

*Вивчено реакцію озону з гідрокситолуенами в оцтовому ангідриді. Показано, що в умовах досліджень оцтовий ангідрид виступає одночасно як розчинник і ацилюючий агент. Основними продуктами реакції є алифатичні пероксиди, серед продуктів окиснення за метильною групою ідентифіковані відповідні ацетоксибензилацетати і ацетоксибензилідендіацетати. Запропоновано схему рідиннофазного окиснення ацетокситолуенів озonom в оцтовому ангідриді, яка пояснює отримані дані*

*Ключові слова: окиснення, ацилювання, озоноліз, селективність, озон, ацетокситолуен, сульфатна кислота, пероксид, ацетоксибензилацетат, ацетоксибензилідендіацетат*

*Изучена реакция озона с гидрокситолуолами в уксусном ангидриде. Показано, что в условиях исследований уксусный ангидрид выступает одновременно в качестве растворителя и ацилирующего агента. Основными продуктами реакции являются алифатические пероксиды, среди продуктов окисления по метильной группе идентифицированы соответствующие ацетоксибензилацетаты и ацетоксибензилідендіацетаты. Предложена схема жидкофазного окисления ацетокситолуолов озonom в уксусном ангидриде, объясняющая полученные данные*

*Ключевые слова: окисление, ацилирование, озонлиз, селективность, озон, ацетокситолуол, серная кислота, пероксид, ацетоксибензилацетат, ацетоксибензилідендіацетат*

УДК 541.127: 542.943

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.27703

# ОКИСЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ ГИДРО- КСИТОЛУОЛОВ ОЗОНОМ В УКСУСНОМ АНГИДРИДЕ

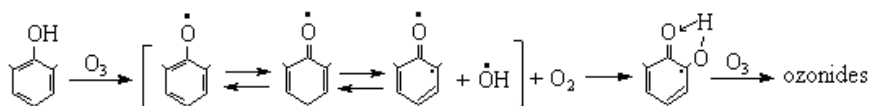
А. Г. Галстян

Доктор химических наук, профессор  
Кафедра технологии  
органических веществ  
Институт химических технологий  
Восточноукраинского национального  
университета им. В. Даля (г. Рубежное)  
ул. Ленина 31, г. Рубежное,  
Луганская обл., Украина, 93000  
E-mail: gaalst@mail.ru

## 1. Введение

Предыдущими исследованиями было показано [1, 2], что жидкофазное окисление толуола озonom протекает, в основном, по двойным связям ароматического кольца (83 %) и, в меньшей степени, по метильной группе (16 %) [1, 2]. Замещение атома водорода в молекуле толуола на гидроксильную группу приводит к резкому повышению константы скорости реакции озонирования с 0,8 [1] до  $10^3$  л/(моль·с) [2]. Объяснить это только  $\pi$ -сопряжением не представляется возможным. В рамках существующих представлений такое повышение, скорее всего, связано с изменением направления первичной атаки озonom. Предполагается [3], что озон в молекуле метилфенола атакует по наиболее слабой НО-связи с образованием феноксильного радикала с последующим присоединением гидроксильного радикала, раскрытием ароматического цикла и образованием непредельных карбонильных соединений (схема 1).

Схема 1



Выделить в этих условиях продукты окисления по метильной группе не удастся.

Поэтому актуальными являются исследования возможности проведения селективного окисления гидрокситолуолов по метильной группе путем прохождения реакции в среде уксусного ангидрида, обладающего высокой ацилирующей способностью.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Информация о кинетике и механизме взаимодействия озона с производными фенола является достаточно полной [2–5]. Однако их озонирование активно используется в промышленности только для очистки и обеззараживания сточных вод от токсичных примесей производных фенола, в том числе и гидрокситолуолов [4, 5]. Селективное получение продуктов окисления по метильной группе путем прямых озонолитических преобразований гидрокситолуолов в научной литературе не описано. Однако, недавно появились работы по каталитическому озонированию гидрокситолуолов в уксусной кислоте [6, 7]. Авторами показано, что после предварительного ацилирования субстрата ацетилхлоридом в условиях катализа солями кобальта удается синтезировать соответствующие ацетоксибензойные кислоты с выходом 60–80 %. Но получить в этих условиях про-

межуточные продукты реакции – соответствующие гидроксibenзиловые спирты и альдегиды, не удается из-за их высокой реакционной способности в реакциях с озоном [1, 2]. Поэтому дальнейшие исследования реакций озона с метилфенолами с целью получения важных для органической химии гидроксibenзиловых спиртов и альдегидов являются своевременными и актуальными.

