

Потапенко Е.В., Ісасенко І.П.

РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З АЛКІЛНАФТАЛІНАМИ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

Вивчено процес окиснення алкілнафталінів озonom в оцтовій кислоті. Встановлено, що основним напрямом реакції є деструкція ароматичної структури з утворенням продуктів пероксидного характеру (озонідів). Сумарний стехіометричний коефіцієнт по озону при 20 °С коливається в межах від 1,83 до 1,94. Знайдено, що озоніди добре розчинні в оцтовій кислоті, ацетоні, реагують з КОН та КJ. Показано, що при взаємодії з КJ виділяється молекулярний йод в кількості, яка еквівалентна двом пероксидним групам. Реакція перебігає в одну швидку стадію, що дає підстави стверджувати про утворення мономерних пероксидів. Вихід продуктів реакції зі збереженою ароматичною структурою не перевищує 2,5 %. Серед продуктів окиснення бокового ланцюга метилнафталінів виявлено відповідні нафталальдегіди та нафтоїні кислоти, а у випадку 2-етилнафталіну – 2-ацетилнафталін. Хінони ідентифіковано при озонуванні 2-метилнафталіну. Досліджено кінетику озонолітичних реакцій. Показано, що швидкість витрачання озону в реакції з 1-метилнафталіном при температурах до 40 °С описується кінетичним рівнянням другого порядку і залежить від концентрації алкілнафталіну та озону в першому ступеню. При більш високій температурі зазначена закономірність порушується і стає помітним ланцюгове витрачання озону. Встановлено, що при окисненні 2-метил- та 2-етилнафталінів озон витрачається тільки неланцюговим шляхом в широкому інтервалі температур. Запропоновано механізм окисдації, відповідно до якого ланцюгове витрачання озону пов'язане з його участю в реакціях з продуктами термічного розпаду мономерних пероксидів. Показано, що відсутність ланцюгового шляху витрачання озону у випадку окиснення 2-метил- або 2-етилнафталіну пов'язано з утворенням гідропероксиду з іншою структурою ніж гідропероксид, який утворюється в процесі озонолізу 1-метилнафталіну. Заміщення атому Гідрогену при карбонільній групі на CH_3 - або CH_2CH_2 -радикал є причиною того, що при термічному розпаді ці пероксиди перетворюються у відповідні сполуки, які не здатні викликати ланцюгове розкладання озону.

Ключові слова: озон, алкілнафталіни, оцтова кислота, деструкція, озоніди

Актуальність дослідження. Дослідження проблеми селективності процесів окисдації вуглеводнів, в тому числі і ароматичних має два важливі аспекти: з одного боку збільшення селективності процесу веде до підвищення продуктивності по цільовому продукту, що значно покращує економічні показники процесу та впливає, в цілому, на економічний стан країни виробника. З іншого боку, збільшення селективності дозволяє зменшити утворення побічних продуктів, які, в значній мірі, є шкідливими речовинами і їх необхідно утилізувати, що веде до покращення екологічного стану довкілля (один з напрямків Green Chemistry) [1].

Процеси окисдації ароматичних вуглеводнів ведуть до утворення цілої низки цінних промислових продуктів, які містять в своєму складі Оксиген. В своїй більшості ці реакції проводять в рідкій фазі з використанням різних окисників та каталізаторів. Мабуть, не буде перебільшенням, якщо сказати, що проблем в цій галузі більше, ніж прикладів вдалого розв'язання цих завдань [2, 3].

Отже, русі світу до сталої хімічної та енергетичної економіки, вдосконалення та розвиток процесів окиснення потребує пошуку ефективних окисдаційних систем, які б дозволяли проводити реакції з більш високою селективністю та з меншими енергозатратами і були екологічно безпечними. З цієї точки зору, використання озон виглядає досить перспективним, враховуючи його екологічну чистоту та високу реакційну активність, яка дозволяє при низьких температурах реагувати практично зі всіма класами органічних сполук [4 – 8].

Для отримання більш повної інформації щодо реакцій, які перебігають в системі «озон – алкілнафталін» в даній роботі показані результати досліджень кінетики та механізму озонолізу 1-метил-, 2-метил- та 2-етилнафталінів в оцтовій кислоті.

Методика експерименту. Дослідження проводилися в реакторі типа «каталітична качка», в якому змішання газової і рідкої фаз досягалося за рахунок його струшування зі швидкістю, що дозволяє працювати в кінетичній області. Концентрацію озону на виході з реактору у газовій фазі, визначали спектрофотометричним методом, який базується на вимірі оптичної щільності газового потоку в УФ-області. Вимір проводили в проточній кюветі з довжиною оптичного ходу від 10 до 70 мм в діапазоні УФ-спектру 254 – 290 нм. Визначення концентрації озону проводили наступним чином. Через кювету пропускали озонорідину суміш і на діаграмній стрічці фіксували показання оптичної щільності, які відповідають певній концентрації озону.

Методика визначення констант швидкостей реакції озону зі сполуками полягала в безперервному пропусканні озонорідинної суміші через термостатований з розчинником, після насичення якого вводився точно вимірний об'єм субстрату. Змішання газової і рідкої фаз досягалося за рахунок струшування реактора зі швидкістю, яка дозволяє працювати в кінетичній області. Початкова швидкість витрачання озону вимірювалася по зміні концентрації озону на виході з реактора [9].

