від фенолів, нафтопродуктів, ціанідів, сульфідів та інших небезпечних для довкілля домішок.

Масштабне вивчення фізичних та хімічних властивостей цього нестійкого газу, його просторової локалізації дало можливість виділити атмосферний тропосферний та атмосферний стратосферний озон. Перший концентрується в приземному шарі і є забруднювачем, справляючи за умов підвищеної концентрації загальнотоксичний, подразнювальний, канцерогенний і мутагенний вплив на організми. Останній, будучи продуктом впливу сонячного випромінювання на атмосферний кисень, утворює у стратосфері на висоті 20-50 км над поверхнею Землі озоновий шар, який по-суті є рятівником планети від згубного жорсткого ультрафіолетового випромінювання. Руйнування озонового шару стало однією з наймасштабніших екологічних проблем, з якими людство увійшло у нове тисячоліття. Почали з'являтися так звані «озонові дірки» – місця, де концентрація озону в багато разів нижча, ніж мала б бути, в результаті чого ця частина атмосфери є набагато легше проникною для шкідливого ультрафіолету. У 1985 році вчені виявили першу озонову діру над Антарктидою, її діаметр становив 1000 км. Пізніше схожі за властивостями утворення, але значно меншого розміру, виявили над Арктикою.

Вирішення цієї глобальної проблеми можливе лише на планетарному рівні, тому прогресивно налаштована світова спільнота 22 березня 1985 року зібралась у Відні, де була прийнята рамкова угода – концепція збереження озонового шару, названа Віденською конвенцією.

16 вересня 1987 року в Монреалі (Канада) відповідно до Віденської конвенції був розроблений Монреальський протокол про речовини, що руйнують озоновий шар, який був підписаний і набув чинності 1 січня 1989 року. Його мета – захист озонового шару за допомогою скорочення (або припинення) виробництва і споживання деяких хімічних речовин, які руйнують озоновий шар. Експерти відзначають, що він є найефективнішим у світі багатостороннім договором з охорони навколишнього середовища.

Україна у 1985 році підписала, а наступного року ратифікувала Віденську конвенцію, а 20 вересня 1988 року приєдналася до Монреальського протоколу. Міжнародний день охорони озонового шару Землі проголошений Генеральною асамблеєю ООН в 1994 році і відзначається в пам'ять про день підписання Монреальського протоколу.

За висновками дослідників, які проводили роботи під егідою Програми ООН з навколишнього середовища, озоновий шар Землі починає повільно відновлюватися. Вчені підраховали: якщо країни, які підписали протокол, будуть його дотримуватися і в майбутньому, то можна сподіватися, що озоновий шар відновиться до 2050 року.

Незважаючи на труднощі перехідного періоду, Україна реалізувала свої зобов'язання по припиненню виробництва та використання озоноруйнівних речовин і впроваджувала стратегію по переходу країни на озонобезпечні речовини. За підтримки Всесвітнього екологічного фонду було реалізовано проект по вилученню із вжитку речовин, що руйнують озоновий шар. У рамках цього проекту найбільші підприємства України, які використовували озоноруйнівні речовини у виробничих процесах, отримали обладнання та устаткування, що дозволило вилучити з обігу близько 990 тонн озоноруйнівних речовин. Реалізація проекту та посилення державного регулювання створило передумови для припинення використання галонів та хлорфторвуглеців, які справляють найбільший озоноруйнівний ефект.

На теперішньому етапі виконання Монреальського протоколу здійснюється поступове виведення з обігу перехідних речовин – гідрохлорфторвуглеців. Міністерством екології та природних ресурсів України вже розроблений та

опрацьовується з іншими центральними органами виконавчої влади проект Закону України «Про озоноруйнівні речовини та фторовані парникові гази», який має забезпечити правові умови для захисту озонового шару та запобігання зміні клімату. Українська станція «Академік Вернадський», яка входить у десятку найважливіших озонотричних станцій в Антарктиці, проводить унікальні дослідження, що дозволяють отримати цілісне розуміння планетарних закономірностей та здійснювати прогнозування глобальних змін у довкіллі та їхніх проявів [139].

5.3 Характеристика відходів виробництва

В даній роботі розглянута можливість некаталітичного окиснення амінотолуолів озonom в середовищі органічних кислот. Особливістю цього процесу є відсутність великої кількості відходів, яка зазвичай утворюється при використанні таких традиційних окиснювачів як перманганат калію та солі металів зі змінним ступенем окиснення.

Даний процес можна розглядати в якості процесу переробки аміноароматичних відходів хімічної промисловості та отримання на їх основі аліфатичних пероксидів, ацетамінобензальдегідів та ацетамінобензойних кислот, що мають велику перспективу використання в таких галузях, як фармацевтика та органічний синтез.

Організація промислового процесу озонування аміноароматичних сполук та утворення на їхній основі цінних продуктів окиснення призведе до появи проблеми утилізації залишкового озону та суміші озонідів в середовищі оцтової кислоти.