### 3. Цель и задачи исследования

Целью данных исследований является определение кинетических закономерностей процесса некаталитического озонирования гидрокситолуолов в уксусном ангидриде для выяснения возможности проведения селективного окисления субстрата по метильной группе с образованием соответствующих ароматических спиртов и альдегидов.

Для достижения поставленной цели ставились следующие задачи:

- изучить состав продуктов окисления гидрокситолуолов озонem в присутствии уксусного ангидрида и серной кислоты;
- исследовать влияние растворителя и природы кислотного катализатора на общие закономерности процесса;
- установить кинетические закономерности и механизм некаталитического озонирования гидрокситолуолов в уксусном ангидриде в присутствии минеральных кислот.

### 4. Методика проведения окисления гидрокситолуолов озонem и анализа реакционной массы

Исследования проводили в стеклянной термостатированной колонке, снабженной пористой перегородкой для диспергирования озоноздушной смеси, в условиях кинетического режима окисления при температуре 0–30 °С. В колонку загружали 10 мл уксусного ангидрида, 0,4 моль·л<sup>-1</sup> гидрокситолуола, 0,8 моль·л<sup>-1</sup> серной кислоты. В процессе приготовления раствора гидрокситолуол ацилировался, поэтому при обсуждении результатов исследований рассматривалось окисление соответствующего ацетокситолуола. После приготовления раствора подавали озоноздушную смесь со скоростью 30 л/час, содержащую (1,0–4,0) 10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> озона. Концентрацию озона в газовой фазе определяли спектрофотометрическим методом по поглощению в области 254–290 нм. Идентификацию продуктов окисления ароматического характера и количественное определение их в растворе определяли методом ГЖХ на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 3 м, диаметром 4 мм, заполненной носителем инертон AW-DMCS, с нанесенной на него неподвижной фазой SE-30 в количестве 5 % от веса носителя при следующих условиях: температура испарителя 250 °С; температура термостата 190 °С, скорость газа носителя (азот) – 1,8, водорода – 1,8 и воздуха 18 л·час<sup>-1</sup>. В качестве внутреннего стандарта использовали 4-нитрохлорбензол.

Эффективные константы скорости реакции озона с субстратом определяли спектрофотометрическим методом по методике, описанной в [2].

### 5. Результаты кинетических исследований окисления гидрокситолуолов озонem и их обсуждение

В процессе исследований было показано, что уксусный ангидрид в условиях озонирования гидрокситолуолов выполняет одновременно две функции: растворителя и ацилирующего агента. При температуре 20 °С ацилирование протекает количественно и заканчивается за 40 мин. Скорость ацилирования увеличивается в присутствии типичного катализатора – серной кислоты, процесс завершается за 8–10 мин (рис. 1). Из рис. 1 видно, что гидрокситолуолы ацилируются и уксусной кислотой: в присутствии серной кислоты в начальный момент времени процесс протекает с высокой скоростью, но затем в системе постепенно устанавливается равновесие, характерное для этой реакции [8], и при степени превращения 4-гидрокситолуола в 4-ацетокситолуол 51 % ацилирование заканчивается (рис. 1, кр. 3,3'). Полученные данные хорошо согласуются с литературными [9], в соответствии с которыми ацилирование протекает по схеме 2.

