

УДК 541.127: 542.943

ОКИСЛЕННЯ ПОХІДНИХ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

Асп. Д.А. Соломатін

Наук. керівник доц. А.С. Бушуєв

Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)

Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля

Ацетофенон та його похідні широко використовуються в хімічній та фармацевтичній промисловості. Їх синтезують за допомогою органічного синтезу, але методи їх отримання мають ряд недоліків, пов'язаних з утворенням токсичних відходів і складними умовами ведення процесу.

В даній роботі, з метою отримання цільових продуктів, була вивчена реакція окислення етилбензену та його похідних в оцтовій кислоті, з використанням активного і безбаласного окислювача - озону.

Дослідження проводили у скляній колонці з пористою перегородкою для диспергування газу при температурі 20-40°C у відсутності або в присутності каталізатора – манган(II) ацетату. У колонку завантажували льодяну оцтову кислоту, етилбензен, каталізатор і пропускали озоноповітряну суміш. Кількісне визначення реакційної маси проводили методом газорідинної хроматографії.

При 20 °C у відсутності каталізатора окислення етилбензену озоном в розчині льодяної оцтової кислоти перебігає в основному за подвійними зв'язками ароматичного кільця з утворенням аліфатичних продуктів пероксидного характеру, вихід ацетофенону не перевищує 35%. Також в системі ідентифіковано незначні кількості метилфенілкарбінолу (5%) і «сліди» бензальдегіду. Підвищення температури до 40 °C сприяє лише поглибленню окиснення, при цьому вихід ацетофенону знижується до 20%, а в системі починає накопичуватись бензойна кислота (15%).

Введення в молекулу етилбензену електроноакцепторної нітрогрупи, наприклад, в пара-положення, сприяє підвищенню виходу відповідного ацетофенону практично у двічі. Селективність окислення 4-нітроетилбензену озоном за 4-нітроацетофеноном при температурі 40 °C досягає 68%, також в реакційній суміші зафіксовано 4-нітрометил-фенілкарбінол (8%) та «сліди» 4-нітробензойної кислоти. Також в системі ідентифіковано до 20% аліфатичних продуктів пероксидного характеру.

У присутності манган(II) ацетату основним напрямком реакції є селективне окислення етилбензенів по етильній групі з утворення відповідних ацетофенонів. При температурі 20-40 °C поряд з продуктами озонолізу ароматичного кільця (5-20%) в умовах каталізу утворюється відповідний ацетофенон з виходом 71-92 % в залежності від будови субстрату. В якості проміжних продуктів знайдено відповідні метилфенілкарбіноли (4-6 %) і «сліди» бензальдегіду.

Така селективність окислення по бічному ланцюгу стає можливою лише завдяки високим концентраціям манган(II) ацетату (0,06-0,10 моль·л⁻¹) і двостадійному окисненню озоном. Так озон переважно реагує з металом з утворення активних часток Mn³⁺, далі активна форма каталізатора залучає субстрат в процес селективного окиснення за бічним ланцюгом з утворенням етилфенільного радикалу і подальшим утворенням продуктів реакції.

Початок реакції супроводжується забарвленням розчину у фіолетовий колір, що свідчить про швидке окислення Mn²⁺ до Mn³⁺, концентрація якого на протязі усього процесу окислення залишається постійною. Припинення подачі озону в систему сприяє швидкому переходу Mn³⁺ у Mn²⁺, при цьому реакція уповільнюється і зовсім зупиняється.