

9. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. -М: Химия, 1982.
10. Иванов М. А., Чураков М. М., Глушенко В. И. // ФММ. -1997. -84, № 6. -С. 5—18.
11. Eifert J. R., Chatfield D.A., Powell G.W., Spretnak J. W. // Trans. TMS-AIME. -1968. -242, № 1. -Р. 66—71.
12. Сполдинг Д. Б. Конвективный массоперенос. -М:Л: Энергия, 1965.
13. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. -М: Физматгиз, 1959.
14. Масляев С. А., Пименов В. Н., Сасинская И. П., Гуров К. П. // Металлофизика. -1984. -6, № 2, -С. 28—32.
15. Бугаков В. З. Диффузия в металлах и сплавах. -М: Гос. изд. н-т. лит., 1949.
16. Пименов В. Н. // Физ. ХОМ. -1978. -№ 4. -С. 58—63.
17. Кубасов В. Н., Иванов Л. И., Пименов В. Н., Демина Е. В. // Там же. -1977. -№ 5. -С. 129—134.
18. Иванов Л. И., Кубасов В. Н., Пименов В. Н. и др. // Там же. -1977. -№ 5. -С. 123—128.
19. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. -М.: Металлургия, 1977.
20. Philbert J. // Mater. Sci. Forum. -1994. -155—156. -Р. 15—30.

Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины, Киев

Поступила -23.06.98

УДК 541.127:542.943:547.646

Э. В. Потапенко, Г. А. Галстян

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ 3-НИТРОТОЛУОЛА ОЗОНОКИСЛОРОДНОЙ СМЕСЬЮ В УКСУСНОМ АНГИДРИДЕ

Изучено жидкофазное озонирование 3-нитротолуола в уксусном ангидриде. Показано, что при окислении 3-нитротолуола основными продуктами реакции являются пероксидные соединения (68,5 %), содержание продуктов окисления боковой цепи не превышает 30,8 %. Выявлен цепной механизм разложения озона. Оценена константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с озоном.

Окисление метилбензолов озоном по боковой цепи в уксусной кислоте протекает с образованием ароматической карбоновой кислоты [1]. Остановить окисление на стадии образования спиртов и альдегидов в этих условиях не удастся. Тем не менее известно, что при озонировании метилбензолов в уксусном ангидриде в присутствии каталитических добавок серной кислоты окисление метильной группы можно остановить на стадии образования спиртов и альдегидов в виде соответствующих бензил-ацетатов и бензилидендиацетатов [1]. Однако кинетика и механизм этого процесса в литературе практически не описаны.

Цель данной работы — исследование кинетики и продуктов окисления 3-нитротолуола озонотолуодной смесью в уксусном ангидриде.

Кинетика окисления 3-нитротолуола в уксусном ангидриде исследовали в реакторе типа "каталитическая утка". Смешение газовой и жидкой фаз в реакторе достигали за счет его встряхивания со скоростью  $8 \text{ с}^{-1}$ , позволяющей работать в кинетической области. Кинетику реакции изучали, измеряя спектрофотометрически начальные скорости расхождения озона на выходе из реактора в газовой фазе [2]. Соединения, образующиеся в результате окисления метильной группы, анализировали методом газо-жидкостной хроматографии [1], пероксиды — иодометрически.

При озонировании 3-нитротолуола в уксусном ангидриде при  $20^\circ\text{C}$  преимущественно образуются

устойчивые к озону пероксидные соединения (65,7 %), являющиеся продуктами озонолитической деструкции ароматического кольца. В меньших количествах образуются продукты окисления по боковой цепи, состав которых меняется в зависимости от условий проведения реакции:

— в отсутствие серной кислоты метильная группа в основном превращается в 3-нитробензойную кислоту (25,2 %), суммарный выход 3-нитробензилацетата и 3-нитробензилидендиацетата не превышает 5,6 %;

— в присутствии каталитических добавок  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в системе накапливаются 3-нитробензилацетат (9,3 %) и 3-нитробензилидендиацетат (22,82 %), а 3-нитробензойная кислота в продуктах реакции не обнаружена.