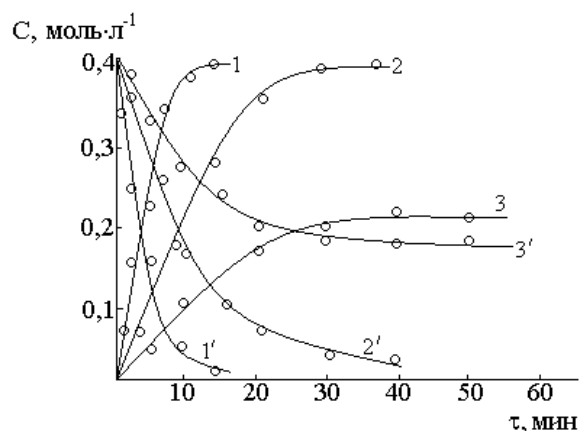


Рис. 1. Изменение концентрации компонентов реакционной смеси при ацилировании 4-гидрокситолуола в различных растворителях при 20 °С:

- [AcOArCH<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 0,4; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 1,2 моль·л<sup>-1</sup>; V<sub>p</sub> = 0,01 л;  
 1 – в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты;  
 2 – в уксусном ангидриде без добавок серной кислоты;  
 3 – в уксусной кислоте в присутствии серной кислоты

Примечание: цифры со штрихом – расход 4-гидрокситолуола; цифры без штриха – накопление 4-ацетокситолуола.

В условиях ацилирования, когда типичная реакция озона с гидрокситолуолами по HO-группе не протекает, озон, как и в случае толуола [1], преимущественно, реагирует по двойным связям ароматического кольца и в меньшей степени – по метильной группе, поскольку ацетоксигруппа в этих условиях по отношению к озону достаточно инертна.

Основными продуктами деструктивного окисления ароматического кольца изомерных ацетокситолуолов озонem при 5 °С являются соответствующие алифатические пероксиды; среди продуктов окисления по метильной группе найдены ацетоксибензилацетаты, ацетоксибензилиден-диацетаты и ацетоксибензилозные кислоты (табл. 1). При окислении 3- и 4-изомеров суммарный выход продуктов окисления по метильной

группе составляет соответственно 19,3 и 20,4 %. В случае окисления 2-ацетокситолуола селективность не превышает 10,8 %.

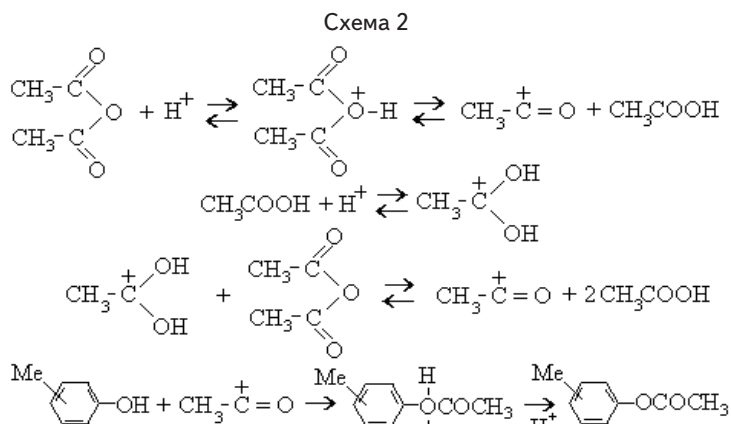


Таблица 1

Окисление ацетокситолуолов озонем в уксусном ангидриде при 5 °С:  
 $[AcOArCH_3]_0 = 0,4$ ;  
 $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $[H_2SO_4]_0 = 1,2$  моль·л<sup>-1</sup>; удельная скорость подачи озонозвоздушной смеси – 30 л·ч<sup>-1</sup>

Соединение	Серная кислота	Выход продуктов окисления, %			
		Пер-оксиды	Ацетоксибензилацетат	Ацетоксибензилидендиацетат	Ацетоксибензойная кислота
2-Ацетокситолуол	–	87,7	4,3	1,9	4,6
3-Ацетокситолуол	–	79,7	7,5	3,2	8,6
4-Ацетокситолуол	–	78,6	7,8	3,4	9,2
2-Ацетокситолуол	+	88,2	7,4	3,5	–
3-Ацетокситолуол	+	79,1	12,6	6,3	–
4-Ацетокситолуол	+	78,0	14,0	6,5	–

При окислении субстратов озонем в присутствии серной кислоты селективность окисления по метильной группе не меняется, но основными продуктами окисления являются ацилированные ароматические спирты и альдегиды (табл. 1). Соответствующие бензойные кислоты в этих условиях не зафиксированы. Характерно, что природа минеральной кислоты практически не влияет на селективность окисления по метильной группе, но заметно меняет скорость процесса. Например, замена серной кислоты на более слабую фосфорную кислоту приводит к увеличению времени окисления с 3 до 5 часов (рис. 2).

