

УДК 541.127: 542.943

ВПЛИВ МІНЕРАЛЬНИХ КИСЛОТ НА РЕАКЦІЮ ОЗОНУВАННЯ 4-АЦЕТОКСИТОЛУЕНУ

Сєдих Г. О., Галстян Г. А., Перепелиця С.О.

THE EFFECT OF MINERAL ACIDS ON THE REACTION OF OZONATION OF 4-ECOTOXICOLOGY

Sedyh G. O., Galstyan G. A., Perepelitsa S. O.

В статті наведені результати дослідження ролі мінеральних кислот на процес озонування гідрокситолуєнів. Показано, що їх вплив на процес окиснення не обмежується каталізом реакції ацилювання, але й впливає на швидкість та селективність процесу окиснення. Встановлено, що основним продуктом окиснення 4-ацетокситолуєну озonom в присутності сульфатної кислоти і манган(II) ацетату є 4-ацетоксибензилацетат. Розглянуто механізм впливу мінеральної кислоти на процес окиснення 4-ацетокситолуєну озonom.

Ключові слова: 4-ацетокситолуєн, окиснення, озон, мінеральна кислота, 4-ацетоксибензилацетат, манган(II) ацетат.

В роботах [1,2] показана можливість окиснення ізомерних гідрокситолуєнів до гідроксибензилового спирту та гідроксибензальдегіду при температурах 278-288 К. Окиснення проводили озono-повітряною сумішшю у середовищі ацетатного ангідриду в присутності мінеральних кислот. За вибраних умов ацетатний ангідрид в присутності мінеральних кислот гальмує реакцію окиснення за рахунок утворення стійких до дії озону ацильованих продуктів окиснення. Мінеральні кислоти визначені лише як каталізатори ацилювання.

В даній роботі приділено увагу більш детальному дослідженню ролі мінеральних кислот на процес озонування гідрокситолуєнів, оскільки за останній час одержані нові дані, які свідчать про те,

що їх вплив в процесі окиснення не обмежується каталізом реакції ацилювання.

На практиці ацилювання 4-гідрокситолуєну завершується вже в процесі приготування вихідного розчину для окиснення. Тому дослідження реакції окиснення проводилися на прикладі взаємодії озону з продуктом ацилювання 4-гідрокситолуєну – 4-ацетокситолуєном.

Основними продуктами окиснення 4-ацетокситолуєну озonom в ацетатному ангідриді є пероксидні сполуки – продукти озonoлітичної деструкції ароматичного кільця, і в меншій мірі – продукти окиснення за метильною групою – 4-ацетоксибензилацетат, 4-ацетоксибензилідендіацетат і 4-ацетоксибензойна кислота (табл. 1). Сумарний вихід продуктів окиснення за метильною групою – 20,4 %.

При озонуванні в присутності сульфатної кислоти при тій же селективності основними продуктами окиснення за метильною групою є ацильовані спирт і альдегід. 4-Ацетоксибензойна кислота за цих умов не утворюється (табл. 1).

Характерно, що природа мінеральної кислоти практично не впливає на селективність окиснення за метильною групою, проте помітно змінює швидкість процесу. Наприклад заміна сульфатної кислоти на слабшу фосфатну кислоту призводить до уповільнення швидкості окиснення на 40 % (рис. 1).

Таблиця 1

Окиснення 4-ацетокситолуєну озonom в ацетатному ангідриді при 278 К

$$[\text{AcOArCH}_3]_0 = 0,4; [\text{O}_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

[H ₂ SO ₄] ₀ , моль · л ⁻¹	Вихід продуктів окиснення			
	Пероксиди	4-Ацетоксибензилацетат	4-Ацетоксибензилідендіацетат	4-Ацетоксибензойна кислота
0,0	78,6	7,8	3,4	9,2
1,2	78,0	13,0	7,5	0,0

