

А.Г.Галстян

РЕАКЦИИ ОЗОНА С 3-АЦЕТОКСИТОЛУОЛОМ В РАСТВОРЕ УКСУСНОГО АНГИДРИДА

Изучены кинетика и состав продуктов жидкофазного окисления 3-гидрокситолуола озоновоздушной смесью. Показано, что при низких температурах в среде уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты окисление развивается преимущественно по ароматическому кольцу и, в меньшей степени, по метильной группе с образованием 3-ацетоксибензилацетата и 3-ацетоксибензилидендиацетата. Рассмотрена схема окисления, объясняющая полученные экспериментальные данные.

ВВЕДЕНИЕ. Методы прямого окисления гидрокситолуолов в производстве органических субстанций используются достаточно ограничено, поскольку окисление молекулярным кислородом происходит при высоких температурах и повышенном давлении, а применение минеральных окислителей сопровождается образованием большого количества токсичных отходов [1, 2].

Этих проблем лишены процессы, которые осуществляются с участием озона — аллотропной модификации молекулярного кислорода [3]. Озон — безбалластный, доступный окислитель, использование его для окисления алкиларенов в жидкой фазе позволяет создавать низкотемпературные, экологически чистые технологии получения ароматических продуктов [3]. Однако информация по селективному озонированию гидрокситолуолов в литературе немногочисленна и недостаточна для технической реализации этой реакции [3–7]. Известно лишь, что первичная атака озоном проходит по неподеленной паре электронов атома кислорода НО-группы, далее процесс протекает с разрушением ароматического кольца и образованием ненасыщенных карбонильных соединений [3]. Окисление метильной группы молекулы субстрата при этом не обсуждается. В связи с этим в данной работе, на примере реакции озона с 3-гидрокситолуолом, изучена возможность селективного окисления метилфенолов озоном по метильной группе. Реакцию исследовали в среде уксусного ангидрида, сильного ацилирующего агента, способного трансформировать интермедиаты в более устойчивые к действию озона соединения при температуре 5–30 °С [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для изучения кинетики реакции использовали хроматографически чистый 3-гидрокситолуол и уксус-

ный ангидрид квалификации ч.д.а. без предварительной очистки. Озон получали из воздуха в барьерном разряде [3]. Содержание озона в озоновоздушной смеси устанавливали спектрофотометрическим методом по поглощению в области 254–290 нм. Идентификацию продуктов окисления по метильной группе и количественное определение их в растворе осуществляли методом ГЖХ на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, колонка 3 см, диаметр 4 мм, носитель инертон AW-DMCS, неподвижная фаза SE-30, 5 % от веса носителя; температура испарителя 250 °С, термостата — 190 °С; скорость газаносителя (азот) — 1.8, водорода — 1.8 и воздуха — 1.8 л/ч. Внутренний стандарт — 4-нитрохлорбензол. Содержание продуктов пероксидного характера анализировали иодометрическим методом.

Окисление 3-гидрокситолуола озоновоздушной смесью проводили в стеклянной колонке с пористой перегородкой объемом 0.02 л. В колонку загружали 0.01 л растворителя, $4 \cdot 10^{-3}$ моль 3-гидрокситолуола, полученный раствор перемешивали подачей воздуха 10 мин. Затем прибор термостатировали и при установившемся режиме озонатора пропускали через него озоновоздушную смесь со скоростью 30 л/ч с концентрацией озона $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Эффективные константы скорости ($K_{эф}$) реакции озона с 3-гидрокситолуолом, продуктами его ацилирования и окисления определяли спектрофотометрическим методом [3] в безградиентном по газовой фазе реакторе типа “каталитическая утка” объемом 0.1 л при встряхивании его со скоростью не менее 8 качаний в секунду, что позволяло работать в кинетической области.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Предварительными исследованиями установлено, что кинетические

тические особенности реакции озона с 3-гидрокси-толуолом в уксусном ангидриде изучить в соответствии с методикой, описанной в работе [3], практически невозможно, так как субстрат в процессе приготовления раствора ацилируется с образованием 3-ацетокси-толуола (рис. 1) [8].

