

1. Rudzinski W., Everett D.H. Adsorption of Gases on Heterogeneous Surface. -London: Academ. Press, 1992.
2. Островский В.Е. // Успехи химии. -1976. -**45**, № 5. -С. 849—876.
3. Sirkar S. // J. Colloid and Interface Science. -1984. -**101**, № 2. -P. 452—461.
4. Sirkar S. // Ibid. -1984. -**98**, № 2. -P. 306—318.
5. Кутаров В.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 10. -С. 87—90.
6. Федянин В.К. // Журн. физ. химии. -1972. -**46**, № 1. -С. 89—91.
7. Серпинский В.В., Якубов Т.С. // Адсорбция в микропорах / Под ред. М.М. Дубинина и В.В. Серпинского. -М.: Наука, 1982. -С. 46—55.
8. Цицишвили Г.В. // Кинетика и катализ. -1987. -**28**, № 4. -С. 749—751.
9. Graham D. // J. Phys. Chem. -1953. -**57**, № 7. -P. 665—669.
10. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. -М.: Изд-во иностр. лит., 1968.
11. Valenzuela D.P., Myers A.L. Adsorption Equilibrium Data Handbook. -Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hill, 1989.

Научно-исследовательский институт физики при Одесском национальном университете им. И.И. Мечникова
Одесский национальный политехнический университет

Поступила 06.02.2006

УДК 541.127:542.943

А.Г. Галстян, Г.О. Седих, Г.А. Галстян

КИНЕТИКА ОКИСНЕНИЯ *n*-КРЕЗОЛУ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ У РІДИННІЙ ФАЗІ

Вивчено реакцію озону з *n*-крезолом в оцтовому ангідриді. Показано, що основними продуктами окиснення *n*-крезолу є пероксидні сполуки — продукти озонолітичної деструкції ароматичного кільця (72 %) і меншою мірою — продукти окиснення по метильній групі — *n*-ацетоксибензилацетат і *n*-ацетоксибензилідендіацетат, сумарний вихід яких не перевищує 20 %. Визначено константи швидкості реакції озону з *n*-крезолом і продуктами його перетворення. Запропоновано механізм реакції озону з *n*-крезилацетатом.

Відомо [1], що у середовищі тетрахлорметану озон у початковий період часу реагує з *n*-крезолом по Н–О-зв'язку гідроксильної групи з утворенням фенокисильного радикалу і подальшим приєднанням гідроксильного радикалу, розкриттям ароматичного кільця, утворенням ненасичених карбонільних сполук і далі — озонідів, продуктів приєднання молекули озону по подвійних зв'язках (схема 1).

Швидкість первинної атаки озonom по гідроксильній групі настільки велика, що реакціями

озону по подвійних зв'язках ароматичного кільця і метильній групі в цих умовах можна знехтувати (табл. 1).

У даній роботі вивчено особливості реакції озону з *n*-крезолом в оцтовому ангідриді, який в присутності мінеральних кислот є сильним ацилюючим агентом. В експериментах використовували оцтовий ангідрид кваліфікації ч.д.а. без попереднього очищення. Хроматографічно чистий *n*-крезол отримували після трьохкратної перекристалізації з води. Озон синтезували з повітря у

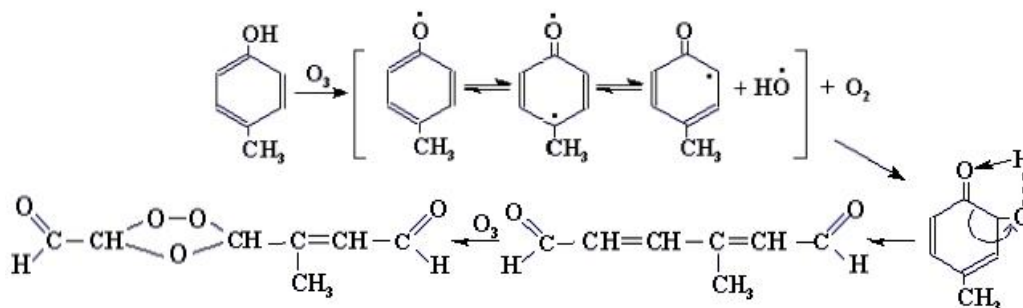


Схема 1.