Озон – безбаластний окисник, який відходів не утворює, тому й застосування якого є дуже актуальним з точки зору охорони навколишнього середовища.

Для проведення аналізу було використано малі кількості реагентів. Продукти отримані в результаті окиснення склали буквально декілька грамів і зливалися у спеціальну ємність для зливу органічних водів. Стічні води після проведення окиснення містять оцтову кислоту, пероксидні сполуки. Оцтову кислоту при необхідності можна виділити зі стічних вод методом перегонки або виморожування. Пероксиди термічно оброблюють, далі повторно окиснюють, зливають в окрему ємність і спалюють. Залишковий озон, який утворюється у місцях нещільного контакту складових конструкції установки, поглинається спеціальною пасткою, заповненою розчином йодистого калію.

Оцтова кислота – органічна сполука, одноосновна карбонова кислота складу CH_3COOH . За звичайних умов є безбарвною рідиною із різким запахом. Температура плавлення чистої кислоти дещо нижча від кімнатної температури, при замерзанні вона перетворюється на безбарвні кристали – це дало їй технічне найменування льодяна оцтова кислота.

Синтез розчинів оцтової кислоти (оцту) проводиться здебільшого методом ферментації, а для отримання чистої кислоти, у значних масштабах застосовуються методи карбонілювання метанолу, окиснення бутану й етанолу. Основним методом є отримання з метанолу.

Взаємодіючи з металами, лугами та спиртами, оцтова кислота утворює ряд солей та естерів – ацетатів (етаноатів).

Оцтова кислота – один з базових продуктів промислового органічного синтезу. Більш ніж 65% світового виробництва оцтової кислоти йде на виготовлення полімерів, похідних целюлози та вінілацетату. Полівінілацетат є основою багатьох ґрунтовних покриттів та фарб. З ацетатної целюлози виготовляють ацетатне волокно. Оцтова кислота та її естери важливі промислові розчинники та екстрагенти.

Застосування оцтової кислоти досить різноманітне. У хімічній промисловості з неї виробляють пластичні маси, різні барвники, лікарські речовини, штучне волокно (ацетатний шовк), незаймисту кіноплівку та багато інших речовин. Солі оцтової кислоти – ацетати алюмінію, хрому, феруму –

застосовують як протраву при фарбуванні тканин. Оцтова кислота має широке застосування і як розчинник.

У харчовій промисловості застосовується як консервант, регулятор кислотності та смакова приправа; в Європейській системі харчових добавок оцтова кислота має код E260.[7]

Перебуваючи у стані пари в повітрі, кислота пошкоджує очі, ніс та горло вже за концентрації понад 10 мг/м^3 . Серйозні наслідки спостерігаються при десятиденній повторюваній дії забрудненого кислотою повітря із вмістом до 26 мг/м^3 .

Низькоконцентровані розчини оцтової кислоти (близько 5%) можуть подразнювати слизові оболонки. Концентрована кислота значною мірою пошкоджує шкіру при контакті: у випадку її потрапляння, необхідно промити уражене місце великою кількістю води або розчину харчової соди. При проковтуванні оцтової кислоти спостерігається біль у стравоході і роті, це може призвести до появи нудоти і проблем із диханням. У цьому випадку необхідно ополоснути ротову порожнину і звернутися до лікаря.

Токсичні дози при споживанні кислоти людиною достеменно не відомі. Напівлетальною дозою для пацюків є 3310 мг/кг , для кроликів – 1200 мг/кг . Споживання людиною $89\text{-}90 \text{ г}$ чистої кислоти є вкрай небезпечним, а граничною кількістю для щоденного споживання є $2,1 \text{ г}$.

5.4 Технологія і обладнання знешкодження відходів

Для забезпечення екологічної безпеки виробництва необхідним є недопускання потрапляння в повітря залишкового озону та озону, що може утворитися в результаті технологічних несправностей озонаторів. Оскільки озон є сильним окисником, то його концентраціях в повітрі, що перевищує $0,1 \text{ мг/м}^3$,

призводить до окиснення оксидів азоду з подальшим перетворенням повітря в токсичне середовище.

На сучасних підприємствах проблему утилізації надлишкового озону та його технологічних витіків вирішують двома способами:

- встановленням пасток-фільтрів на основі йодиду калію, що дозволяють зв'язувати молекули озону;
- розбавлення озону чистим повітрям до гранично допустимих концентрацій та подальшим скиданням в атмосферу.

Для уловлення надлишкової кількості озону практикується встановлення озонових пасток, принцип роботи яких заснований на реакції озону з йодидом калію. Також доречним є встановлення йодидних фільтрів на основі йодиду калію та натронного вапна. Однак даний процес супроводжується великою кількістю технологічних процесів та затрат на постійне обслуговування фільтруючих та уловлюючих елементів і саме через це не користується великою популярністю.