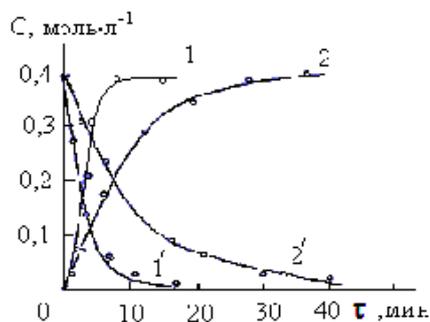


Рис. 1. Кинетика ацилирования 4-гидрокси-толуола до 4-ацетокси-толуола в уксусном ангидриде при 20 °С в присутствии (1) и в отсутствие (2) серной кислоты. $[ArCH_3]_0 = 0.4$; $[H_2SO_4]_0 = 1.2$ моль/л; $V_p = 0.01$ л.

Это препятствие преодолевается введением в реактор, содержащий 0.01 л уксусного ангидрида, 10^{-5} л раствора 3-гидрокси-толуола в инертном по отношению к нему и озону тетрахло-рметане. Реакцией озона с ацилированным суб-стратом в этих условиях можно пренебречь, по-скольку предложенная методика описывает со-стояние системы в первые 30–40 с.

Константу скорости реакции определяли, из-меряя концентрацию озона в газовой фазе на входе и выходе из реактора спектрофотометри-ческим методом. При установившемся в систе-ме равновесии скорость процесса можно запи-сать в виде:

$$r = K_{эф} [O_3]_{ж}^n + [HOArCH_3]_0^m, \quad (1)$$

где $K_{эф}$ — эффективная константа скорости, учи-тывающая все направления расходования озона, л/(моль·с); $[O_3]_{ж}$ и $[HOArCH_3]_0$ — концен-трация озона и 3-гидрокси-толуола, соответствен-но, в жидкой фазе, моль/л; n , m — порядки реакции по реагентам.

Одновременно скорость реагирования озона можно выразить как функцию объемной скоро-сти (w , с $^{-1}$), концентрации озона на входе в реак-тор ($[O_3]_0$, моль/л) и выходе из него ($[O_3]_Г$, моль/л):

$$r = w([O_3]_0 - [O_3]_Г). \quad (2)$$

Совместное решение уравнений (1) и (2) при-водит к выражению

$$K_{эф} = \frac{w([O_3]_0 - [O_3]_Г)}{[O_3]_{ж}^n [HOArCH_3]_0^m}. \quad (3)$$

С учетом закона Генри $[O_3]_{ж} = \alpha [O_3]_Г$, где α — коэффициент Генри, уравнение (3) пре-образуется в более пригодное для расчета:

$$K_{эф} = \frac{w([O_3]_0 - [O_3]_Г)}{\alpha [O_3]_Г^n [HOArCH_3]_0^m}. \quad (4)$$

Реакция озона с 3-ацетокси-толуолом — би-молекулярная, $n = m = 1$ (рис. 2), что подтверж-дается спрямлением экспериментальных данных в координатах $[O_3]_0/[O_3]_Г$ — $[HOArCH_3]_0$. Для по-строения линейной зависимости в указанных ко-ординатах уравнение (4) преобразуется к виду:

$$[O_3]_0 / [O_3]_Г = 1 + \text{const} [HOArCH_3]_0. \quad (5)$$

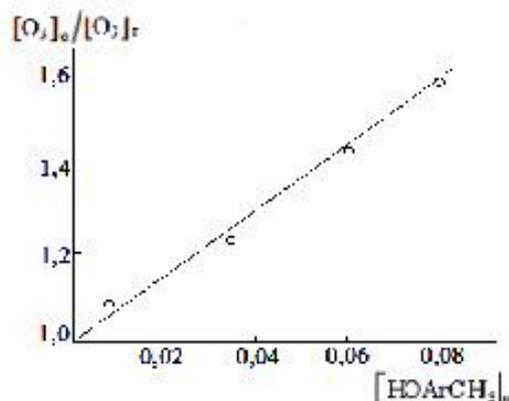


Рис. 2. Зависимость $[O_3]_0/[O_3]_Г$ — $[HOArCH_3]_0$ для реакции озона с 3-гидрокси-толуолом при 5 °С.