© А.Г. Галстян, Г.О. Седих, Г.А. Галстян, 2007

Т а б л и ц я 1

Реакційна здатність *n*-крезолу і продуктів його подальшого перетворення у реакціях з озоном при 20 °С в оцтовому ангідриді

Органічна сполука	Концентрація, моль·л ⁻¹		$K_{\text{еф}}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
	$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^4$	$[\text{ArCH}_3]_0 \cdot 10^2$	
Толуол	0.16–1.60	1.3–4.6	0.82
<i>n</i> -Крезол *	0.24–0.51	0.2–0.6	$1.93 \cdot 10^3$
<i>n</i> -Крезилацетат	0.21–0.28	2.2–4.1	0.66
<i>n</i> -Ацетоксибензиловий спирт	0.24–0.41	1.1–1.5	27.80
<i>n</i> -Ацетоксибензальдегід	0.24–0.41	1.1–1.5	29.82
<i>n</i> -Ацетоксибензилацетат	0.14–0.21	0.8–0.9	0.27
<i>n</i> -Ацетоксибензилдендіацетат	0.14–0.21	0.5–0.8	0.31

* Реакційну здатність *n*-крезолу в реакції з озоном вивчали в тетра-хлорметані.

бар'єрному розряді [2].

Дослідження проводили у термостатованому реакторі типу „каталітична качка” об'ємом 0.1 л. Концентрацію *n*-крезолу і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідної хроматографії на хроматографі з полум'яно-йонізаційним детектором на колонці довжиною 3 м і діаметром 4 мм, носій інертон AW-DMCS, з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 у кількості 5 % від ваги носія у наступних умовах: температура випаровувача 250 °С; температура термостату 190 °С; швидкість газу-носія (азот) — 1.8, водороду — 1.8 і повітря — 18 л·год⁻¹. Як внутрішній стандарт використовували *n*-нітрохлорбензол.

Для визначення концентрації озону у газовій фазі крізь проточну кювету спектрофотометра пропускали озоноповітряну суміш, на діаграмній стрічці прибору безперервно реєструвались показники оптичної густини, відповідні визначній концентрації озону. Концентрацію озону розраховували за допомогою калібровочного графіку, складеного відповідно до формули $[\text{O}_3] = D/\epsilon \cdot l$, де $[\text{O}_3]$ — концентрація озону, моль·л⁻¹; D — оптична густина озоноповітряної суміші; ϵ — коефіцієнт екстинкції, що дорівнює 3025 при $\lambda = 254$ нм [3]; l — довжина кювети, 1–7 см.

Методика визначення констант швидкості реакції озону з *n*-крезолом і його похідними пов'язана з безперервним пропусканням озоноповітряної суміші крізь термостатований реактор типу „каталітична качка”, що містив розчинник. Після насичення розчинника озоном вводився точно ви-

значений об'єм розчину субстрату. Змішування газової і рідинної фаз здійснювалось за рахунок коливань реактора зі швидкістю, яка дозволяла проводити експеримент у кінетичній області (≥ 8 коливань за секунду). Аналіз концентрації озону в газовій фазі до реактору і після нього проводили описаним вище методом.

На рис. 1 представлені озонограми окиснення *n*-крезилацетату, за допомогою яких розраховувались ефективні константи швидкості ($K_{\text{еф}}$, л·моль⁻¹·с⁻¹) відповідно до формули [3]:

$$K_{\text{еф}} = \frac{\omega([\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3]_к)}{\alpha[\text{O}_3]_к^n [\text{ArH}]_о^m}, \quad (1)$$

де ω — швидкість газового потоку, л·с⁻¹; α — коефіцієнт Генрі; $[\text{ArH}]_о$ — початкова концентрація субстрату, моль·л⁻¹; $[\text{O}_3]_0$ і $[\text{O}_3]_к$ — концентрація озону у газовій фазі до і після реактору, моль·л⁻¹; n і m — порядки реакції по компонентах.