При окислении субстратов озонем в присутствии серной кислоты селективность окисления по метильной группе не меняется, но основными продуктами окисления являются ацилированные ароматические спирты и альдегиды (табл. 1). Соответствующие бензойные кислоты в этих условиях не зафиксированы. Характерно, что природа минеральной кислоты прак-

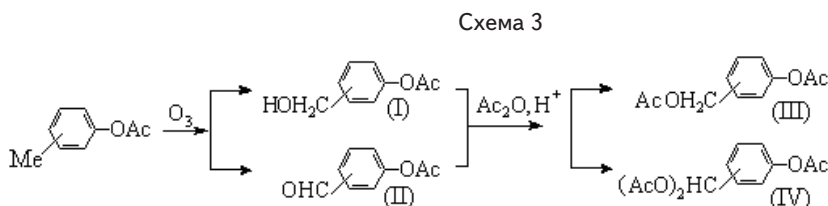
тически не влияет на селективность окисления по метильной группе, но заметно меняет скорость процесса. Например, замена серной кислоты на более слабую фосфорную кислоту приводит к увеличению времени окисления с 3 до 5 часов (рис. 2).



скорость и селективность окисления 2-ацетокситолуола озонем в среде уксусного ангидрида при 20 °С:  $[AcOArCH_3]_0 = 0,4$ ;  $[Кислота]_0 = 1,2$ ;  $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $V_p = 0,01$  л; 1 – расход 2-ацетокситолуола; 2 – суммарное накопление продуктов окисления по метильной группе

Примечание: цифры без штриха – присутствие  $H_2SO_4$ , со штрихом – присутствие  $H_3PO_4$

Установленное образование в среде уксусного ангидрида продуктов окисления ацетокситолуолов по метильной группе связано с прохождением в системе реакции ацилирования ацетоксибензиловых спиртов (I) и ацетоксибензальдегидов (II) в момент их появления с образованием менее реакционноспособных по отношению к озону ацетоксибензилацетатов (III) и ацетоксибензилидендиацетатов (IV) (схема 3).

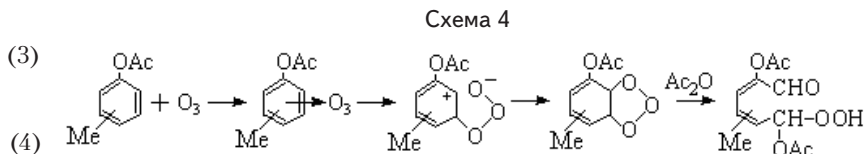
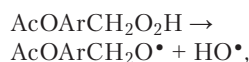
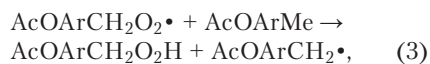


Для реализации схемы 3 необходимо, чтобы скорость ацилирования, образующихся при окислении (I) и (II), была значительно выше скорости их озонирования. Найденные значения констант скоростей озонирования и ацилирования незамещенного бензильного спирта (3,4 и 500 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (20 °С)) подтверждают прохождение процесса окисления согласно схеме 3. По аналогии можно предположить, что подобные закономерности являются характерными и для (I) и (II).

Вторым условием реализации схемы 3 является тот факт, что скорость озонирования (III) и (IV) не должна превышать скорость озонирования соответствующих ацетокситолуолов. Как видно из табл. 2,

скорость реакции озона с (III) и (IV) примерно в два раза ниже скорости озонирования соответствующих ацетокситолуолов и значительно ниже неацилированных гидрокситолуолов.