Рассчитанная с использованием уравнения (4) $K_{эф}$ для реакции озона с 3-гидрокси-толуолом в уксусном ангидриде при 5 °С мало отличается ($K_{эф} = 2.1 \cdot 10^3$ л/(моль·с)) от $K_{эф}$ для этой реакции, найденной при окислении в тетрахло-рметане, которая равна для 2-гидрокси-толуола $9.8 \cdot 10^2$, а для 4-гидрокси-толуола — $2.2 \cdot 10^3$ л/(моль·с); 20 °С [3].

Нами показано, что в растворе уксусного ан-гидрида 3-гидрокси-толуол быстро ацилируется уже в процессе растворения субстрата и учас-твует в реакции с озоном в виде 3-ацетокси-толуо-

Т а б л и ц а 1
Зависимость K' и K'' (л/(моль·с)) от температуры
в реакциях озонирования 3-ацетокситолуола

$t, ^\circ\text{C}$	K'	K''
5	0.56	—
20	0.64	0.10
30	0.79	0.23
40	1.08	0.30

Пр и м е ч а н и е. ($E' = 19.2 \pm 2.0$, $E'' = 28.1 \pm 2.8$ кДж/моль, $A_{\text{эф}} = 650$ л/(моль·с).

ла, реакционная способность которого на три порядка ниже (табл. 1), что свидетельствует об изменении механизма окисления. По-видимому, он становится аналогичным механизму озонирования толуола ($K = 0.82$ [9]), в соответствии с которым окисление преимущественно развивается по С=C-связям бензольного кольца и в меньшей степени по CH_3 -группе (рис. 3).

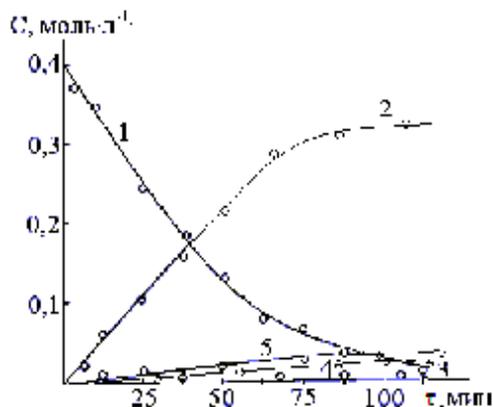


Рис. 3. Кинетика окисления 3-ацетокситолуола озонem в уксусном ангидриде при 5 °С: 1 — 3-ацетокситолуол; 2 — пероксиды; 3 — 3-ацетоксибензилацетат; 4 — 3-ацетоксибензилидендиацетат; 5 — 3-ацетоксибензойная кислота. $[\text{AcOArCH}_3]_0 = 0.4$; $[\text{O}_3]_0 = 4.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; удельная скорость подачи озонoвоздушной смеси — 30 л/ч.