Выделенные после отгонки растворителя под вакуумом (5 мм рт. ст.) пероксиды представляют собой маслянистую вязкую жидкость светло-желтого цвета, хорошо растворимую в уксусной кислоте, уксусном ангидриде, но плохо растворимую в четыреххлористом углероде. Перечисленные выше факты, а также стехиометрический коэффициент реакции ( $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{ArCH}_3] = 2,3$ ), позволяют предположить, что образующиеся пероксиды представляют собой олигомеры линейного строения [3].

В пользу существования олигомеров линейного строения свидетельствует и характер их взаимодействия с иодистым калием, протекающий в две стадии: в течение первой, быстрой, выделяется

молекулярный иод в количестве, эквивалентном одной пероксидной группе, и в течение второй, медленной, еще двум (табл. 1). В соответствии с данными [4] активнее вступают в реакцию с иодистым калием гидропероксидные группы, значительно труднее восстанавливаются пероксиды, по своей природе соответствующие диалкилпероксидам [4].

Реакция озона с 3-нитротолуолом при температуре до 35 °С подчиняется бимолекулярному закону (табл. 2), скорость процесса описывается выражением

$$W_{O_3} = k_{эф} [ArCH_3][O_3] \quad (I)$$

Т а б л и ц а 1

Влияние длительности выдержки смеси растворов пероксидов с иодистым калием при 20 °С на результаты анализа ( $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $[ArCH_3] = 0.305$  моль/л;  $V_{ж} = 0.05$  л; скорость газового потока  $1 \cdot 10^{-2}$  л/с)

Время окисления, ч	Концентрация пероксидов, г-экв/л·10, после выдержки анализируемого раствора в течение	
	1 ч	24 ч
1	4.8	14.2
2	10.0	30.1
3	14.4	43.2
4	18.2	54.5
5	21.6	64.6
6	24.0	71.8
7	26.8	80.5

Т а б л и ц а 2

Зависимость скорости расходования озона и эффективной константы от состава реакционной смеси при разных температурах

T, °С	$[O_3] \cdot 10^5$	$[ArCH_3]_0 \cdot 10^2$	$W_0 \cdot 10^7$	$k_{эф} = W_0 / [ArCH_3]_0 \cdot [O_3]_0 \cdot 10^2$
	моль/л		моль/л·с	
20	4.03	5.3	1.6	7.49
	2.59	13.7	2.62	7.4
	2.0	21.9	3.3	7.5
	1.8	27.1	3.6	7.4
35	4.07	5.3	3.02	14.01
	3.6	13.7	6.5	13.1
	3.7	21.9	10.3	12.7
	3.7	27.1	12.03	11.9
50	3.56	5.3	4.1	21.7
	2.7	13.7	7.0	18.9
	2.9	21.9	11.1	17.5
	3.5	27.4	16.2	16.9
65	4.2	2.8	4.0	34
	4.2	5.3	6.4	28.8
	3.8	8.3	8.6	27.3
	3.1	13.7	10.4	24.5

Однако при более высокой температуре бимолекулярность процесса нарушается и эффективная константа скорости  $k_{эф} = W_{O_3} / [ArCH_3][O_3]$  проявляет зависимость от начальных концентраций озона и 3-нитротолуола. Анализ кинетических результатов показывает, что при постоянной температуре  $k_{эф}$  увеличивается с ростом  $[O_3] / [ArCH_3]$ . Такая зависимость  $k_{эф}$  от состава реакционной смеси, а также рост отношения  $\Delta[O_3] / \Delta[ArCH_3]$  с ростом  $[O_3] / [ArCH_3]$  (рис. 1) свидетельствует о возможности существования наряду с нецепным (уравнение I) цепного пути расходования озона. Если предположить, что инициирование процесса осуществляется по реакции озона с субстратом со скоростью  $W_i \sim [ArCH_3][O_3]$  и озон участвует в лимитирующей стадии продолжения цепи, то с учетом квадратичного обрыва цепи выражение для скорости цепного расходования  $O_3$  имеет вид  $W \sim [O_3] \sqrt{W_i}$ .