Визначення $K_{\text{еф}}$ для реакції озону з *n*-крезолом та продуктами його перетворення проводили за методикою, згідно з якою реакцію ацилювання можливо було не враховувати. Для цього субстрат розчиняли не в оцтовому ангідриді, а в інертному по відношенню до *n*-крезолу тетрахлорметані. Точно визначений об'єм розчину *n*-крезолу у тетрахлорметані (10^{-5} л) вводили у реактор з 0.02 л оцтового ангідриду і впродовж 5 с визначали параметр $[\text{O}_3]_к$.

Кількість поглиненого озону визначали за до-

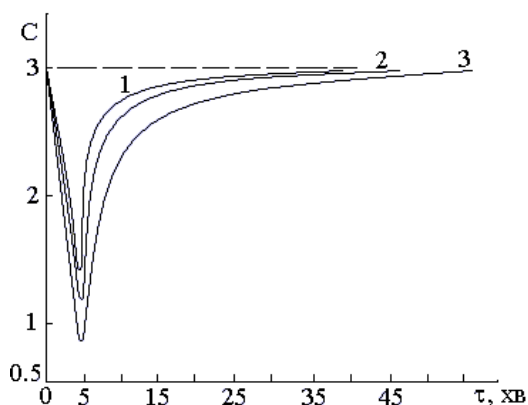


Рис. 1. Озонограми окиснення *n*-крезилацетату озоном в оцтовому ангідриді при температурі 15 (1), 20 (2), 40 °С (3). C — концентрація озону, моль·л⁻¹.

помогою озонограми (рис. 1) за формулою:

$$\Delta O_3 = \omega([O_3]_0 \tau - \int_0^{\tau} [O_3] dt), \text{ моль.} \quad (2)$$

Інтеграл розраховували за озонограмами графічним методом з використанням параболічної формули Сімпсона для оцінки площини криволінійних фігур [4].

Стехіометричний коефіцієнт за озonom знаходили згідно з формулою:

$$n = \Delta O_3 / \Delta ArH, \quad (3)$$

де ΔArH — витрати реагенту, що відповідають кількості поглиненого озону (ΔO_3), моль.

Концентрацію пероксидних продуктів визначали методом йодометричного титрування.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що у розчині оцтового ангідриду *n*-крезол реагує з озonom у вигляді *n*-крезилацетату. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання оцтовим ангідридом, яке в умовах досліду завершується в процесі розчинення *n*-крезолу.

Оскільки при ацилюванні утворюється більш міцний, ніж Н–О, зв'язок –О–С [5], напрям реакції в умовах озонування *n*-крезилацетату, вочевидь, змінюється і стає типовим для реакції озону з алкілбензенами — за подвійними зв'язками ароматичного кільця і алкільною групою [6]. Визначена реакційна здатність *n*-крезолу і *n*-крезилацетату в реакції з озonom підтверджує цей висновок — після ацилювання *n*-крезолу вона знижується на три порядки (табл. 1) і наближається до значення $k_{\text{эф}}$ для толуолу [6].

На рис. 2 приведені результати досліджень реакції озону з *n*-крезилацетатом в середовищі оцтового ангідриду при температурі 5 °С. Видно, що головними продуктами окиснення є пероксиди (81.5 %) — продукти озонолітичної деструкції ароматичного кільця, і меншою мірою — продукти окиснення за метильною групою — *n*-ацетоксибензилацетат (7.8 %) і *n*-ацетоксибензилідендіацетат (3.2 %). Знайдені також *n*-ацетоксибензиловий спирт і *n*-ацетоксибензальдегід, їх концентрація у розчині була у межах чутливості приладу (10^{-4} моль·л⁻¹). *n*-Ацетоксибензойна кислота в продуктах реакції не ідентифікована.

Селективність окиснення за метильною групою збільшується удвічі в присутності кислотних каталізаторів ацилювання, наприклад сульфатної кислоти (табл. 2).