Реакция озона с 3-ацетокситолуолом в уксусном ангидриде при температурах до 15 °С имеет первый порядок по реагентам. При температурах выше 15 °С наблюдается линейная зависимость $K_{\text{эф}}$ от $([\text{O}_3]_0/(\text{AcOArCH}_3)_0)^{0.5}$ (рис.4):

$$K_{\text{эф}} = K' + K'' \sqrt{[\text{O}_3]_0 / (\text{AcOArCH}_3)_0} \quad (6)$$

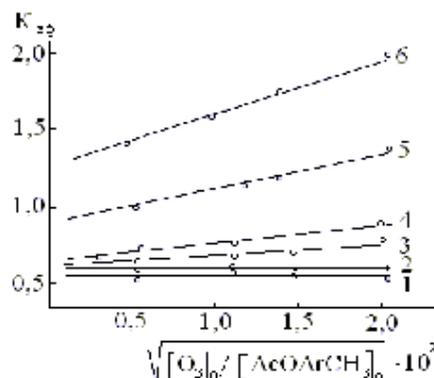


Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости от начальной концентрации озона и 3-ацетокситолуола при температурах: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20; 5 — 30; 6 — 40 °С.

Скорость реакции озона в этих условиях выражается уравнением:

$$r_{\text{O}_3} = K' [\text{O}_3]_0 [\text{AcOArCH}_3]_0 + K'' [\text{O}_3]_0^{1.5} [\text{AcOArCH}_3]_0^{0.5}, \quad (7)$$

где K' и K'' — экспериментальные параметры, зависящие от температуры (табл. 1).

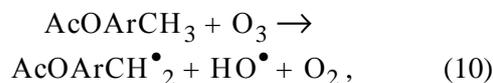
Выражение для скорости расходования озона (7) является характерным для тех случаев, когда озон расходуется по радикальному нецепному

$$r'_{\text{O}_3} = K' [\text{O}_3]_0 [\text{AcOArCH}_3]_0 \quad (8)$$

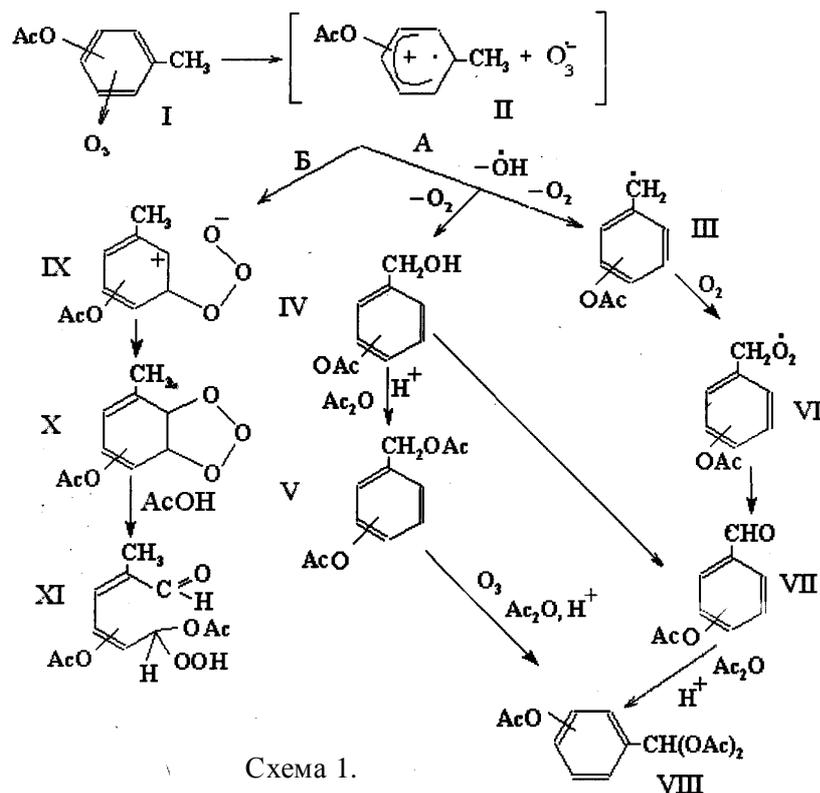
и цепному механизму [12]:

$$r''_{\text{O}_3} = K'' [\text{O}_3]_0^{1.5} [\text{AcOArCH}_3]_0^{0.5}. \quad (9)$$