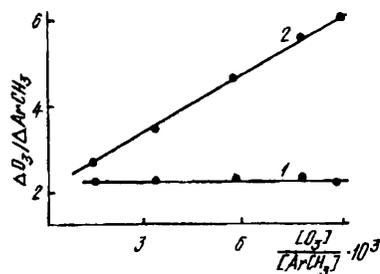


Рис. 1. Зависимость  $\Delta[O_3] / \Delta[ArCH_3]$  от  $[O_3]_0 / [ArCH_3]_0$  при температуре 20 (1) и 75 °С (2).

Принимая во внимание нецепной путь расходования озона, скорость процесса  $W_{O_3}$  можно записать в следующем виде:

$$W_{O_3} = W' + W'' = k' [ArCH_3][O_3] + k'' [O_3] \sqrt{[ArCH_3][O_3]} \quad (II)$$

$$W_{O_3} = W' + W'' = k' [ArCH_3][O_3] + k'' [ArCH_3] \sqrt{[ArCH_3][O_3]} \quad (III)$$

Следовательно,

$$k_{эф} = k' + k'' \sqrt{[O_3][ArCH_3]} \quad (III)$$

где  $k'$  и  $k''$  — эмпирические параметры, зависящие от температуры (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Зависимость  $k'$  и  $k''$  от температуры (при 20 °С  $E = 19.75$ ,  $E'' = 51.96$  кДж/моль;  $A' = 2.4 \cdot 10^8$  л/моль·с)

Параметры	20 °С	35 °С	50 °С	65 °С
$k' \cdot 10^{-2}$	7.35	11.02	14.1	17.99
$k''$	—	1.07	2.96	4.2

Выражение (III) хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 2).

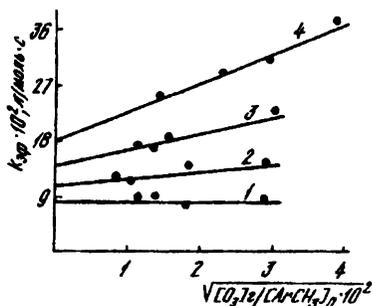
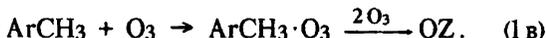
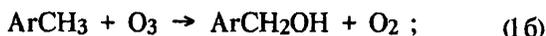


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости от  $[O_3]_0$  и  $[ArCH_3]$  при различных температурах озонирования 3-нитротолуола: 20 (1), 35 (2), 50 (3), 65 °С (4).

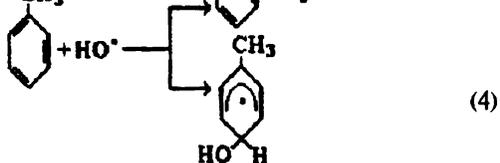
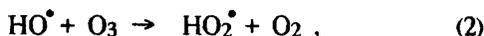
Нецепное расходование озона связано ( $W' = k [ArCH_3][O_3]$ ) с участием в первичной реакции с  $ArCH_3$ :



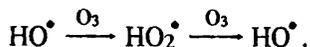
Для установления механизма цепного разложения озона рассмотрим радикальные реакции, которые могут иметь место в системе  $ArCH_3-O_3-O_2$ .

Следует отметить, что в условиях цепного расходования озона 3-нитротолуол окисляется нецепным путем.