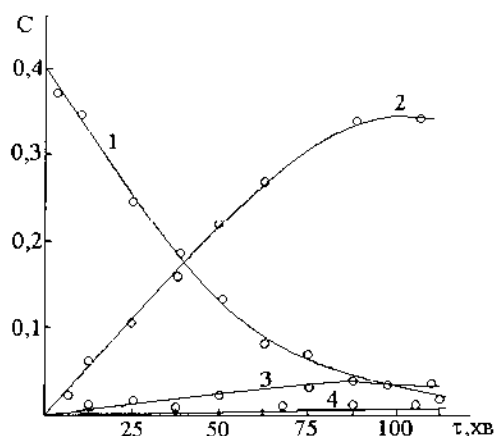


Рис. 2. Кінетика окиснення *n*-крезилацетату озonom в оцтовому ангідриді при температурі 5 °С: 1 — *n*-крезилацетат; 2 — пероксиди; 3 — *n*-ацетоксибензилацетат; 4 — *n*-ацетоксибензилідендіацетат. ($[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$, $[ArCH_3]_0 = 0.4$ моль·л⁻¹; C — концентрація *n*-крезилацетату і продуктів його перетворення, моль·л⁻¹).

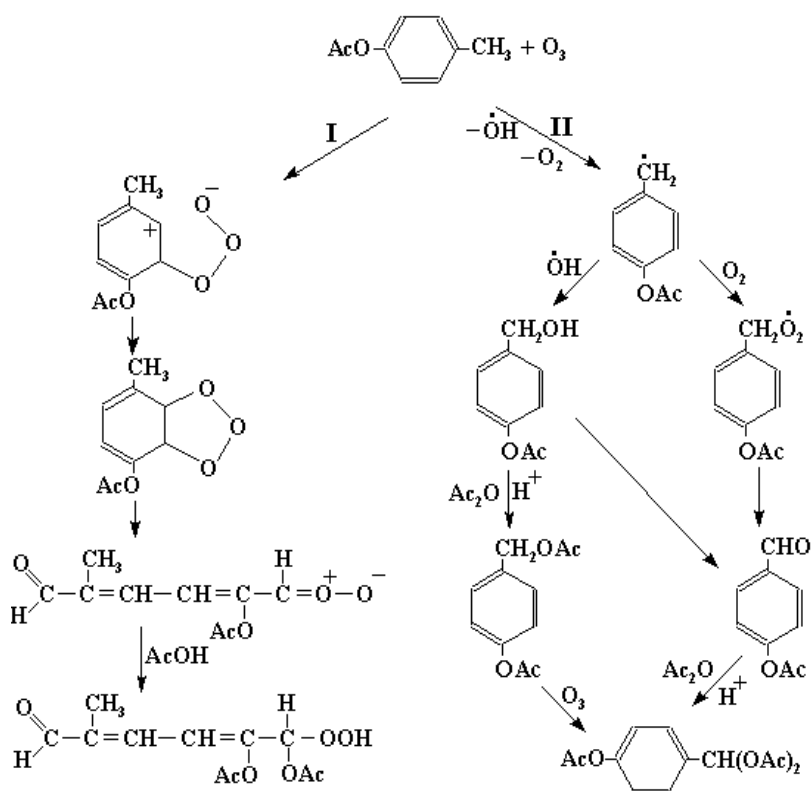
Таким чином, при окисненні *n*-крезилацетату озonom повітряною сумішшю в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти процес розвивається за двома напрямками — за подвійними зв'язками ароматичного кільця з утворенням озонідів і далі пероксидів і за метильною групою з утворенням *n*-ацетоксибензилового спирту і *n*-ацетоксибензальдегіду, які в момент отримання перетворюються у більш стійкі до дії озону сполуки — *n*-ацетоксибензилацетат та *n*-ацетоксибензилідендіацетат (табл. 2). Перший напрям є переважним. Ацилювання перебігає за схемою, яка передбачає утворення ацилій-катиону ($CH_3-C=O$) [7].

Відповідно до літературних [1, 8] і отриманих нами даних окиснення *n*-крезилацетату озonom може перебігати за схемою 2.