Ідентифікацію та кількісний аналіз нафталіну, алкілнафталінів, ацетилнафталіну та 2-метил-1,4-нафтохінону проводили методом газорідинної хроматографії на колонці довжиною 2 м × 2 мм, заповнена носієм – хроматон N-AW, з нанесеною на нього нерухомою фазою ПНФС-6 в кількості 5 % від маси носія при наступних

умовах: температура випарника – 250 °С, температура термостата – 160 °С, швидкість газу носія (азот) – 1,8 л/год., швидкість водню – 18 л/год., швидкість кисню – 18 л/год. Концентрації нафтоїних кислот та нафталальдегідів в реакційній сумішці визначали за методиками, які наведено в роботі [6].

Результати досліджень та їх обговорення. Реакція озону з алкілнафталінами в оцтовій кислоті протікає з утворенням пероксидних сполук – продуктів руйнування ароматичної системи субстрату (озонідів). Сумарний стехіометричний коефіцієнт по озону при 20 °С коливається в межах від 1,83 до 1,94 (табл. 1).

Таблиця 1

Окиснення алкілнафталінів озоноповітряною сумішшю в оцтовій кислоті при 20 °С.

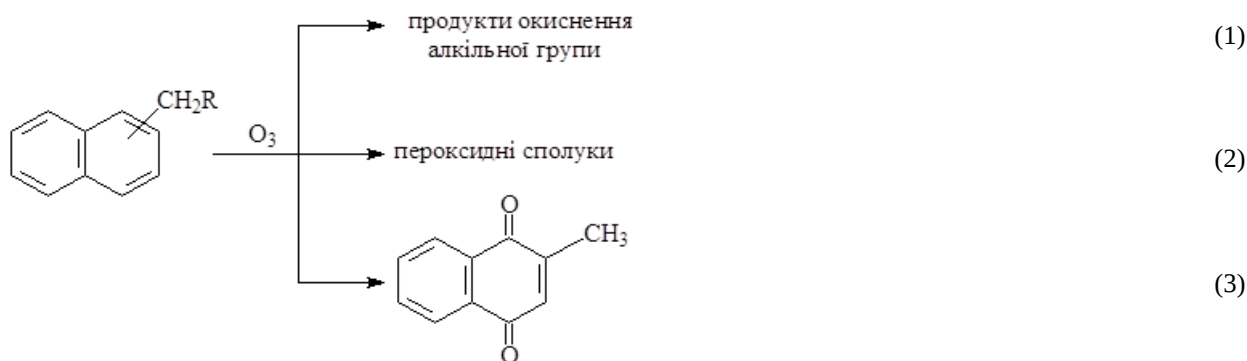
$[ArCH_2R] = 0,3$ моль/л, $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Час окиснення 60 хвилин.

Вихідні сполуки	Продукти	Вихід, %	$\frac{\text{моль } O_3}{\text{моль } ArH}$
1-метилнафталін	пероксидні сполуки	81,4	1,87
	1-нафталальдегід	сліди	
	1-нафтоїна кислота	2,5	
2-метилнафталін	пероксидні сполуки	84,6	1,83
	2-нафтоїна кислота	1,6	
	2-метил-1,4-нафтохінон	сліди	
2-етилнафталін	пероксидні сполуки	82,5	1,94
	2-ацетилнафталін	2,3	
	2-нафтоїна кислота	–	

Виділені після відгонки розчинника під вакуумом при 20 °С озоніди добре розчинні в оцтовій кислоті, ацетоні, реагують з КОН та КJ. При взаємодії з КJ виділяється молекулярний йод в кількості, яка еквівалентна двом пероксидним групам. Реакція перебігає в одну швидку стадію, що дає підстави стверджувати про утворення мономерних пероксидів [10] (табл. 2).

Серед продуктів окиснення бокового ланцюга метилнафталінів виявлено відповідні нафталальдегіди та нафтоїні кислоти, а у випадку 2-етилнафталіну – 2-ацетилнафталін. Хінони ідентифіковано при озонуванні 2-метилнафталіну (табл. 1).

Таким чином, експериментальні результати свідчать, що при озонуванні 1-метил- та 2-етилнафталінів спостерігаються два напрями реакції – руйнування одного ароматичного кільця (реакція (2)) та окиснення алкільної групи (реакція (1)), а для 2-метилнафталіну є і третій маршрут – окиснення ароматичної системи з утворенням хінону (реакція (3)):



Проведені дослідження показали, що швидкість витрачання озону в реакції з 1-метилнафталіном при температурах до 40 °С описується кінетичним рівнянням другого порядку і залежить від концентрації алкілнафталіну та озону в першому ступеню (рис. 1):

$$W_{O_3} = k_{ef}[ArCH_2R]_0[O_3]_0. \quad (4)$$

Значення ефективних констант швидкостей наведено в таблиці 2.

При більш високій температурі зазначена закономірність порушується і спостерігається лінійна залежність ефективної константи швидкості від співвідношення $[O_3]_0/[ArCH_2R]_0$ (рис. 2), що є свідченням існування поряд з неланцюговим ($W'_{O_3} = k'[ArCH_2R]_0[O_3]_0$) ланцюгового шляху витрачання озону ($W''_{O_3} = k''\sqrt{[ArCH_2R]_0[O_3]_0^3}$).