Образующиеся по реакции (1a) гидроксильные радикалы могут реагировать как с 3-нитротолуолом, так и с озоном:



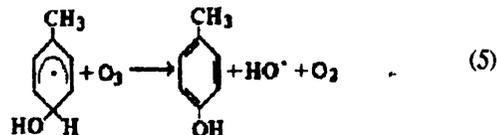
Согласно [2, 5], отношение констант скоростей  $k(HO^{\bullet} + O_3) / k(HO^{\bullet} + ArCH_3) \approx 1$ . Поскольку в условиях опытов  $[ArCH_3] / [O_3] > 10^2$  (см. табл. 2), можно сделать вывод, что радикалы  $HO^{\bullet}$  преимущественно реагируют с ароматическим соединением, а их реакцией с озоном можно пренебречь. Из этого следует, что цепное разложение озона не может быть связано с последовательностью реакций



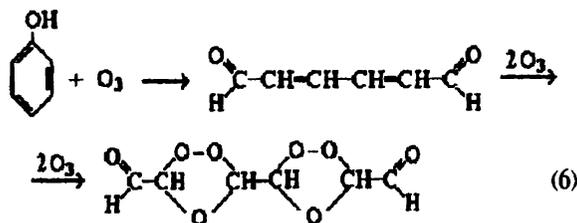
В реакциях с алкилбензолами гидроксильный радикал может реагировать по реакциям

(3), (4) [6]. Прямая атака гидроксильного радикала на боковую цепь является второстепенным маршрутом, поскольку  $k_4/k_3 \geq 10 \div 10^2$  [7], т. е.

основным путем расходования  $HO^{\bullet}$  является реакция (4) с образованием гидроксциклогексадиенового радикала, который преимущественно реагирует с молекулой озона [6]:



Образующиеся по реакции (5) фенолы легко реагируют с  $O_3$ , вызывая цепное разложение озона [2]:



Таким образом, цепное расходование озона в соответствии с реакциями (4)–(6) вполне вероятно. Тем не менее этот путь цепного расходования озона маловероятен, поскольку реакции с участием гидроксильного радикала идут с высокими скоростями уже при комнатной температуре ( $k(HO^{\bullet} + ArCH_3) \approx 10^9$  л/моль·с [5],  $k_{ArOH+O_3} \approx 10^3$  л/моль·с [2]) и цепное разложение  $O_3$  наблюдалось бы при температуре порядка 20 °С. Однако в этих условиях отмечается только нецепное расходование озона.

При высоком содержании кислорода в растворе  $[O_2] / [O_3] \approx 10^2$ , что имеет место в наших опытах, образующиеся по реакции (1a) бензильные радикалы реагируют с  $O_2$ , в результате которой образуются перекисные радикалы



которые могут вызывать цепное разложение  $O_3$  по реакциям (8), (9), а также рекомбинироваться по реакции (10):



Поскольку в исследуемых условиях озон преимущественно реагирует с 3-нитротолуолом по двойным связям бензольного кольца, а доля расходоуемого озона на образование бензильного радикала по реакции (1a) не превышает 10–15 % (допустим, что  $W_{1a} = W_{1b}$ ), цепное расходование озона по схеме

$\text{AgCH}_2 \xrightarrow{\text{O}_3} \text{AgCH}_2\text{O}^\bullet \xrightarrow{\text{O}_3} \text{AgCH}_2\text{O}_2^\bullet$  является второстепенным маршрутом.

Как было показано выше, полученные пероксиды являются олигомерами линейного строения, которые достаточно устойчивы при комнатной температуре. Однако с повышением температуры они разлагаются с образованием алифатических альдегидов, спиртов и кислот [4].

Из кинетических кривых термического разложения пероксидов видно, что их распад начинается при температуре 35 °С и в значительной степени зависит от температуры (рис. 3). Характерным является тот факт, что температура, при которой становится заметным термическое разложение пероксидов, совпадает с температурой начала цепного расходования озона.

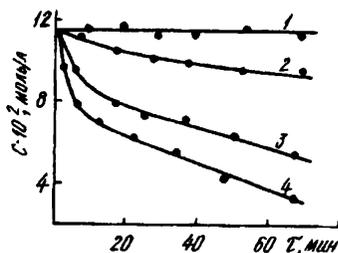
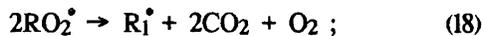
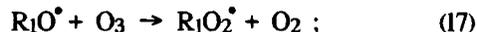
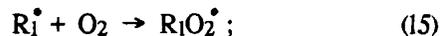
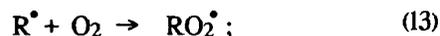
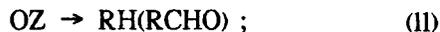


Рис. 3. Кинетические кривые термического распада пероксидов 3-нитротолуола при 20 (1), 35 (2), 50 (3), 60 °С (4).

