

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ ОЗОНОКИСНЕВОЮ СУМІШШЮ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

Бушувєв А. С., Скороход К. С.

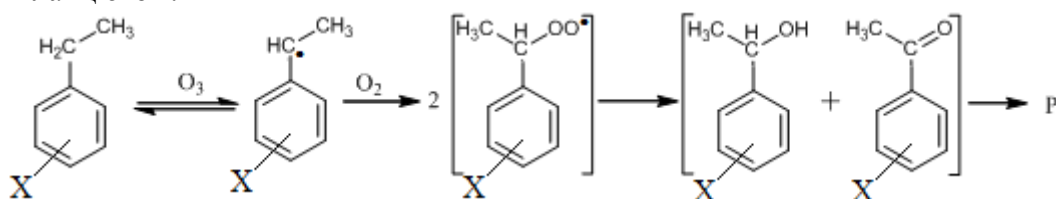
Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету
ім. Володимира Даля (м. Рубіжне)
bushuev@i.ua

Вважається, що озон у реакціях з алкілароматичними вуглеводнями, переважно, реагує за ароматичним кільцем тоді як окиснення за альфа вуглецевим атомом бічного ланцюга етилбензену в літературі майже не описано. Систематичне вивчення механізму реакції озонування його похідних, зокрема 4-нітроетилбензену взагалі не розглядалось. Тому, дослідження реакції озону з етилбенzenом (ЕБ) та 4-нітроетилбенzenом (4-НЕБ) з метою накопичення даних, необхідних для встановлення основних закономірностей процесу і розробки перспективної маловідходної технології отримання фенілметилкарбінолу (ФМК) та ацетофенону (АФ) а також нітро- заміщених даних сполук, є актуальною задачею.

Дослідження кінетичних особливостей реакції ЕБ та 4-НЕБ з озоном проводили в розчині крижаної оцтової кислоти при температурі 15 °С та атмосферному тиску. Було встановлено, що озоноліз бензенового кільця перебігає на 63 та 44 % відповідно. Вихід продуктів окиснення за альфа вуглецевим атомом етильної групи становить 34 % та 55 % при окисненні ЕБ та 4-НЕБ. За результатами експериментів було з'ясовано, що серед продуктів окиснення за етильною групою основним є відповідний кетон – АФ 25 % та 4-нітроацетофенон (4-НАФ) 50 %. Ароматичний спирт є проміжним продуктом, який при окисненні дає відповідний ароматичний кетон. Встановлено, що спирт і кетон накопичується паралельно на початкових стадіях. ФМК максимально накопичується з виходом 10 %, тоді як 4-нітрофенілметилкарбінол (4-НФМК) 4 %. В обох випадках спирт надалі окислюється до відповідного кетону майже з кількісним виходом 98 та 99 % відповідно.

З'ясовано, що в умовах дослідів ($[O_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4}$; $[ArCH_2CH_3]_0 = 0,4$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; об'єм реакційної маси 0,01 л; $T = 15$ °С) АФ та 4-НАФ також є проміжним продуктом реакції, проте очікуваної відповідної бензойної кислоти, котра утворюється при окисненні ЕБ та 4-НЕБ киснем повітря в реакційній масі знайдено не було. Було зафіксовано виділення CO_2 – 0,2 моль на 1 моль ЕБ, що в свою чергу може вказувати на можливе декарбоксилювання продуктів реакції.

Встановлено, що на відміну від окиснення ЕБ наявність електроноакцепторної нітрогрупи в пара-положенні ароматичного кільця призводить до підвищення стійкості бензенового кільця відносно дії озону і тим самим сприяє збільшенню виходу ароматичних продуктів у два рази. Це у свою чергу підтверджується встановленою ефективною константою швидкості в реакціях озонолізу ЕБ та 4-НЕБ. Так k_{ef} для ЕБ становить $0,4$ л $\cdot$ (моль $\cdot$ с) $^{-1}$ тоді як для 4-НЕБ k_{ef} є значно нижчою і становить $0,04$ л $\cdot$ (моль $\cdot$ с) $^{-1}$. Запропоновано наступну схему окиснення АФ і 4-НАФ озоном за бічним ланцюгом:



X – нітрогрупа в пара-положенні;

P – продукти окиснення і окисного декарбоксилювання карбонових кислот.