Отже, швидкість витрачання озону в реакції з 1-метилнафталіном характеризується наступною залежністю:

$$W_{O_3} = W' + W'' = k'[ArCH_2R]_0[O_3]_0 + k''\sqrt{[ArCH_2R]_0[O_3]_0^3}. \quad (5)$$

Відповідно

$$k_{ef} = k' + k''\sqrt{[O_3]_0/[ArCH_2R]_0}, \quad (6)$$

де k' та k'' – емпіричні параметри, що залежать від температури (табл. 4).

Рівняння 6 добре узгоджується з отриманими експериментальними результатами (рис. 2).

Таблиця 2

Вплив тривалості реакції розчинів озонідів алкілнафталінів з KI на результати аналізу.

$[ArCH_2R] = 0,3$ моль/л, $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 20^\circ C$.

Час окиснення, хвилини	Концентрація озонідів		
	моль/л	після 1 години витримки розчину, мг · екв/л	після 24 годин витримки розчину, мг · екв/л
1	2	3	4
1-метилнафталін			
15	0,07	0,28	0,29
30	0,13	0,52	0,52
45	0,19	0,76	0,76
60	0,24	0,96	0,95
75	0,25	1,01	1,01
2-метилнафталін			
15	0,09	0,36	0,35
30	0,15	0,61	0,61
45	0,21	0,82	0,83
60	0,25	1,01	1,01
75	0,26	1,04	1,05
2-етилнафталін			
15	0,08	0,32	0,32
30	0,14	0,55	0,56
45	0,20	0,81	0,81
60	0,25	0,99	1,01
75	0,26	1,03	1,04

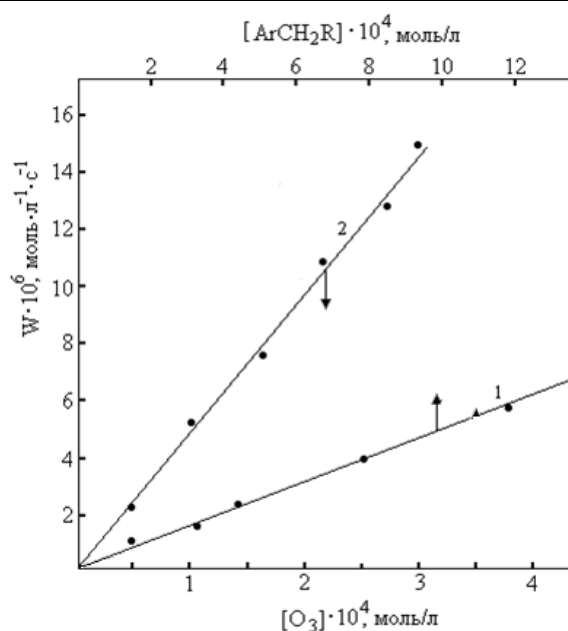


Рисунок 1 – Залежність початкової швидкості витрачання озону в реакціях окиснення 1-метилнафталіну при $20^\circ C$ від $[ArCH_2R]$ при $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л в оцтовій кислоті (1);

від $[O_3]$ при $[ArCH_2R] = 6 \cdot 10^{-4}$ моль/л в оцтовій кислоті (2)

Таблиця 3

Кінетичні параметри реакції озону з алкілнафталінами при 20 °С в оцтовій кислоті

Сполука	$[ArCH_2R]_0 \cdot 10^3$, моль/л	$[O_3]_0 \cdot 10^5$, моль/л	k_{ef} , л/(моль · с)	E, кДж/моль
-Метилнафталін	0,5 ÷ 8,3	6,43 ÷ 1,39	$79,6 \pm 4,2$	$21,5 \pm 1,2$
2-Метилнафталін	07 ÷ 8,6	6,58 ÷ 1,52	$98,1 \pm 6,5$	$22,7 \pm 1,4$
2-Етилнафталін	09 ÷ 9,3	6,18 ÷ 1,86	$93,4 \pm 6,2$	$22,1 \pm 1,3$

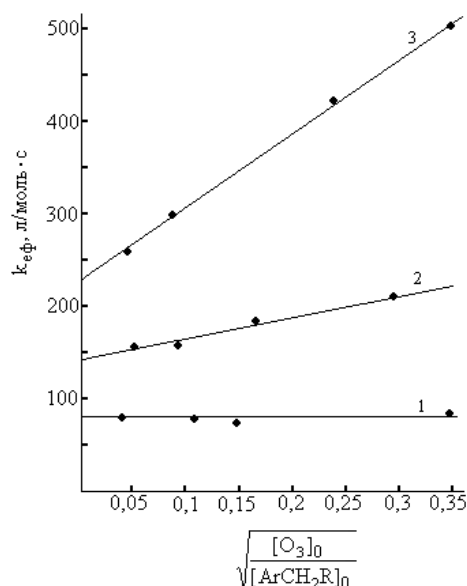


Рисунок 2 – Залежність ефективної константи швидкості витрачання озону від початкових концентрацій реагуючих сполук при різних температурах окиснення 1-метилнафталіну: 1 – 20 °С; 2 – 40 °С; 3 – 60 °С.

На відміну від 1-метилнафталіну, при окисненні 2-метил- та 2-етилнафталінів озон витрачається тільки неланцюговим шляхом, що підтверджується наявністю першого порядку по кожному з реагуючих речовин в широкому інтервалі температур (20 – 80 °С) (рис. 3) і незалежністю k_{ef} від співвідношення $([O_3]_0 / [ArCH_2R]_0)^{1/2}$.