Т а б л и ц я 2

Склад продуктів окиснення *n*-крезилацетату озonom повітряною сумішшю в оцтовому ангідриді при 5 °С ($[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; питома швидкість подачі озonom повітряної суміші — 0.37 с⁻¹)

$[H_2SO_4]_0$, моль·л ⁻¹	Вихід продуктів окиснення, %			
	Пероксиди	<i>n</i> -Ацетокси- бензилацетат	<i>n</i> -Ацетокси- бензиліден- діацетат	Сумарний вихід, %
0.0	81.5	7.8	3.2	92.5
1.2	72.0	13.0	7.5	92.5



Т а б л и ц я 3

Вплив тривалості витримки суміші розчину пероксидів *n*-крезилацетату з йодидом калію на результати аналізу при 15 °С ($[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹)

Час окиснення, хв	Концентрація пероксидів, моль·л ⁻¹ ·10 ³ , після витримки	
	1 год	24 год
20	6.6	6.7
40	13.3	13.3
60	19.5	19.7
80	26.6	26.5
100	33.2	33.5
120	36.8	36.9

Виділена під вакуумом після відгонки розчинника в'язка світло-жовтого кольору рідина складається із пероксидів — продуктів руйнування ароматичного кільця (схема 2, напрям I). Вони добре розчиняються в оцтовій кислоті і оцтовому ангідриді, з високою швидкістю реагують з йодидом калію, при цьому на протязі 1 год і 24 год утворюється одна і та ж кількість молекулярного йо-

ду, що відповідає одній гідропероксидній групі (табл. 3). З урахуванням цього факту, а також стехіометричного коефіцієнту за озоном $n = \Delta O_3 / \Delta ArCH_3 = 1$ (табл. 4) можна припустити, що кінцевий продукт окиснення *n*-крезилацетату по ароматичному кільцю містить одну гідропероксидну групу.

Напрямок II (схема 2), що веде до утворення продуктів окиснення за метильною групою в умовах озонування, є другорядним процесом, оскільки селективність окиснення у цьому напрямку не перевищує 20.5 % (табл. 2).

При температурах до 15 °С реакція озону з *n*-крезилацетатом при коливанні „каталітичної качки” зі швидкістю 8 с⁻¹ перебігає у кінетичній області, а швидкість реакції має перший порядок за реагентами (рис. 3):

$$W_{O_3} = k_{\text{еф}} [O_3]_0 [ArCH_3]_0 \quad (4)$$

При більш високих температурах перший порядок за реагентами порушується і ефективна константа швидкості реакції $k_{\text{еф}} = W_{O_3} / [O_3]_0 \cdot [ArCH_3]_0$ проявляє залежність від початкових концентрацій озону і *n*-крезилацетату (табл. 5). Аналіз кінетичних результатів показав, що при постійній температурі $k_{\text{еф}}$ зростає з підвищенням співвідношення $\sqrt{[O_3]_0 / [ArCH_3]_0}$. Така залежність $k_{\text{еф}}$ від складу реакційної маси, а також зростання співвідношення $\Delta O_3 / \Delta ArCH_3$ з підви-

Т а б л и ц я 4

Залежність стехіометричного коефіцієнту за озоном від концентрації реагуючих речовин

<i>T</i> , °С	$\sqrt{[O_3]_0 / [ArCH_3]_0} \cdot 10^2$	$n = \Delta O_3 / \Delta ArCH_3$
15	7.81	1.00
	12.33	0.98
	17.15	1.03
	19.72	1.01
	20.78	1.01
40	8.66	1.31
	14.04	1.49
	18.65	1.61
	20.78	1.72
	20.78	1.72

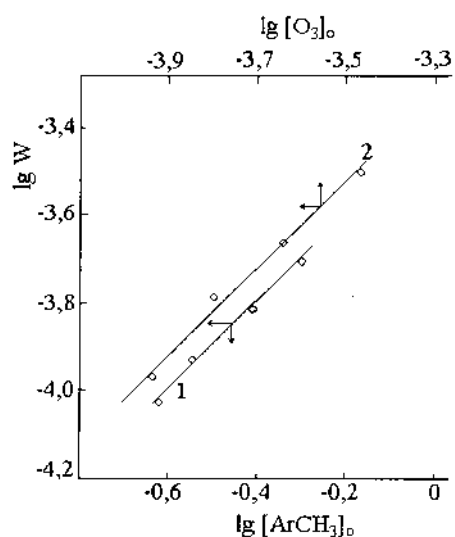


Рис. 3. Залежність швидкості окиснення *n*-крезилацетату озonom від концентрації *n*-крезилацетату (1) і озону (2) при 5 °С ($[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$; $[ArCH_3]_0 = 0.4$ моль·л $^{-1}$; W — швидкість реакції, моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$).

