

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ АЦЕТОФЕНОНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

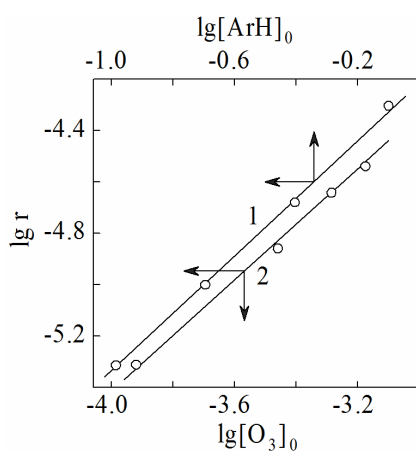
Колбасюк О. О., Костенко А. Ю., Бушуєв А. С.

Інститут хімічних технологій

Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне)

Як показали попередні дослідження при окисненні етилбензену озонотвільною сумішшю за температури 10 °С у присутності манган (II) ацетату селективність окиснення за бічним ланцюгом становить 76%. В продуктах реакції знайдено ацетофенон (66%), метилфенілкарбінолацетат (10%), «слідові» кількості фенілглюксілової та бензенової кислот, а у відходящих газах – карбон (IV) оксид. Для кращого розуміння механізму процесу окиснення етилбензену за α -вуглецевим атомом бічного ланцюга було проведено дослідження реакції окиснення ацетофенону озonom у рідкій фазі.

Експериментально встановлено, що швидкість реакції озону з ацетофеноном r_1 у п'ять разів нижча за швидкість реакції етилбензену з озonom r_2 ($r_2/r_1 = 8,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) / $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) = 5,2), та майже у 28 разів нижче ніж з метилфенілкарбінолом r_3 ($r_3/r_1 = 4,4 \cdot 10^{-4} / 1,6 \cdot 10^{-5} = 27,5$). Дані значення зі швидкостей реакцій є додатковим доказом того, що при окисненні етилбензену озонотвільною сумішшю без залучення каталізаторів основним продуктом окиснення за бічним ланцюгом має бути ацетофенон, 34%. Втім, при подальшому окисненні за температури 15 °С ацетофенон переважно окислюється до бензенової кислоти, при цьому селективність становить 96 %. Окрім бензенової кислоти в реакційній масі ідентифіковано 3 % аліфатичних гідропероксидів, які є продуктами окислювальної деструкції бензенового кільця та карбон (IV) оксид.



Варіювання концентрації озону в окисній системі призводить лише до пропорційної зміни швидкості реакції, тоді як селективність окиснення за бічним ланцюгом ацетофенону залишається постійною. Збільшення температури реакції викликає лише прискорення швидкості окиснення вихідного субстрату, при цьому селективність процесу залишається незмінною. При температурах до 15 °С реакція має перший порядок за субстратом та озonom (рис.).

Рис. Залежність швидкості реакції окиснення ацетофенону від концентрації субстрату (1) та озону (2) при температурі 15 °С. $[ArC(O)CH_3]_0 = 0,4$ моль/л та $[O_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Ефективна константа швидкості реакції ацетофенону з озonom при температурі 15 °С дорівнює 0,04, але зі збільшенням температури вона починає проявляти залежність від концентрації реагуючих речовин, тобто спостерігається відхилення від першого порядку.

Звідси можна зробити висновок що поряд з неланцюговим механізмом окиснення при температурах вище 15 °С починає відбуватись і ланцюгова витрата озону.

На підставі проведених досліджень пропонуються можлива схема окиснення ацетофенону озонотвільною сумішшю в середовищі оцтової кислоти.