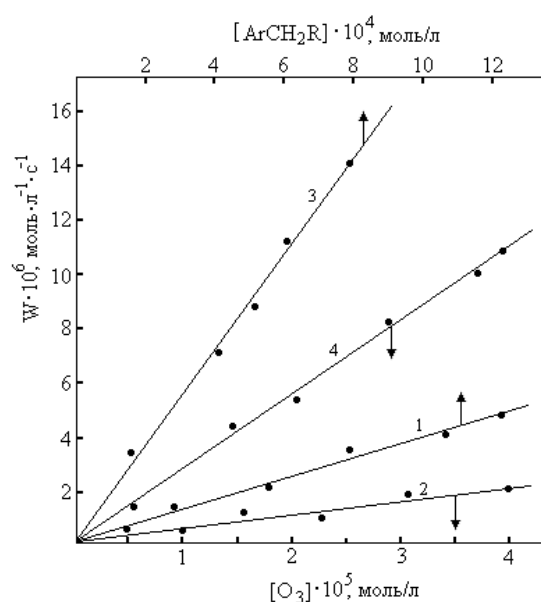
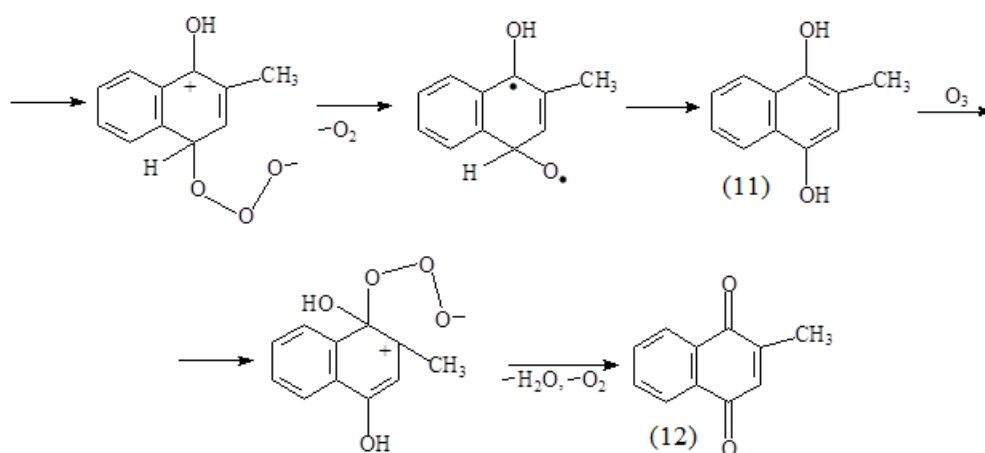


Рисунок 3 – Залежність початкової швидкості витрачання озону в реакціях окиснення 2-етилнафталіну від $[ArCH_2R]$ при $[O_3] = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л і $t = 20$ °С (1); від $[ArCH_2R]$ при $[O_3] = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л і $t = 80$ °С (3);



Ця складна багатоступенева схема передбачає, що σ -комплекс перетворюється в хінон через стадії утворення гідроксі- (10) та дигідроксіпохідних 2-метилнафталіну (11). Незважаючи на те, що деякі реакції у запропонованому механізмі можуть бути спірними (оскільки на теперішній час відсутня чіткість у питанні озонування фенолів: одні дослідники вважають, що феноли реагують з озоном за радикальним механізмом, а інші – за іонним [16]), запропонована схема є першим кроком на шляху пояснення отриманих експериментальних результатів.

Утворення продуктів окиснення алкільної групи, по аналогії з озонуванням алкілбензенів, відбувається за рахунок реакцій (4 – 7):

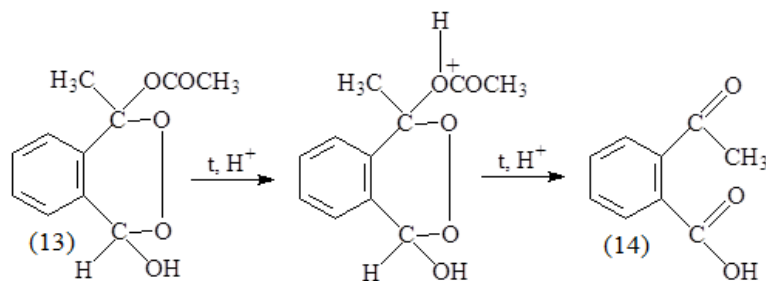


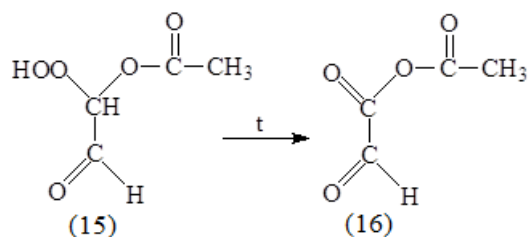
Для з'ясування можливого механізму ланцюгового витрачання озону при окисненні 1-метилнафталіну необхідно проаналізувати наступні факти: по-перше, в умовах ланцюгового витрачання озону 1-метилнафталін оксидується неланцюговим шляхом (табл. 5); по-друге, вихід продуктів окиснення метильної групи дуже низький і тому цей напрям не може визивати ланцюгове витрачання O_3 за рахунок чергування реакцій (8) та (9); по-третє, пероксиди, які утворюються в ході реакції, розкладаються з підвищенням температури (рис. 4). Характерно, що температура при якій стає помітним термічний розклад пероксидів, співпадає з температурою початку ланцюгового витрачання озону.