Другий спосіб є найбільш поширеним методом утилізації викидів. Це пов'язано з відносною дешевизною процесу та легкістю впровадження технології на виробництві.

Розділення суміші озонідів в середовищі оцтової кислоти є досить складним та дорогавартісним процесом. Він може ґрунтуватися на багатьох методах розділення органічних сумішей, найпопулярнішим серед яких є перегонка продуктів.

Зважаючи на те, що дані продукти є досить цінним, то їхнього розділення є досить глибоким, що мінімізує утворення рідких відходів. Підкислююче середовище відправляється на регенерацію й подальше використання [140].

5.5. Висновки до розділу 5

Таким чином, процес озонування аміноароматичних сполук в середовищі органічних кислот не супроводжується утворенням великої кількості відходів.

Особливістю даного процесу є наявність невеликої кількості надлишкового озону, що виділяється в процесі проведення озонолізу. Проблема його знешкодження вирішується шляхом встановлення уловлюючих та фільтруючих елементів в містях викиду озону або розбавленням його великою кількістю чистого повітря і подальшим викиданням в атмосферу.

Проблема утилізації технологічних рідин не є такою нагальною. Це пояснюється високою селективністю процесу озонолізу та відсутністю великої кількості токсичних відходів, що не піддаються розділенню та подальшій переробці.

ВИСНОВКИ

1. Вивчено реакцію окиснення ізомерних толуїдинів озonom в оцтовій кислоті та знайдено, що вони взаємодіють з озonom з високою швидкістю ($k_{\text{эф}} = (2,0-2,7) \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$, $t = 293 \text{ К}$) переважно по аміногрупі з утворенням діазо-, нітросо- і нітросполук. Продукти окиснення по метильній групі субстрату в цих умовах не утворюються.

2. Захистити аміногрупи від атака озону вдається шляхом її попереднього ацилювання. Константа швидкості реакції озону з ізомерними ацетамінотолуолами, що дорівнює $17-24 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, на два порядки нижча за константу швидкості реакції толуїдинів з озonom, що свідчить про різний механізм протікання цих реакцій. На відміну від окиснення неацильованих амінів механізм атаки ацетамінотолуолів озonom стає аналогічним механізму озонування толуолу, тобто, окиснення переважно розвивається по C=C-св'язям ароматичного кільця з утворенням озонідів і далі – аліфатичних пероксидних сполук, а також по метильній групі з утворенням відповідних ацетамінобензойних кислоти.

3. Показано що, окиснення ізомерних ацетамінотолуолів озonom перебігає без індукційного періоду і, переважно, по ароматичному кільцю з утворенням аліфатичних пероксидів – 79-89 %. Серед продуктів окиснення метильної групи у початковий період реакції ідентифіковано ацетамінобензальдегіди, а на прикінці – ацетамінобензойні кислота, вихід яких складає 4-13 %. Озонування ацетамінотолуолів є складним йонно-радикальним процесом, в якому субстрат окиснюється за неланцюговим механізмом, а озон витрачається по двох маршрутах: при температурах до 293К переважаючим є неланцюгове витрачання, а при вищих температурах стає помітним витрачання озону за ланцюговим механізмом. Відповідно до цих маршрутів озон витрачається не тільки в первинній реакції із субстратом, але і на стадіях продовження ланцюга в реакції з продуктами термічного розкладання мономерних пероксидів, отриманих при повному озонолізі ізомерних ацетамінотолуолів.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ

ДЖЕРЕЛ

1. Строение, свойства и применение продуктов тонкого органического синтеза.//Составитель Шпак Л.П. – Рубежное, РФ ВНУ, 2004. – с.142.
2. Pichler Helmut. Obenaus Fritz. Die katalytische oxydation von methylaromaten mit luft in der gasphase.// Brennstoff. – Chemie.-1965.-V.46, №9.- S.258 – 264.
3. Ворожцов Н.Н Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. – М.: Госхимиздат, 1955. – 839 с.
4. Способ окисления органических веществ. Klar Richard. Process for carrying out the oxidation of organic materials. Австрал. Патент 239541 18.07.62.
5. Раковский С., Шопов Д. Озон. Промышленное применение. // Хим. и инд. – 1985. – Т. 57. - № 5.- С. 220-223.
6. Horvath M., Bilitzky L., Huttner J. Ozone. // Budapest Akad. Kiado. – 1985.– P. 350.
7. Soteland N. potential use of ozone in the pulp and paper industry. // masser Berlin. – 1981. – P. 283 – 292.
8. E. v. Gorup - Besanez. Uber die einwirrung der ozons auf organishe verbindungen. // Annalon dez chemic and pharmacic. - 1860 – Bd. 110 – S. 86 – 98.
9. 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 – 213.
- 10.Houreaux A., Renard A., Hebd C. R. Einwirkung von Ozon auf Pyrogallol // Liebigs Ann. Chem. - 1873. - Bd. 170. - S. 123 – 129.
- 11.Boeke J.D. Einwirkung von Ozon auf Pyrogallol // Ber. Dtsch. Chem.Ges. - 1873. - Bd.6. – S. 486 – 490.
- 12.Leeds A.R. Ueber die Einwirkung von Ozon, Nascirendem Semerstoff und Wasserstoffhyperoxd auf Benzol. // Ber. Dtsch.Chem. Ges. - 1881. - Bd.14. - S.975 – 996.