Совокупность приведенных данных может свидетельствовать о том, что цепное расходование озона связано с его участием в реакциях с низкомолекулярными кислородсодержащими соединениями — альдегидами [8]:



В соответствии с выше изложенным предполагается, что инициирование осуществляется по реакции (11), цепное разложение озона обеспечивается чередованием реакций (16), (17), по сути являющихся реакциями продолжения цепи. Квадратичный обрыв цепи происходит по реакции (19).

В стационарном режиме окисления при условии, что лимитирующей является реакция (16), скорость расходования озона описывается уравнением

$$W_{\text{O}_3} = (k_{1a} + k_{16} + k_{18}) [\text{AgCH}_3\text{IO}_3] + k_{16} \sqrt{k_{18}/k_{19}} [\text{O}_3] \sqrt{[\text{AgCH}_3\text{IO}_3]} ,$$

которое при  $k' = k_{1a} + k_{16} + k_{18}$  и  $k'' = k_{16} \sqrt{k_{18}/2k_{19}}$  совпадает с экспериментальным выражением (II).

Для оценки величины константы скорости  $k_{16}$  можно принять величину  $2k_{19} = 1 \cdot 10^8$  л/моль·с [8]. Тогда при значении  $k' = 11.02 \cdot 10^{-2}$  и  $k'' = 1.07$  л/моль·с (при 35 °С (табл. 3)),  $k_{18} = k' \cdot 0.658 = 11.02 \cdot 10^{-2} \cdot 0.658 = 7.2 \cdot 10^{-2}$ , а  $k_{16} = 3.99 \cdot 10^4$  л/моль·с.

Таким образом, жидкофазное озонирование 3-нитротолуола в уксусном ангидриде представляет собой сложный радикально-цепной процесс, в котором метилбензол окисляется нецепным путем, а озон расходуется по двум маршрутам — при температурах до 35 °С преобладающим является нецепное расходование, а при более высоких температурах наряду с нецепным становится заметным цепное расходование Оз. В соответствии с этими маршрутами озон расходуется не только в первичной реакции с 3-нитротолуолом, но и на стадии продолжения цепи с продуктами термического разложения пероксидов.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено рідиннофазне озонування 3-нітротолуолу в оцтовому ангідриді. Показано, що при окисленні 3-нітротолуолу основні продукти реакції — пероксидні сполуки (65.7%), в меншій кількості накопичуються продукти окислення бокового ланцюга (33.15%). Виявлено ланцюговий механізм розкладу озону. Дано оцінку константи швидкості реакції пероксидного радикалу з озоном.

**SUMMARY.** The ozonization of 3-nitrotoluene in acetic anhydride has been studied. It was shown, that under the oxidation of 3-nitrotoluene the main products of the reaction are peroxides (65.7%), the contain of products of oxidation of the side chain no more that 32.15%. The chain mechanism of decomposition of ozone was discovered. The constant of action of peroxide radical with ozone was estimated.

- Galstyan G. A., Potapenko E. V., Pluzhnik I. M. et al. Regional conf. on ozone generation and application to water and waster treatment. -Moscow, 1998. -P. 667—694.
- Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
- Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. -New York; London: Acad. Press, 1982
- Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисление / Под ред. Н. М. Эмануэля -М.: Химия, 1969.
- Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. -М.: Наука, 1971.
- Якоби В. А. // Реакционная способность органических соединений. -М.: Наука, 1978. -С. 66—92.
- Wolling C., Johnson R. J. // J. Amer. Chem. Soc. -1975. -97, № 2. -P. 363—367.
- Комиссаров В. Д., Комиссарова И. Н., Фаррахова Г. К., Денисов Е. Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1979, № 6 -С. 1205—1212.