Отже, найбільш ймовірно, що ланцюгове витрачання озону пов'язане з його участю в реакціях з продуктами термічного розпаду мономерних пероксидів (13) та (15) (схема 3) [12, 17].

Схема 3





Таблиця 5

Залежність швидкості витрачання 1-метилнафталіну від складу реакційної суміші.

Температура, °C	$[\text{ArCH}_3] \cdot 10^2$	$[\text{O}_3] \cdot 10^5$	$W_{\text{ArCH}_3} \cdot 10^4$,	k,
	моль/л		моль/(л · с)	л/(моль · с)
20	5,6	12,53	$5,59 \pm 0,4$	$79,6 \pm 6,3$
	10,5	8,36	$7,04 \pm 0,6$	$80,2 \pm 6,5$
	18,3	4,67	$6,79 \pm 0,5$	$79,4 \pm 6,3$
	27,6	1,48	$3,21 \pm 0,1$	$78,5 \pm 6,2$
60	5,3	11,85	$14,53 \pm 1,1$	$231,4 \pm 14,6$
	11,8	7,44	$20,17 \pm 1,8$	$229,8 \pm 16,5$
	17,5	5,12	$20,66 \pm 1,6$	$230,6 \pm 18,4$
	26,2	2,25	$13,47 \pm 1,2$	$228,5 \pm 17,8$

Серед наведених продуктів лише ацетилглюксалат (16), по аналогії з бензальдегідом [18] або ацетальдегідом [9], може бути тим об'єктом, в реакції з яким озон здатен розпадатися за ланцюговим механізмом у відповідності зі схемою, яку наведено в роботі [10].

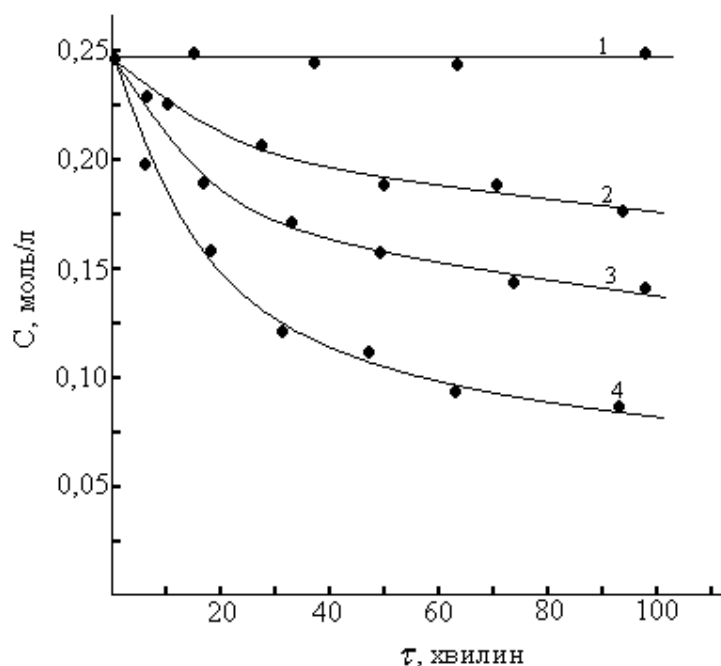
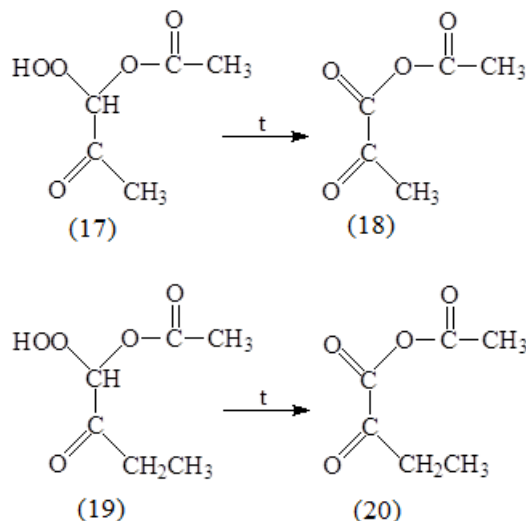


Рисунок 4 – Кінетичні криві термічного розпаду пероксидів 1-метилнафталіну при різних температурах: 1 – 20 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 60 °C.

Відсутність ланцюгового шляху витрачання озону у випадку окиснення 2-метил- або 2-етилнафталіну, скоріш за все, пов'язано з утворенням гідропероксиду (8) з іншою структурою ніж гідропероксид, який утворюється в процесі озонолізу 1-метилнафталіну у відповідності до схеми 3. Заміщення атому Гідрогену при карбонільній групі на CH_3 - (17) або CH_3CH_2 -радикал (19) є причиною того, що при термічному розпаді ці перокси перетворюються у відповідні сполуки (схема 4), які не здатні викликати ланцюгове розкладання озону.

Аналіз наведених результатів дозволяє зробити висновок, що ланцюгове витрачання озону має місце у тому випадку, коли замісник знаходиться в положенні 1 нафталіну або при його відсутності взагалі. Підтвердженням цієї тези можуть служити експериментальні данні, які отримано при дослідженні реакції окиснення нафталіну.