13. Mailfert M., Hebd C. R. Die Untersuchungen über Ozon // Ber. Dtsch. Chem. Ges. - 1882. - Bd. 15. - S. 1434 - 1445.
14. Long L. A review of ozonization of organic compounds // Jr. Chem. Rev. - 1940. - V. 27. - P. 437 - 493.
15. Harries C. D. Zur Darstellung des Ozons // Liebigs Ann. Chem. - 1905. - Bd. 343. - S. 311 - 319.
16. Renard A., Hebd C. R. Ueber das Ozobenzol // Ber. Dtsch. Chem. Ges. - 1895. - Bd. 12. - S. 540.
17. Otto M. Untersuchungen über Ozon // Ann. Chem. Phys. - 1898. - V. 13, №7. - P. 77-144.
18. Houreaux A., Renard A., Hebd C. R. Einwirkung von Ozon auf Pyrogallol // Liebigs Ann. Chem. - 1873. - Bd. 170. - S. 123 - 129.
19. Leeds A. R. Ueber die Einwirkung von Ozon, Nascirendem Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd auf Benzol. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. - 1881. - Bd. 14. - S. 975 - 996.
20. Renard A., Hebd C. R. Ueber das Ozobenzol // Ber. Dtsch. Chem. Ges. - 1895. - Bd. 12. - S. 540.
21. Renard A., Hebd C. R. Ueber das Ozobenzol // Ber. Dtsch. Chem. Ges. - 1895. - Bd. 12. - S. 540.
22. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic Compounds. // N-Y, L. Academic Press. - 1982. - 497p.
23. Bailey P. S., Ward J. W., Hornish Complexes of ozone with carbon π -systems // J. Amer. Chem. Soc. - 1971. - V. 93. - P. 3552-3555.
24. Bailey P. S., Ward J. W., Carter T. P., Nich Jr. E., Ficher C. M., Khashab A-I. Y. Studies concerning complexes of ozone with carbon system // J. Amer. Chem. Soc. - 1974. - V. 96, №14. - P. 6136-6140.
25. White H. M., Bailey P. S. Ozonation of Aromatic Aldehydes. // J. Org. Chem. - 1965, № 9. - P. 3037-3041.
26. Pryor W. A., Norio O., Church D. F. Formation of a charge transfer complex, its thermal and the mechanism of decomposition of the hydrotrioxide // J. Am. Chem. Soc. - 1982. - V. 104, №21. - P. 5813-5814.

27. Pryor W.A., Gleicher G.J., Church D.F. Reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with ozone. Linear free-energy relationships and tests of likely rate-determining steps using simple molecular orbital correlations // *J. Org. Chem.*-1983.- V.48, №23.- P. 4198-4202.

28. Pryor W.A., Cleicher G.J., Church D.F. Relative reactivities of alkylbenzenes and related compounds toward ozone. The mechanism of ozonation of benzylic positions // *J. Org. Chem.*- 1984.-V. 49, № 14.- P.2574-2578.

29. Pryor W.A., Giamalva D., Church D.E. Kinetics of ozonation. 3. Substituent effects on the rates of reaction of alkenes // *J. Am. Chem. Soc.* - 1985.-V.107, №9.- P.2793-2797.

30. Giamalva D., Church D.E., Pryor W.A. A comparison of the rates of ozonation of biological antioxidants and oleate and linoleate esters // *Biochem. and Biophys. Res. Commun.* - 1985.- V.133, № 2.- P.773-779.

31. Ogimachi N., Andrews L. J., Keefer R. M. The Free Energies and Entropies of Formation of Alkylbenzene – Iodine Complexes // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1955. - V. 77. - P. 4202-4207.

32. Keefer R. M., Andrews L. J. The Free Energies and Heats of Formation of the Polyalkylbenzene – Iodine Monochloride Complexes // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1955. -V. 47. - P. 2164-2167.

33. Nakagawa T. W., Andrews L. J., Keefer R. M. The Kinetics of Ozonation of Polyalkylbenzenes // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1960. - V.82. - P. 269-276.

34. Farhi M., Morel Mme, Cavigneux. Ozone O₃. “Cahiers notes docum. Inst. nat. secure.”, 1965г. - №40. – P. 207-210

35. Большая советская энциклопедия // Гл. ред. А.М.Прохоров. Изд 3-е. М.:Советская энциклопедия, 1974. – Т. 18. – 632с.