Нецепное расходование озона возможно в первичной реакции с 3-ацетокситолуолом (реакции (10)–(12)) в соответствии с предложенной в работе [10] схемой 1 с образованием π -комплекса (I) и ионной пары (II):

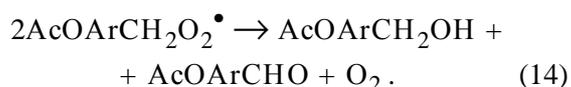
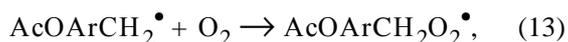


По-видимому, определяющей в схеме является стадия образования ионной пары II, которая далее преобразуется по двум направлениям: А — образование 3-ацетоксибензилацетата

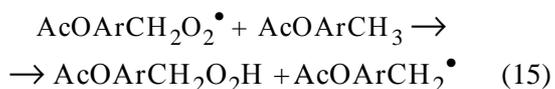


и 3-ацетоксибензилидендиацетата; Б — образование σ -комплекса и далее — продуктов озонолитической деструкции бензольного кольца — гидропероксидов [11].

Окисление по метильной группе, очевидно, развивается по схеме нецепного окисления [12]:



Цепное окисление в условиях опытов маловероятно, поскольку скорость реакции продолжения цепи для толуолов



на несколько порядков ниже скорости иници-

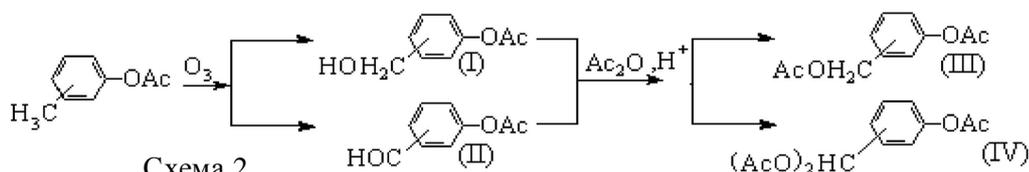
рования цепи (10) (при 5°C , $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$, $[\text{AcOArCH}_3]_0 = 0.4$, $[\text{AcOArCH}_2\text{O}_2] \approx 10^{-6}$ моль/л; $K' = 0.56 \cdot 0.2 = 0.11$, $K_{16} \approx 0.2$ л/(моль·с); $r_{10} = 1.8 \cdot 10^{-4}$, $r_{16} = 0.8 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)).

Приведенные результаты подтверждаются экспериментально — порядок по 3-ацетоксибензилолу в изученном температурном интервале равен единице.

Среди продуктов окисления по метильной группе обнаружены 3-ацетоксибензилацетат (7.5%), 3-ацетоксибензилидендиацетат (3.2%) и 3-ацетоксибензойная кислота (8.6%). Характерно, что введение в систему серной кислоты (≈ 1.2 моль/л) исключает дальнейшее окисление ацилированного спирта и альдегида, и при сохранившемся общем выходе продуктов окисления по метильной группе (19.9%) состав продуктов реакции меняется: 3-ацетоксибензилацетат — 12.6 и 3-ацетоксибензилидендиацетат — 7.3%. При-

рода минеральной кислоты практически не влияет на селективность окисления по метильной группе, но заметно меняет скорость процесса. Например, замена серной кислоты на менее сильную фосфорную приводит к повышению времени исчерпывающего окисления с 85 до 105 мин.