Схема 4



Взаємодія озону з нафталіном в оцтовій кислоті перебігає з утворенням пероксидних сполук (70%), 1,4-нафтохінон ідентифіковано у вигляді слідів. З реакційної суміші виділено незначну кількість смолистих речовин з невизначеною структурою. Стехіометричний коефіцієнт складає 2,02 моля озону на моль нафталіну. Виділенні пероксиди реагують з KI в одну стадію (табл. 6), що свідчить про їх мономерну структуру [6].

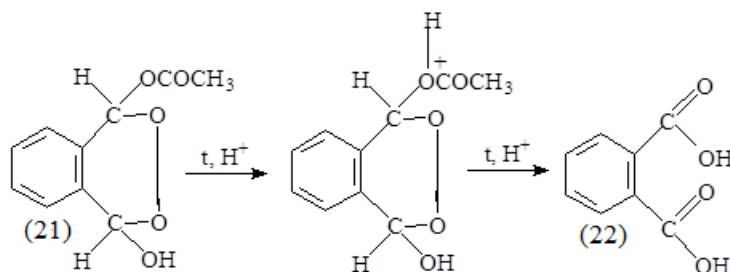
Таблиця 6

Вплив тривалості реакції озонідів нафталіну з KI на результати аналізу.
[ArH] = 0,3 моль/л, [O₃] = 4 · 10⁻⁴ моль/л, t = 20°C.

Час окиснення, хвилини	Концентрація озонідів		
	моль/л	після 1 години витримки розчину, мг · екв/л	після 24 годин витримки розчину, мг · екв/л
15	0,09	0,36	0,37
30	0,13	0,52	0,52
45	0,18	0,72	0,73
60	0,21	0,88	0,88
75	0,22	0,89	0,90

Отже, отримані результати вказують на можливість реалізації озонлізу нафталіну в рамках схеми (3) з утворенням сполук (21) і (15), які під впливом температури здатні перетворюватися у фталеву кислоту (22) (схема 5) та ацетилглюксалат (16) відповідно (схема 3) (фталеву кислоту було ідентифіковано в продуктах термічного розпаду пероксидів). Наявність останнього в реакційній суміші повинно викликати ланцюгове витрачання озону.

Схема 5



Дійсно, дослідження кінетики окиснення нафталіну озonom в оцтовій кислоті показало, що реакція, як і у випадку 1-метилнафталіну, при температурах до 40 °C біомолекулярна (рис. 5), але при більш високій температурі біомолекулярність порушується і проявляється залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації реагуючих речовин (рис. 6), що є свідченням ланцюгового маршруту витрачання озону.

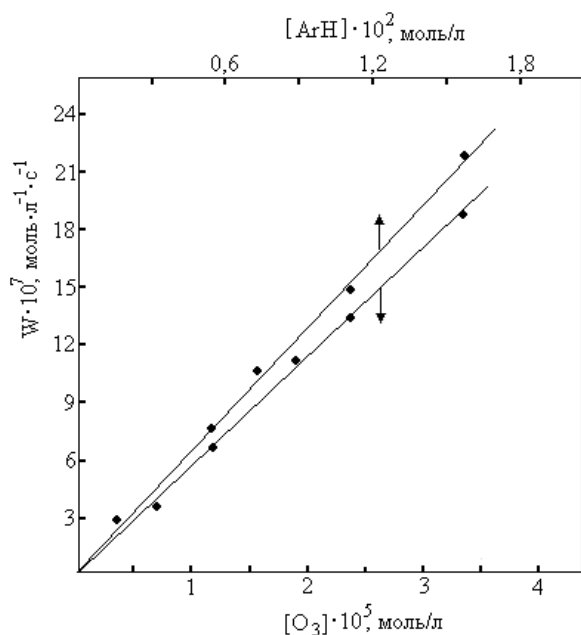


Рисунок 5 – Залежність початкової швидкості окиснення нафталіну від концентрації реагуючих компонентів при 20 °С

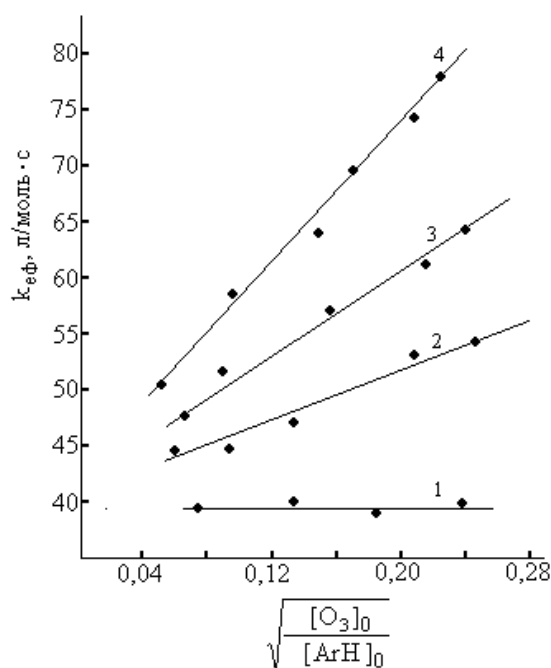


Рисунок 6 – Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і нафталіну при різних температурах: 1 – 20 °С; 2 – 40 °С; 3 – 50 °С; 4 – 60 °С.