36. Галстян Г.А. Реакции алкилбензолов и их кислородпроизводных с озоном: Дис... док. хим. наук : 02.00.03 - Львов: ЛПИ,1992. - 368с.

37. Soteland N. potential use of ozone in the pulp and paper industry. // *masser Berlin.* – 1981. – P. 283 – 292.

38. С.Д. Розумовський, Г.А. Галстян, М.Ф. Тюпало Озон та його реакції з аліфатичними сполуками: Монографія. – Луганськ: видавництво СУДУ, 2000. – 318 с.
39. Ozone chemistry and technology. // Adv. Chem. Ser.- V.21.- Washington-1979.
40. О механизме хемилюминесценции в реакциях жидкофазного окисления органических веществ озонем. Шляпинтых В.Я., Кефели А.А., Гольденберг В.И., Разумовский С.Д. «Доклад АН СССР», 1969.- 186.- №5.- С. 1132-1135
41. Якоби В.А. Окисление ароматических соединений озонем: Дис...Докт.хим.наук: 05.17.05.– М., 1982.– 330 с.
42. E. Von Gorup-Besanez // Liebigs Ann. Chem. - 1863. - Bd. 125. - S. 207 в кн.: Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds // N-Y, L . Academic Press. - 1982.- V 12. - P.19.
43. Houreau A., Renard A., Hebd C. R. Einwirkung von Ozon auf Pyrogallol // Liebigs Ann. Chem. - 1873. - Bd. 170. - S. 123.
44. Boeke J.D. Einwirkung von Ozon auf Pyrogallol // Ber. Dtsch. Chem.Ges. - 1873. - Bd.6. – S. 486.
45. Leeds A.R. Ueber die Einwirkung von Ozon, Nascirendem Semerstoff und Wasserstoffhyperoxd auf Benzol. // Ber. Dtsch.Chem. Ges. - 1881. - Bd.14. - S.975.
46. Mailfert M. Hebd C. R. Die Untersuchungen über Ozon // Ber. Dtsch.Chem. Ges. - 1882. - Bd.15. - S.1434.
47. Long L. Areview of ozonization of organic compounds // Jr. Chem. Rev. - 1940. -V. 27. - P. 437.
48. Harries C. D. Zur Darstellung des Ozone // Liebigs Ann. Chem.- 1906. - Bd. 343. - S. 344.
49. Renard A., Hebd C. R. Ueber das Ozobenzol // Ber. Dtsch.Chem. Ges. - 1895. - Bd.12. - S.540.
50. OTTO M. UNTERSUMUNGEN ÜBER OZON // ANN. CHEM. PHIS. - 1898. - V. 13, №7. - P. 77-144.
51. Harries C. D., Waiss V. Uber das Ozobenzol // Ber. Dtsch. Chem.Ges. - 1904. -Bd.37. - S. 3431.

52. Harries C. D., Waiss V. Ozonide der aromatischen Kohlenwasserstoffe // Liebigs Ann. Chem. 1906. - Bd. 311. - S. 360.

53. Molinari E. Nene allgemeine Reaktion zur Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe // Ber. Dtsch. Chem.Ges. - 1907. - Bd.40. - S. 4154.

54. Harries C. D. Über die Einwirkung des Ozons auf dreidache Bindungen // Ber. Dtsch. Chem.Ges. - 1907. - Bd.40. - S. 4905.

55. Molinari E. Über die Einwirkung des Ozons auf dreidache Bindungen // Ber. Dtsch. Chem.Ges. - 1908. - Bd.41. - S. 585.

56. Harries C. D. Über die Einwirkung des Ozons auf dreidache Bindungen // Ber. Dtsch. Chem.Ges. - 1908. - Bd.41. - S. 1227.

57. Levine A. A., Cole A. G. The ozonides of ortho-xylene and the structure of the benzene ring // J. Am. Chem. Soc. - 1932. -V. 54. - P. 338.

58. Wibaut J. P., Haaijman P. W. Ozonisier o – Xylol. Struktur Benzolringer // Nature (London). - 1939. - V. 144. - P. 290.

59. Haaijman 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 bons in the benzene ring // Real.Trav. Chim. Pays-Bas. -1941. - V. 60. - P. 842.

60. Wibaut J. P. The application of ozonolysis to the study of the structure of aromatic compounds // Bull. Soc. Chim. Fr. - 1950. - P. 998-1005.

61. Wibaut J. P. Ozonation and ozonolysis of aromatic and heterocyclic compounds in the determination of structure of molecules // J. Chim. Phis. Chim. ibid. - 1956. - V. 53. - P. 111.

62. Wibaut J. P. L' Ozonation et l' ozonolyse de composés aromatiques et hétérocycliques dans la détermination de la réactivité de système cyclique // End. Chim. Belge. - 1955. - V. 20, №1. - P. 3-18.

63. Wibaut J. P. . Ozonation and ozonolysis of aromatic and heterocyclic with regard to the reactivity of the ring systems // Chimia. - 1957. – V. 11. - P. 298.