Природа продуктов окисления по метильной группе связана с прохождением в системе реакции ацилирования 3-ацетоксибензилового спирта и 3-ацетоксибензилидендиацетата в момент их появления (схема 2). Для осуществления этих реакций необходимо выполнение, по крайней мере, двух условий: скорость ацилирования образующихся при окислении спирта и альдегида должна быть значительно выше скорости их озонирования; скорость озонирования образующихся ацилированного спирта и альдегида не должна превышать скорость озонирования 3-аце-



токситолуола. Для непосредственной оценки выполнимости первого условия были определены константы скорости озонирования и ацилирования незамещенного бензилового спирта. Они оказались равными 3.4 и 500 л/(моль·с) соответственно, то есть в условиях опытов скорость ацилирования более чем на два порядка выше скорости озонирования бензилового спирта. По аналогии можно предположить, что подобные закономерности являются характерными и для 3-ацетоксибензилового спирта и 3-ацетоксибензальдегида. Второе условие также выполняется. Как видно из табл. 2, скорость реакции озона с ацилированными продуктами примерно в два раза ниже скорости озонирования 3-ацетокситолуола и значительно ниже скорости озонирования 3-гидрокситолуола.

Т а б л и ц а 2

Константы скорости реакции озонирования ароматических соединений в уксусном ангидриде при температуре 5 °С

Соединение	[O ₃] ₀ · 10 ⁴	[ArH] ₀ · 10 ²	K _{эф} , л/(моль·с)
	моль/л		
3-Гидрокситолуол	0.35–0.90	9.3–37.1	(2.15 ± 0.2) · 10 ³
3-Ацетокситолуол	0.28–0.57	15.1–35.9	0.56 ± 0.06
3-Гидроксibenзиловый спирт	0.37–0.57	1.1–1.5	32.1 ± 3.2
3-Ацетоксибензилацетат	0.37–0.57	0.8–0.9	0.23 ± 0.02
3-Гидроксibenзальдегид	0.37–0.57	1.1–1.5	69.2 ± 6.9
3-Ацетоксибензилидендиацетат	0.37–0.57	0.5–0.8	0.26 ± 0.02

В схеме 1 преобладающим является направление Б (80 %), которое ведет к разрушению ароматического кольца (озонолиз). Механизм озоннолиза (механизм Криге) предложен в работе [11] и до сих пор используется при обсуждении результатов озоннолиза ароматических систем.

На начальной стадии окисления 3-ацетокситолуола по бензольному кольцу образуются пероксиды (рис. 5), которые при температуре до 5 °С термически устойчивы (кривая 1). Выделенная после отгонки растворителя под вакуумом (5 мм. рт. ст.) субстанция, содержащая пероксиды, представляет собой маслянистую вязкую жидкость светложелтого цвета, хорошо растворимую в уксусной кислоте и ее ангидриде. Пероксиды с высокой скоростью реагируют с иодистым калием, при этом реакция заканчивается в течение 1 ч, а молеку-

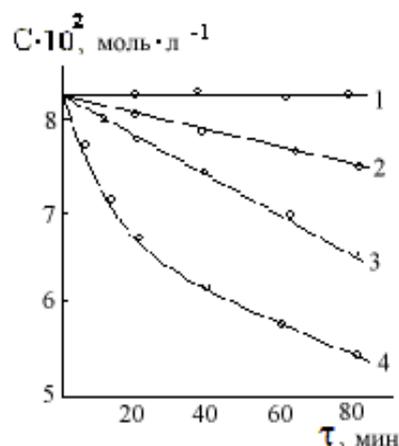
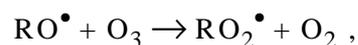
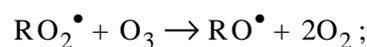


Рис. 5. Кинетические кривые термического распада пероксидов 3-ацетокситолуола при температурах: 1 — 15; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40 °С.

лярный иод выделяется в количестве, эквивалентном одной пероксидной группе. Быстрая реакция пероксидов с KI, а также найденный стехиометрический коэффициент по озону для этой реакции ($n \approx 1$, 15 °С) позволяют предположить, что конечные продукты окисления по бензольному кольцу имеют одну гидропероксидную группу [13] (схема 1, XI).