Согласно полученным экспериментальным и литературным [2,10] данным, образование спиртов и альдегидов в системе, по-видимому, осуществляется по схеме:



высокой скоростью реагируют с йодистым калием, при этом реакция заканчивается в течение часа, а молекулярный йод выделяется в количестве, эквивалентном одной пероксидной группе. Эти данные не противоречат литературным [11], в соответствии с которыми в реакцию с йодистым калием легко вступают именно гидропероксидные группировки. Этот факт, а также найденные стехиометрические коэффициенты по озону ( $n \approx 1$ ), позволяют предположить, что конечные продукты окисления ацетокситолуолов по ароматическому кольцу имеют одну гидропероксидную группу и образуются в соответствии со схемой 4 [12].

Механизм реакции озона с ароматическим кольцом, в целом, может включать образование  $\pi$ -комплекса [12] (схема 4). Последний с переносом заряда превращается в  $\sigma$ -комплекс, который трансформируется в мольозонид и далее в алифатические продукты пероксидного характера [12].

Таблица 2  
Константы скорости реакции озона с метилбензолами и продуктами их окисления в растворе уксусного ангидрида при 5 °С

Соединение	$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup>	$[\text{ArH}] \cdot 10^2$ , моль·л <sup>-1</sup>	$k_{\text{эф}}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
Толуол	0,28±0,57	7,7±28,3	0,82±0,08
2-Гидрокситолуол	0,35±0,90	9,7±38,3	(0,96±0,01)·10 <sup>3</sup>
3-Гидрокситолуол	0,35±0,90	9,3±37,1	(2,15±0,02)·10 <sup>3</sup>
4-Гидрокситолуол	0,35±0,90	9,9±31,9	(2,26±0,02)·10 <sup>3</sup>
2-Ацетокситолуол	0,28±0,57	20,1±38,9	0,47±0,05
3-Ацетокситолуол	0,28±0,57	15,1±35,9	0,56±0,05
4-Ацетокситолуол	0,28±0,57	15,1±35,9	0,59±0,05
4-Ацетоксibenзилацетат	0,37±0,57	0,8±0,9	0,24±0,02
4-Ацетоксibenзилидендиацетат	0,40±0,57	0,5±0,8	0,27±0,02
3-Ацетоксibenзилацетат	0,37±0,57	0,8±0,9	0,23±0,02
3-Ацетоксibenзилидендиацетат	0,37±0,57	0,5±0,8	0,26±0,02
2-Ацетоксibenзилацетат	0,37±0,57	0,8±0,9	0,20±0,02
2-Ацетоксibenзилидендиацетат	0,37±0,57	0,5±0,8	0,23±0,02

Образующиеся в ходе озонлиза пероксидные соединения достаточно устойчивы к действию озона. Выделенные после отгонки растворителя под вакуумом (5 мм. рт. ст.) они представляют собой маслянистую вязкую жидкость светло-желтого цвета, хорошо растворимую в уксусной кислоте и ее ангидриде, с

## 6. Выводы

Таким образом, показано, что в отличие от озонирования гидрокситолуолов в уксусной кислоте, в уксусном ангидриде в присутствии минеральной кислоты продуктами окисления по метильной группе являются соответствующие ароматические спирты (7–14 %) и альдегиды (3–6 %). Однако основными продуктами реакции не зависимо от природы растворителя остаются алифатические пероксиды.

Установлено, что природа минеральной кислоты – катализатора ацилирования, не влияет на селективность окисления по метильной группе субстрата, но снижает скорость реакции при переходе от серной кислоты к фосфорной.

Изучены кинетические закономерности озонирования гидрокситолуолов в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты. Найденны значения констант скоростей реакций озона с производными гидрокситолуолов. На основании полученных данных предложен механизм окисления озонем, который включает конкурирующие реакции озона по бензольному кольцу с образованием озонидов и по метильной группе субстрата с образованием ароматических спиртов и альдегидов, которые в момент появления в растворе быстро ацилируются с образованием соответствующих бензилацетатов и бензилидендиацетатов, более устойчивых к действию озона соединений.