64. Bailey P.S. The reaction of ozone with organic compounds // Chem.Rev. - 1958. - V. 58, №4. - P.925-1010.

65. Fonrobert E. Das. Ozon. // Chemie in Eiareldarstellungen.–1916.–Bd. 9.– S. 282.
66. Fonrobert E. In Die Methoden der Organischen chemie (J. Houben. Ed.) 3 rd. // Thieme, Leipzig. – 1930. - V. 3. - P. 406.
67. Wilstätter R. Über Fortshritte in der Enzyn – Isolierung // Ber. Dtsch. Chem.Ges. - 1926. - Bd.59. - S. 1.
68. Kooyman E. C., Ketelaar J. A. The difference in reactivity of aromatic bonds // Real. Trav. Chim. Pays-Bas. - 1946. - V. 65. - P. 859-864.
69. Разумовский С.Д., Шопов Д.М., Раковски С.К., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями// София. Болг. АН. - 1983. - 287 с.
70. Bailey p.s. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic compounds // n-y, 1 . Academic press. - 1982.- V. L2. - P.497.
71. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями.- М.: Наука, 1974- 322с.
72. Criegee R. Nenes aus der Chemie der Oxonide.// Chimia.- 1968 - 22 - №10.- S.392.
73. Criegee R. Ozone.// Chem. Zeitung.- 1975. - В.99. - №3.- S. 138—141.
74. 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.
75. Якоби В.А., Галстян Г.А., Ристер И.А. Газофазное окисление толуола озонном.// Нефтехимия.- 1974- Т.14.-№3.- С.399—403.
76. Кимиссаров В.Д., Кимиссарова И.Н. Образование фенола при озонлизе бензола.// Изв. АН СССР. Сер.хим.- 1973.- №3- С. 677—679.
77. Bailey P.S., Ward I. W., Carter T.P. Stadis Concerning Complexes of ozone with Carbon Systems.// J. Amer. Chem. Soc.- 1974.- V.96.- P. 6136—6140.
78. Якоби В.А. Озонирование ароматических соединений.//Реакционная способность органических соединений.- М.: МХТИ.- 1978.- №103.- С. 66—46.
- 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.

79. Шляпинтох В.Я. Карпухин О.Н. Постников Л.М., Захаров И.В., Вичутинский А.А., Цепалов В.Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. „Наука” – 1966.

80. Механизм каталитического аутоокисления этилбензола и тетралина в присутствии солей кобальта и брома. Захаров И.В. „Кинетика и катализ, 1974. – 15.- №6. – С.1457-1465

81. Окисление соединений трехвалентного хрома озоном. Якоби В. Я., Галстян Г. А., Галстян Т. М. „Журнал прикладная химия”, 1975.- 48.- №1.- С.16-19.

82. Handbuch der technischen. Elektrochemie. Engelhart V., Leipzig. – 1933.

83. Фиошин М.Я. „Химическая промышленность”, 1971. – 10.- №4

84. Якоби В.А., Бочкарева Т.П., Козорез Л.А., Чусова Л.Л., Шпак Л.П. Авт. свид. №262 106; Бюлл. изобр., 1970.- №6

85. Влияние воды на реакцию каталитического окисления некоторых метилароматических углеводородов в уксусной кислоте при повышенных температурах. Александров В. Н. „Кинетика и катализ”, 1979.- 20.- №2.- С.357-361.

86. Влияние концентрации воды и кобальтбромидного комплекса на начальную скорость окисления диметилнафталина. Евсюхин Г. Г., Куликов В. Н., Манцуров В. Д., Маневич Л. Е, Флид Р. М., 1976.- 50.- №1.- С.223-225.

87.Потапенко Э.В., Галстян Г.А., Галстян А.Г., Шпак Л.П. Каталитическое окисление 3-нитротолуола озоном в среде уксусного ангидрида.//Вісник Східноукраїнського державного університету. – 1999. –№4.– с.10–13

88. Плужник И. М., Галстян Г.А. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с толуолом в уксусной кислоте // Нефтехимия. - 1999. - Т.39, №2.- С.120-123.

89. Способ получения бензолкарбоновых кислот: А.с. 372907 СССР, МКИ С 07 с 51/32 / В.А.Якоби, С.М.Тютюнник, Г.А.Галстян, В.Я.Дьяченко, Б.А.Костицин, П.П.Гнатюк (СССР).– №1403883; Заявлено 16.02.69; Без права опубликования в открытой печати.

90. 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.

91. Кинетика окисления этилбензола в уксусной кислоте с кобальтбромидным катализатором. Сапунов В. Н., Дигурорева Л. К., Лебедев Н. Н. „Кинетика и катализ”, 1975. – 15.- №3.- С.610-616.

92. Исследование сольватации ионов кобальта в водных растворах с помощью оптических спектров поглощения. Антипова-Каратаева И. И., Вайнештейн Э.С. „Журнал неорганическая химия”, 1961.- 6.- №4.- С.816-824.