Т а б л и ц я 5

Залежність константи швидкості реакції озону з *n*-крезилацетатом від концентрації вихідних реагентів і температури

$T, ^\circ C$	α	Початкова концентрація, моль·л $^{-1}$		$\sqrt{\frac{[O_3]_0}{[ArCH_3]_0}} \cdot 10^2$	$K_{\text{еф}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
		$[ArCH_3]_0$	$[O_3]_0 \cdot 10^5$		
15	2.26	0.4	1.45	0.60	0.54
		0.3	3.90	1.14	0.51
		0.2	4.40	1.48	0.52
		0.1	4.65	2.16	0.53
20	2.11	0.4	0.40	0.32	0.73
		0.3	4.10	1.17	0.76
		0.2	4.40	1.48	0.78
		0.1	4.35	2.09	0.81
30	1.94	0.4	1.65	0.64	0.88
		0.3	4.50	1.22	1.10
		0.2	4.38	1.48	1.18
		0.1	4.62	2.15	1.28
40	1.69	0.4	1.65	0.64	1.39
		0.3	2.95	0.99	1.49
		0.2	3.95	1.41	1.58
		0.1	4.50	2.12	1.76

щенням $\sqrt{[O_3]_0/[ArCH_3]_0}$ (табл. 4) свідчить про можливість існування поряд з неланцюговим (рівняння (4)) ланцюгового шляху витрачання озону. Якщо припустити, що швидкість ініціювання процесу $W_i \sim [O_3]_0[ArCH_3]_0$ і озон бере участь у лімітуючій стадії продовження ланцюгу, то, з урахуванням квадратичного обриву ланцюга, вираз для швидкості ланцюгового витрачання озону можна записати так: $W'' \sim [O_3]_0(W_i)^{1/2}$ [9]. У випадку неланцюгового шляху витрачання озону рівняння для швидкості процесу W_{O_3} можна записати у вигляді:

$$W_{O_3} = k'[O_3]_0[ArCH_3]_0 + k''[O_3]_0([O_3]_0[ArCH_3]_0)^{1/2}, \quad (5)$$

звідки

$$k_{\text{еф}} = k' + k''([O_3]_0/[ArCH_3]_0), \quad (6)$$

де k' і k'' — емпіричні параметри, що залежать від температури.

Рівняння (6) добре узгоджується з експериментальними даними (рис. 4).

Аналіз можливих шляхів ланцюгової витрати озону дозволяє припустити, що вона пов'язана з участю його у реакції з продуктами термічного руйнування пероксидів, наприклад, з ненасиченими альдегідами [10]:

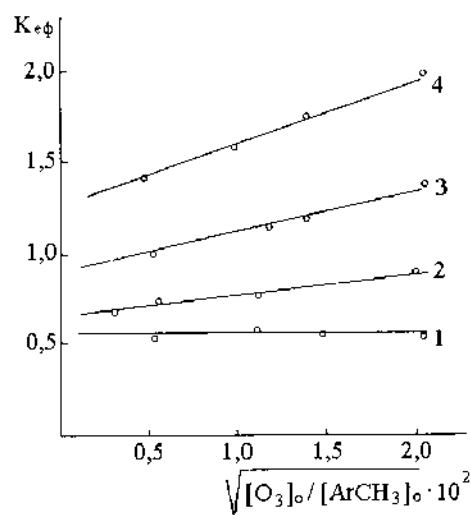
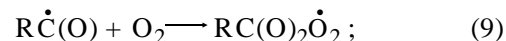
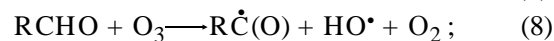
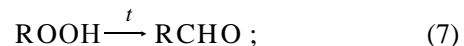
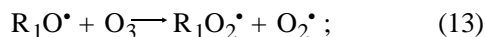
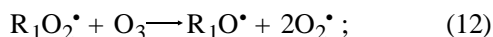
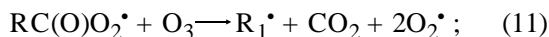
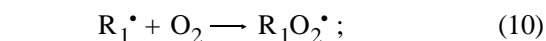


Рис. 4. Залежність ефективної константи швидкості ($K_{\text{еф}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) реакції озону з *n*-крезилацетатом від концентрації вихідних реагентів при температурі 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 °С (4).