При температурах до 15 °С гидропероксид термически устойчив, однако с повышением температуры разлагается (рис. 5) с образованием алифатических спиртов, альдегидов и карбоновых кислот [3]. Распад гидропероксида начинается при температурах выше 15 °С. Характерно, что температура, при которой становится заметным термическое разложение гидропероксида, совпадает с температурой начала цепного разложения озона. Совпадение этих температур свидетельствует о том, что цепное разложение озона связано с его участием в реакциях с продуктами разложения гидропероксида, в первую очередь, с алифатическим альдегидом по схеме, предложенной в работе [14]:



где RO_2^\bullet — пероксид, образующийся при окислении алифатического альдегида.

ВЫВОДЫ. 3-гидрокситолуол в среде уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты реагирует с озоном в виде 3-ацетокситолуола преимущественно по бензольному кольцу с образованием алифатических гидропероксидов. Выход продуктов окисления по метильной группе не превышает 19.8 %: 3-ацетоксибензилацетат — 12.6, 3-ацетоксибензилдендиацетат — 7.3 %. Окисление 3-ацетокситолуола озоном представляет собой ионно-радикальный процесс, в котором 3-ацетокситолуол окисляется по нецепному механизму, а озон расходуется по двум направлениям: при температурах до 15 °С преобладает нецепное расхождение, а при более высоких температурах становится заметным цепное расхождение озона с образованием продуктов озонолиза бензольного ядра 3-ацетокситолуола.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику і склад продуктів рідкофазного окислення 3-гидрокситолуолу озоноповітряною сумішшю. Показано, що при низьких температурах у середовищі оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти окислення розвивається переважно по ароматичному кільцю і, меншою мірою, по метильній групі з утворенням 3-ацетоксибензилацетату і 3-ацетоксибензилдендиацетату. Розглянуто схему окислення, що пояснює отримані експериментальні дані.

SUMMARY. The kinetics and product composition of liquid phase oxidation of 3-hydroxytoluene by ozone were investigated. It is shown that at low temperatures in acetic anhydride in the presence of sulfuric acid oxidation develops mainly on the aromatic ring and,

to a lesser extent, the methyl group to form 3-acetoxybenzilacetate and 3-acetoxybenzilendiacetate. The scheme of oxidation, which explains the experimental data, has been considered.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pat. USA №5773664, Cl. C 07 C 45/78 U.S. Cl. 568/438 №592162.* -Publ. 30.06.1998.
2. *Pat. USA, №3674845, Cl. C 07 C 63/02 U.S. Cl. 260/524 №51385.* -Publ. 4.07.1972.
3. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
4. *Buffle M.-O., Schumacher J., Salhi E., Buffle U. von Gunten* // *Water Res.* -2005. -**37**. -P. 388—394.
5. *Sano Noriaki, Yamamoto Takuji, Yamamoto Daisuke et al.* // *Chem. Eng. and Processing.* -2007. -**46**, № 6. -P. 513—519.
6. *Wongsarivej P., Tongprem P., Limsuwan P. et al.* // *J. Metals, Materials and Minerals.* -2008. -**18**, № 2. -P. 233—236.
7. *Ku Y., Ji Y.S., Chen H.W.* // *Water Environ Res.* -2008. -**80**, № 1. -P. 41—46.
8. *Gillespie R.J.* // *J. Chem. Soc.* -1950. -P. 2334—2339.
9. *Галстян Г.А.* // *Журн. физ. химии.* -1992. -**66**, № 4. -С. 875—879.
10. *Pryor W.A. Cleicher G.J., Church D.F.* // *J. Org. Chem.* -1984. -**49**, № 14. -P. 2574—2579.
11. *Criegee R.* // *Chimia.* -1968. -**22**, № 10. -S. 392—398.
12. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
13. *Эмануэль Н.М.* Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. -М.: Химия, 1969.
14. *Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т.* // *Изв. АН СССР. Сер.хим.* -1979. -№ 6. -С. 1205—1210.

Институт химических технологий Восточно-украинского национального университета им. В.Даля, Рубежное

Поступила 07.04.2014