

ОЗОНОЛІЗ ЕТИЛБЕНЗЕНУ У РІДКІЙ ФАЗІ

Кулешова Т. С., Галстян А. Г.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету
ім. Володимира Даля (м. Рубіжне), Україна
aggaalst@gmail.com

Реакція озону з аренами вивчалася переважно в ряду толуену. Дослідження реакції озону з етилбенzenом та його похідними знаходяться на початковій стадії та потребують більш системних досліджень, які представлено в даній роботі.

При температурі 15 °С і атмосферному тиску окиснення етилбензену киснем у розчині оцтової кислоти не відбувається. В присутності озону реакція розвивається швидко, вичерпне окиснення етилбензену за умов досліджень закінчується за 2,5 години (рис.). Склад продуктів реакції свідчить про наявність двох напрямів озонування: за етильною групою та ароматичним кільцем. Вихід продуктів окиснення за бічними ланцюгом складає 34 %, серед яких переважає ацетофенон (32 %) та метилфенілкарбінол (2 %). Витрата етилбензену за другим напрямом досягає 63 %, в цьому випадку утворюються продукти руйнування бензенового кільця – озоніди.

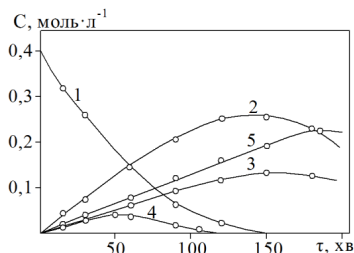


Рис. Кінетика окиснення етилбензену озonom в оцтовій кислоті;

$T = 288 \text{ K}$; $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{O}_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $V_{\text{ж}} = 0,01 \text{ л}$; $\omega = 30 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$
Зміна концентрації етилбензену (1), озонідів (2), ацетофенону (3), метилфенілкарбінолу (4), карбонових кислот (5)

Метилфенілкарбінол окиснюється озonom переважно за бічним ланцюгом (95 %) з утворенням ацетофенону, також ідентифікуються пероксиди – продукти руйнування бензенового кільця.

При озонуванні ацетофенону 75 % вихідної речовини окиснюється за бензеновим кільцем; серед продуктів озонування за бічним ланцюгом ідентифіковано в дуже малих концентраціях ($\approx 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) бензойна кислота.

Показано, що при температурах 15 °С реакція озону з етилбенzenом, метилфенілкарбінолом та ацетофеноном є радикальною, не ланцюговою, і описується кінетичним рівнянням другого порядку. При підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону з етилбенzenом та ацетофеноном, яке пов'язане з його участю в реакції з продуктами термічного розкладу пероксидів.

Стехіометричний коефіцієнт за озonom за умов неланцюгового окиснення вихідних речовин складає (на 1 моль субстрату) для етилбензену – 2 моль; метилфенілкарбінолу – 1,3 моль і ацетофенону – 1,85 моль. При підвищених температурах вона зростає і при 40 °С для етилбензену становить 2,5 моль; ацетофенону 2,76 моль; для метилфенілкарбінолу майже не залежить від температури.

Характерним для реакції озонування етилбензену і ацетофенону є наявність реакції окиснювального декарбоксилювання: при окисненні етилбензену виділилося CO_2 0,2 моль на 1 моль прореагованого субстрату. Значно більше виділилось CO_2 при озонуванні ацетофенону (2 моль на 1 моль субстрату). При окисненні метилфенілкарбінолу карбон(IV) оксид не виявлено.