Висновок. Проведені дослідження взаємодії озону з алкілнафталінами в оцтовій кислоті дозволили сформулювати основні закономірності окиснення

- реакція озону з алкілнафталінами супроводжується переважно руйнуванням одного ароматичного кільця, який містить замісник. Стехіометричний коефіцієнт по озону знаходиться в межах 1,87 – 194;
- селективність окиснення за алкільною групою не перевищує 2,5 %;
- серед продуктів окиснення метильної групи виявлено відповідні нафталдегіди та нафтоїні кислоти; окиснення 2-етилнафталіну перебігає з утворенням 2-ацетилнафталіну; утворення хінонів зафіксовано на якісному рівні при озонуванні 2-метилнафталіну.

Література

1. Warner, J.C., Cannon, A.S., Dye, K.M., Green chemistry. Environ. Impact Assess. Rev. – 2004. – Vol. 24, P. 775–799.
2. Handbook of Green Chemistry, Volume 1: Homogeneous Catalysis. Edited by Robert H. Crabtree/ – 2009. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32496-5.
3. Liquid phase oxidation of p-xylene to terephthalic acid at medium-high temperatures: multiple benefits of CO₂-expanded liquids/ Xiaobin Zuo, Fenghui Niu, Kirk Snavelly, Bala Subramaniam and Daryle H. Busch. // Green Chem. – 2010. – Vol. 12. – P. 260–267.
4. Philip S. Bailey. Ozonation in Organic chemistry. Volume I, 1st Edition - January 28, 1978, ISBN: 9780323157483.
5. Potapenko, E.V., Galstian, G.A. Kinetics of the oxidation of 3-nitrotoluene by ozone-oxygen mixture in acetic anhydride.// Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal. – 2000. – Vol. 66 (1-2). – P. 34-37.
6. Mamchur, A.V., Galstyan, G.A., Potapenko, E.V. The products and kinetics of naphthalene and 2-methylnaphthalene oxidation with ozone in acetic acid. // Neftekhimiya, – 2002. – 42 (4). – P. 287-291.
7. p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone / H. Pan, S. Li, M. Shu, Q. Cui, Z. Zhao // Science Asia. – 2018. – Vol.44. – P. 212 – 217.
8. Hwang K. Ch., Sagadevan A., Sustainable P. K. Room Temperature Conversion of p-Xylene to Terephthalic Acid using Ozone and UV Irradiation // Green Chemistry. – 2019. – Vol. 22. – P. 2 – 8.
9. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2004. – 272 с.
10. Galstyan G.A., Potapenko E.V., Pluzhnik I.M., Romanenko A.G., Galstyan A.G. The kinetics and reaction mechanism with alkylbenzenes in liquid phase.// Regional Conference on Ozone Generation and Application to Water and Waster Treatment. – 1998. – P.667–694.
11. Bailey P.S., Dobinson F., Garsia-Sharp F.J., Johnson C.D. Ozonolysis of Naphthalenes. The Aromatic Products // J. Org. Chem. – 1964. – Vol.29 (3). – P. 697 – 702.
12. Bailey P.S., Batterbee I.E., Lange A.G. Ozonation of Benzene and Anthracene // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – Vol.90. – P. 1027 – 1033.

13. Johnson C.D., Bailey P.S. Ozonolysis of Naphtalenes. The Alifatic Products and Mecanism // J. Org. Chem. – 1964. – Vol. 29 (3). – P. 703 – 707.
14. Kolsaker P., Bailey P.S., Dobinson F., Kumar B. Ozonation of 9,10-Dihaloanthracenes // J. Org. Chem. – 1964. – Vol. 29 (6). – P.1409 – 1413.
15. Bailey P.S., Ashton J.B. Ozonation of anthracene // J. Org. Chem. –1957. – Vol.22 (1). – P.98 – 102.
16. Bailey P.S., Kolsaker P., Sinha B. Competing Reactions in the Ozonation of Antracene // J. Org. Chem. – 1964. – Vol.29 (6). – P. 1400 – 1409.
17. Bailey P.S., Bath S.S., Dobinson F. Ozonolysis of naphthalene // J. Org. Chem. – 1957. – Vol.22 (8). – P.1008 – 1013.
18. Galstyan, G.A., Pluzhnik, I.M., Galstyan, A.G., Potapenko, E.V. The Kinetics and Mechanism of the Reaction of Ozone with Benzaldehyde and Its Derivatives in Acetic Acid // Kinetics and Catalysis. – 1998. – Vol. 39 (5). – P. 682 – 685.