93. Связь энергии и энтропии при ацилировании. Часть 1. Влияние структуры и полярности заместителей. Часть 2. Влияние среды. Venkataraman H.S., Hinshenwoold Cyril. Energy – entropy relation in acylation. Part 1. Effects of structure and of polar substituents. Part 2. Medium effects. “J. Chem. Soc.”, 1960.- Dec.- 4977-4985; С. 4986-4992 (англ.).

94. W. Strecker, H.Thienmann. Chem. Ber., 1920.- №53.- S.2096.

95. W. Strecker, M Baltes. Chem. Ber., 1921.- №54.- S.2693.

96. Розумовский С.Д., Баташова Л.С., «Высокомолекулярные соединения», 1936.- №11а.- 589.

97. Александров Ю.А., Шеянов Н.Г., „Журнал общая химия”, 1969.- №39.- С.141.

98. Сірник Я.К. „Успіхи химии”, 1959.- №28.- С.3031.

99. Ozone chemistry and technology. // Adv. Chem. Ser.- V.21.- Washington-1979.

100. Механизм окисления некоторых ароматических аминов надуксусной кислотой. Ibne – Rasa Khairat M., Edwards John O/ The mechanism of the oxidation acide. “”J. Amer.Chem. Soc.”, 1962.- 84.- №5.- С. 763-768 (англ.).

101. Окисление воздухом в растворе пиридина. Кимура Сакудзиро. Aerial oxidation in pyridine solution. 2. “Кору Тару, Coal Tar”, 1963.- 15.- №9.- С.443-444 (японск.).

102. Жидкофазное окисление алкилароматических соединений. Procédé pour l’oxydation en phase liquide de composes aromatiques alkyl – substitutes. [Snia

Viscosa soc., Nazionale Industria Applicazioni Viscosa S. P. A.]. Франц. Патент 1293468, 2.04.62.

103. Контролируемое окисление органических соединений Ce^{4+} . Окисление толуолов. Trahanovsky Walter S., Young L. Brewster. Controlled oxidation of organic compounds with cerium (IV). II. The oxidation of toluenes "J. Organic chem.", 1966.- 31.- №6.- С. 2033-2035 (англ.).

104. Кинетическое определение меди с п-толуидином. Атанасова Б., Димитрова А. «Научный труд Высш. исслед. институт – Пловдив», 1967.- 5.- №1.- С. 77-88 (болг., рез. русск., франц.).

105. Об окислении ароматических аминов. Manolov K.R., Stamatova V.T. Üdie Oxidation aromatischen Amine. "Mikrochim. Acta", 1970.- 2.- С. 222-228 (нем.; рез. англ.).

106. Исследование процесса взаимодействия ароматических соединений с озоном в присутствии катализаторов. Галстян Г.А., Якоби В.А., Галстян Т.М., Соколова С.М., Тарасенко А.Б. Сборник «Каталитические реакции в жидкой фазе ч. 3». Алма-Ата, 1974.- С.591-593.

107. Окисление алкилароматических соединений. De – Radzitzky Pierre M. J. G., d'Ostrowics. [Labofina, Soc. An.]. Патент США, класс 260-592, (С 07 С. 49/70), №3898288, заявление 17.11.71., №199721, опубл. 5.08.75.

108. Кинетика окисления анилина и замещённых анилинов хлорамином – Т. Radhakrishnamurti P.S., Prasad Rao M.O. Kinetics of oxidation of aniline and substituted anilines by chloramines – Т. "Indian J. chem.", 1976.- В 14.- №10.- С. 790-792 (англ.).

109. Образование азопроизводных при мягком окислении твёрдых топлив. Olcay Aral, Gaines Alec F., Yacan Ahmet, Yürüm Yuda. Formation of azo compounds during the mild oxidation of solid fuels. "Fuel", 1974.- 53.-№3.- С. 23-224 (англ.).

110. Изучение кинетики жидкофазного окисления озоном органических соединений. Комиссаров В.Д., Герчиков А.Я. «Кинетика и катализ», 1974.-15.- №4.- С. 916-921.

111. Кинетика окисления ароматических аминов комплексом трёхвалентного железа с 2,2'-бипиридином. Subbaiah K.V., Murty P.S.N., Murty

B.A.N., Rao Subba P.V. Kinetics of oxidation of aromatic amines by iron (III) – 2,2'-bipyridyl complex. "J. Indian chem. Soc.", 1979.- 56.- №12.- С. 1213-1216 (англ.).

112. Окисление пероксидисульфатом. Часть 6. Идентификация продуктов окисления анилина и замещённых анилинов. Rajeev, Gupta R.C., Srivastava S.P. Peroxydisulphate oxidations. Part 6. Identification of oxidation products of aniline and substituted anilines. "Indian J/ Chem.", 1974.- 12.- №6, С. 656-657 (англ.).