## Литература

1. Галстян, Г. А. Реакции озона с алкилбензолами в жидкой фазе [Текст] / Г. А. Галстян // Журн. физ. хим. – 1992. – Т. 66. – № 4. – С. 875–878.
2. Галстян, Г. А. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе [Текст] / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, С. Д. Разумовский. – Луганськ: ВУНУ, 2004. – 272 с.
3. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями [Текст] / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 322 с.

4. Ku, Y. Ozonation of o-cresol in aqueous solutions using a rotating packed-bed reactor [Text] / Y. Ku, Y. S. Ji, H. W. Chen. – Water Environ Res. – 2008 (Jan). – Vol. 80, Issue 1. – P. 41–46. doi: 2175/106143007X220905
5. Noriaki S. Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite [Text] / S. Noriaki, Ya. Takuji, Ya. Daisuke, K. Seong-Ick, E.-U. Apiluck, S. Hiroki, N. Masaru. – Chemical Eng. and Processing. – 2007. – Vol. 46, Issue 6. – P. 513–519. doi: 10.1016/j.cep.2006.07.006
6. Тарасенко, А. И. Окисление 4-гидрокситолуола озono-воздушной смесью в уксусной кислоте [Текст] / А. И. Тарасенко, А. Г. Галстян, Ю. А. Шумилова. // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, Вып. 10. – С. 1745–1747.
7. Тарасенко, О. І. Окиснення 3-гідрокситолуолу озonoповітряною сумішшю в оцтовій кислоті [Текст] / О. І. Тарасенко, А. Г. Галстян, І. А. Чалиш // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – №1. – С. 31–34.
8. Охрименко И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ [Текст] / И. С. Охрименко, В. В. Верхоланцев. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
9. Ингольд, К. Теоретические основы органической химии [Текст] / К. Ингольд. – М.: Мир, 1973. – 1055 с.
10. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе [Текст] / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
11. Эмануэль, Н. М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления [Текст] / Н. М. Эмануэль. – М.: Химия, 1969. – 495 с.
12. Bailey, P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2. Nonolefinic Compounds [Text] / P. S. Bailey. – N-Y. L. Academic Press, 1982. – 497 p. doi: 10.1002/ange.19840960428

*Представлені результати розрахунку профілів густини і концентрації компонентів в поверхневому шарі розчинів. Визначені значення товщини поверхневого шару, вивчена його структура. Запропоновано методикy визначення ефективного складу поверхневого шару розчину. Дослідження виконані в рамках градієнтної теорії з використанням модифікованої методики визначення коефіцієнтів рівняння стану Пена-Робінсона в однорідному наближенні*

*Ключові слова: градієнтна теорія, однорідне наближення, профіль густини, ефективний склад поверхневого шару*

*Представлены результаты расчета профилей плотностей и концентрации компонентов в поверхностном слое растворов. Определены значения толщины поверхностного слоя, изучена его структура. Предложена методика определения эффективного состава поверхностного слоя раствора. Исследования выполнены в рамках градиентной теории с использованием модифицированной методики определения коэффициентов уравнения состояния Пена-Робинсона в одножидкостном приближении*

*Ключевые слова: градиентная теория, одножидкостное приближение, профиль плотности, эффективный состав поверхностного слоя*

УДК 532.612.4

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.27986

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В ТРИ- ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

В. П. Железный

Доктор технических наук, профессор\*

E-mail: vzhelezny@mail.ru

Т. Д. Севастьянова

Аспирант\*

E-mail: shestova\_tatyana@mail.ru

\*Кафедра теплофизики

и прикладной экологии

Одесская национальная

академия пищевых технологий

ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082

### 1. Введение

Изучение локальных термодинамических характеристик в поверхностном слое растворов имеет важное значение при моделировании фазовых равновесий и расчете поверхностного натяжения. Поверхностный слой имеет отличающиеся от объемной жидкой фазы значения состава и локальных плотностей. С этими.

Эти отличия становятся значительными при рассмотрении сложных термодинамических систем, которые состоят из компонентов с существенно отличающимися физико-химическими свойствами. Наиболее подробно о поверхностном слое информация изложена в монографиях Роулинсона, Пугачевича и Адамсона [1–3].

К сожалению, при интерпретации экспериментальных данных, а также термодинамическом моделирова-