References

1. Warner, J.C., Cannon, A.S., Dye, K.M., Green chemistry. Environ. Impact Assess. Rev., 2004, 24, pp. 775–799.
2. Handbook of Green Chemistry, Volume 1: Homogeneous Catalysis. Edited by Robert H. Crabtree, 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32496-5.
3. Xiaobin Zuo, Fenghui Niu, Kirk Snavely, Bala Subramaniam and Daryle H. Busch. Liquid phase oxidation of p-xylene to terephthalic acid at medium-high temperatures: multiple benefits of CO₂-expanded liquids, Green Chem., 2010, 12, pp. 260–267
4. Philip S. Bailey. Ozonation in Organic chemistry, Volume I, 1st Edition, January 28, 1978, ISBN: 9780323157483.
5. Potapenko, E.V., Galstian, G.A. Kinetics of the oxidation of 3-nitrotoluene by ozone-oxygen mixture in acetic anhydride, Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal, 2000, 66 (1-2), pp. 34-37.
6. Mamchur, A.V., Galstyan, G.A., Potapenko, E.V. The products and kinetics of naphthalene and 2-methylnaphthalene oxidation with ozone in acetic acid, Neftekhimiya, 2002, 42 (4), pp. 287-291.
7. H. Pan, S. Li, M. Shu, Q. Cui, Z. Zhao. p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone, Science Asia, 2018, 44, pp. 212 – 217.
8. Hwang K. Ch., Sagadevan A., Sustainable P. K. Room Temperature Conversion of p-Xylene to Terephthalic Acid using Ozone and UV Irradiation, Green Chemistry, 2019, 22, pp.. 2 – 8.
9. Galstyan G.A., Tyupalo N.F., Razumovskij S.D., Ozon i ego reaktsii s aromatcheskimi soedineniyami v zhidkoi faze. V. Dal' VNU Publishers, Lugansk, 2004. 272 p.
10. Galstyan G.A., Potapenko E.V., Pluzhnik I.M., Romanenko A.G., Galstyan A.G. The kinetics and reaction mechanism with alkylbenzoles in liquid phase, Regional Conference on Ozone Generation and Application to Water and Waster Treatment, 1998, pp. 667—694.
11. Bailey P.S., Dobinson F., Garsia-Sharp F.J., Johnson C.D. Ozonolisis of Naphthalenes. The Aromatic Products, J. Org. Chem., 1964, 29 (3), pp. 697 – 702.
12. Bailey P.S., Batterbee I.E., Lange A.G. Ozonation of Benzene and Anthracene, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 90, pp. 1027 – 1033.
13. Johnson C.D., Bailey P.S. Ozonolysis of Naphtalenes. The Alifatic Products and Mecanism, J. Org. Chem., 1964, 29 (3), pp. 703 – 707.
14. Kolsaker P., Bailey P.S., Dobinson F., Kumar B. Ozonation of 9,10-Dihaloanthracenes, J. Org. Chem., 1964, 29 (6), pp. 1409 – 1413.
15. Bailey P.S., Ashton J.B. Ozonation of anthracene, J. Org. Chem., 1957, 22 (1), pp. 98 – 102.
16. Bailey P.S., Kolsaker P., Sinha B. Competing Reactions in the Ozonation of Antracene, J. Org. Chem., 1964, 29 (6), pp. 1400 – 1409.
17. Bailey P.S., Bath S.S., Dobinson F. Ozonolysis of naphthalene, J. Org. Chem., 1957, 22 (8), pp.1008 – 1013.
18. Galstyan, G.A., Pluzhnik, I.M., Galstyan, A.G., Potapenko, E.V. The Kinetics and Mechanism of the Reaction of Ozone with Benzaldehyde and Its Derivatives in Acetic Acid, Kinetics and Catalysis, 1998, 39 (5), pp. 682 – 685.

The process of oxidation of alkyl naphthalenes with ozone in acetic acid was studied. It was established that the main direction of the reaction is the destruction of the aromatic structure with the formation of peroxide products (ozonides). The total stoichiometric coefficient for ozone at 20 °C ranges from 1.83 to 1.94. It was found that ozonides are well soluble in acetic acid, acetone, react with KOH and KJ. It is shown that when interacting with KJ, molecular iodine is released in an amount of which is equivalent to two peroxide groups. The reaction proceeds in one rapid stage, which gives reason to assert the formation of monomeric peroxides. The yield of reaction products with a preserved aromatic structure does not exceed 2.5%. Among the oxidation products of the methylnaphthalene side chain, the corresponding naphthaldehydes and naphthalic acids were found, and in the case of 2-ethylnaphthalene, 2-acetylnaphthalene. Quinones have been identified by ozonation of 2-methylnaphthalene. The kinetics of ozonolytic reactions are investigated. It is shown that the rate of ozone consumption in reaction with 1-methylnaphthalene at temperatures up to 40 °C is described by the kinetic equation of the second order and depends on the concentration of alkyl naphthalene and ozone in the first degree. At higher temperatures, this pattern is disturbed and the chain consumption of ozone becomes noticeable. It has been established that during the oxidation of 2-methyl- and 2-ethylnaphthalenes, ozone is consumed only in a non-chain way over a wide temperature range. The mechanism of oksidation is proposed, according to which the chain consumption of ozone is associated with its participation in reactions with the products of thermal decomposition of monomeric peroxides. It was shown that the absence of a chain path of ozone expenditure in the case of oxidation of 2-methyl- or 2-ethylnaphthalene is associated with the formation of hydroperoxide with a different structure than hydroperoxide, which is formed in the process of ozone lysis of 1-methylnaphthalene.

The replacement of the hydrogen atom in the carbonyl group by the CH_3 - or CH_3CH_2 -radical is the reason that during thermal decay these peroxides are converted into corresponding compounds that are not capable of causing chain decomposition of ozone.

Keywords: ozone, alkyl naphthalenes, acetic acid, destruction, ozonides

Потапенко Е.В., д.х.н., професор, професор кафедри хімії, географії та наук про Землю ДЗ "Луганський національний університет імені Тараса Шевченка", e-mail: potapenko.eduard@gmail.com

Ісаєнко І.П., к.т.н., доцент, доцент кафедри хімії, географії та наук про Землю ДЗ "Луганський національний університет імені Тараса Шевченка", e-mail: i0509459231@gmail.com