113. Кинетика окисления анилина и замещённых анилинов броматным ионом. Vijayalakshmi, Sundaran E.V. Kinetics of oxidation of anilines, substituted anilines by bromate ion. "Indian J. Chem.", 1979.- 17.- №5.- С. 495-497 (англ.).

114. Окисление толуидинов на освещённых поверхностях окиси цинка. Kasturirangan Nema, Ramakrishnan V., Kuriacose J.C. Oxidation of toluidines in illuminated zinc oxide surfaces. "Indian J. Technol.", 1981.- 19.- №8.- С. 327-329 (англ.).

115. Кинетика каталитического окисления анилина и замещённых анилинов йодатом натрия при постоянной ионной силе раствора. Rao Prasada M.D., Padmanabha J. Kinetics of catalysed & uncatalysed oxidation of aniline & substituted anilines by sodium iodate at constant ionic strength. "Indian J. Chem.", 1980.- A19.- №10.- С. 984-986 (англ.).

116. Кинетика и механизм окисления анилина и замещённых анилинов трёхвалентным Таллием. Изменения механизма от ионного к радикальному в присутствии трёхвалентного рутения. Radhakrishnamurti P.S., Pati S.N. Kinetics & mechanism of oxidation of aniline & substituted anilines by Tl (III). A change from ionic to radical partway in presence of Ru (III). "Indian J. Chem.", 1980.- A19.- №10.- С. 980-983.

117. Окисление метилзамещённых анилинов в HSO₃F. Руденко А.П., Аверьянов С.Ф., Зарубин М.Я. «Доклад АН СССР», 1985.- 281.- №5.- С.1122 – 1126.

118. Влияние pH на озонирование ароматических соединений. Ozonation of aromatic compounds pH – dependence. Gilbert E. "Water Sci. and Technol", 1982.- 14.- №8.- С. 849 – 861 (англ.).

119. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds // N-Y, L. Academic Press. 1982. V. 2. P. 136.
120. Галстян Г.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. №4. С. 775.
121. 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.
122. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds // N-Y, L. Academic Press. 1982. V. L2. P. 497.
123. Кинетика и механизм ацилирования ароматических аминов в системе уксусная кислота – уксусный ангидрид. Бельский В.Е., Винник М.Н., «Известия Академии Наук СССР. Серия хим.», 1964.- №1.- С. 40-45.
124. Кинетика ацилирования ароматических анилинов уксусным и бензойным ангидридами в нитробензоле и его смесях с уксусной кислотой. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. «Укр. хим. журнал», 1966.- 32.- №2.- С. 174-186.
125. Высшие алифатические надкислоты. 6. Окисление первичных аминов. Lefort Daniel, Four, Colette, Pearches Andree. Peracides aliphatiques superieurs. 6. Contribution á l'étude de l'oxydation des amines primaires. "Bull. Soc. Chim. France", 1961.- №12.- С. 2378-2382 (франц.).
126. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. – Л. – Химия. - 1985. – 528 С.
127. Лазарев Н.В. Вредные вещества. – М. – Химия. - 1976.
128. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник/ Под ред. А.Н. Баратова. – М. – Химия. - 1987. – 270 С.
129. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности: справочник/ под ред. И.В. Рябова. – М. – Химия. - 1970. – 335С.
130. Макаров Г.В. Охрана труда в химической промышленности. – М. - Химия. - 1989. – 496 С.
131. ДНАОП 0,03-3.01-71. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий. СН 245-71. – М.: Стройиздат, 1971. – 96 с.

132. Жидацький В.Ц., Джигирей В.С., Мельников А.В. Основи охорони праці. Підручник. – Львів: Афіша, - 2000. – 350 с.

133. «Охрана труда и окружающей среды» в дипломных проектах (работах). Методические рекомендации к выполнению раздела/ Сост. Л.Ф. Горбас, В.Н. Цебренко – Рубежное. - РФ ВНУ. - 2001. – 30 С.

134. Методические указания к выполнению раздела «Гражданская оборона» в дипломных проектах для студентов V-VI курсов всех специальностей и форм обучения/ Сост. Горбас Л.Ф., Потапенко Э.В. – Рубежное. - РФ ВУГУ. - 2000. – 15 С.

135. Ісаєнко В. М. Екологія та охорона навколишнього середовища. Дипломне проектування: Навч. посіб. / Ісаєнко В. М., Криворотько В. М., Франчук Г. М. – К.: Книжкове вид-во НАУ, 2005. – 192 с.

136. СНиП 2.09.02-85. Производственные здания.

137. Русаловський А. В. Розрахунок природного освітлення. К. – 2006. – 21 с.

138. XII Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы региона и пути их разрешения». Омск, май 2018 года.

139. <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%B7%D0%BE%D0%BD>.

140. Лунин В.В., Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С. Теория и практика получения и применения озона. Издательство Московского университета, 2016. – 416 с. ISBN 978-5-19-011046-3.