Ініціювання відбувається за реакцією (7), а ланцюгове витрачання озону забезпечується чергуванням реакцій (12) і (13), які по суті є реакціями продовження ланцюгу.

На користь сказаного вище свідчить той факт, що температура, при якій стає помітним термічний розклад пероксидів, співпадає з температурою початку витрачання озону за ланцюговим механізмом (рис. 5).

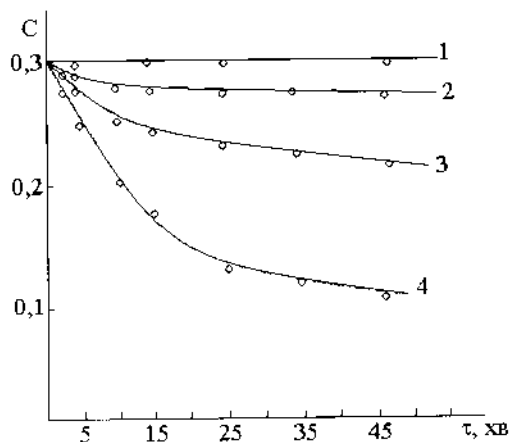


Рис. 5. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів *n*-крезилацетату при температурі 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 °C (4) (*C* — концентрація пероксидів, моль·л⁻¹).

Таким чином, показано, що у розчині оцтового ангідриду *n*-крезол реагує з озоном у вигляді *n*-крезилацетату. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання оцтовим ангідридом, яке в умовах досліду завершується в процесі розчинення *n*-крезолу. Рідиннофазне окиснення *n*-крезолу в оцтовому ангідриді — складний йон-радикальний ланцюговий процес, в якому субстрат окиснюється за неланцюговим механізмом переважно з утворенням продуктів ознолітичної деструкції ароматичного кільця і, меншою мірою, продуктів окиснення за метильною групою. Озон витрачається за двома напрямками — при температурах до 15 °C переважним є неланцюгове ви-

трачання, а при більш високих температурах поряд з неланцюговим стає помітним ланцюгове витрачання озону.

РЕЗЮМЕ. Изучена реакция озона с *n*-крезолом в уксусном ангидриде. Показано, что в растворе уксусного ангидрида *n*-крезол реагирует с озоном в виде *n*-крезилацетата. Основными продуктами окисления являются пероксидные соединения — продукты ознолитической деструкции ароматического кольца (72 %) и в меньшей мере — продукты окисления по метильной группе — *n*-ацетоксибензилацетат и *n*-ацетоксибензидиенацетат, суммарный выход которых не превышает 20 %. Определены константы скорости реакции озона с *n*-крезолом и продуктами его преобразования. Предложен механизм реакции озона с *n*-крезилацетатом.

SUMMARY. The reaction of ozone with *p*-cresol in acetic anhydride has been studied. It has been shown that in the solution of acetic anhydride *p*-cresol reacts with ozone in the form of *p*-cresyl acetate. The main oxidation products are transition compounds, these being products of ozonolytic destruction of aromatic ring (72 %) and, to the less extend, the oxidation products on the methyl group — *p*-acetoxybenzyl acetate and *p*-acetoxybenzyl idendiaceate, their total output not exceeding 20 %. The rate constants of ozone reaction with *p*-cresol and its change products have been determined. The mechanism of ozone — *p*-cresyl acetate reaction has been proposed.

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: ВУНУ, 2004.
2. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. -Луганск: СУДУ, 2000.
3. Калверт Дж., Питсс Дж. Фотохимия. -М.: Мир, 1968.
4. Барышников С.В., Медведев Р.Б., Фиалков Ю.Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии. -Киев.: Вищ. шк., 1986.
5. Гуревич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратов В.Н. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. -М.: Мир, 1974.
6. Галстян Г.А. // Журн. физ. химии. -1992. -**66**, № 4. -С. 775—778.
7. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. -М.: Мир, 1973.
8. Pryor W.A., Norio O., Church D.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1982. -**104**, № 21. -P. 5813, 5814.
9. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
10. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1979. -№ 6. -С. 1205—1212.