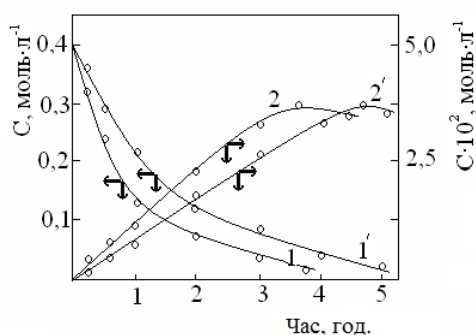


Рис. 1. Вплив природи мінеральної кислоти на швидкість та селективність окиснення 4-ацетокситолуену озonom в ацетатному ангідриді при 278 К

$$[\text{AcOArCH}_3]_0 = 0,4; [\text{Кислота}]_0 = 1,2;$$

$$[\text{O}_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; \nu_{\text{повіт.}} = 30 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}.$$

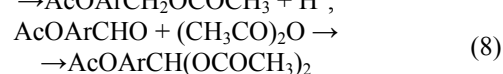
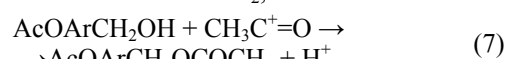
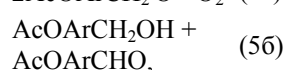
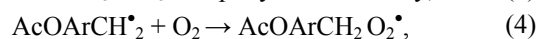
1 – витрата 4-ацетокситолуену;

2 – сумарне накопичення продуктів окиснення за метильною групою; цифри без штриха – присутність H_2SO_4 , зі штрихом – присутність H_3PO_4

Таким чином, в розчині ацетатного ангідриду в присутності мінеральної кислоти спочатку відбувається ацилювання гідроксигрупи у вихідному субстраті, а в процесі окиснення ацилюються в момент утворення 4-гідроксибензиловий спирт і 4-гідроксибензальдегід.

Відтворення цих реакцій є можливим за умов, коли швидкість ацилювання продуктів окиснення 4-ацетокситолуену значно перевищує швидкість їх озонування (показано на прикладі бензилового спирту: $k(\text{ArH} + \text{AcOH}) = 500 \text{ л}^2 \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-2}$; $k(\text{ArH} + \text{O}_3) = 3,4 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$ при 293 К), а швидкість озонування утворених 4-ацетоксибензилацетату і 4-ацетоксибензилідендіацетату не перевищує швидкість озонування 4-ацетокситолуену (табл. 2).

Реакція 4-ацетокситолуену з озonom за умов проведених досліджень має перший порядок по субстрату і озону, що свідчить про неланцоговий механізм окиснення:



Переважне утворення 4-ацетоксибензилацетату (табл. 1), вочевидь, є наслідком перебігання паралельних реакцій (2-5a-5b).

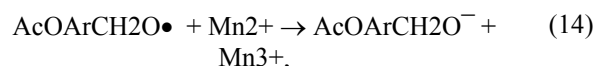
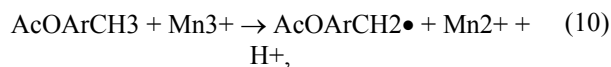
В роботі [1] показано, що селективність окиснення за 4-ацетоксибензилацетатом підвищується до 63,5 % в ацетатному ангідриді в присутності каталізаторів манган(II) ацетату та мінеральної кислоти.

Як і за умов некаталітичного окиснення, селективність і швидкість каталітичного окиснення 4-ацетокситолуену залежить від сили мінеральної кислоти. Кращі результати одержані в присутності сульфатної кислоти (H_2SO_4 : 4-ацетоксибензилацетат – 63,2 %; 4-ацетоксибензилідендіацетат – 14,0 %; H_3PO_4 : 4-ацетоксибензилацетат – 56,3 %; 4-ацетоксибензилідендіацетат – 12,8 %).

Швидкість накопичення і вихід продуктів окиснення 4-ацетокситолуену з підвищенням концентрації сульфатної кислоти до 1,2 моль·л⁻¹ зростають, в інтервалі концентрацій від 1,2 до 1,6 моль·л⁻¹ практично не змінюються, а при концентраціях вище за 1,6 моль·л⁻¹ знижуються (табл. 3).

З експериментального матеріалу видно, що роль сульфатної кислоти за умов каталізу манган(II) ацетатом не обмежується каталізом реакції ацилювання вихідної сировини і кінцевих продуктів реакції, кислота значною мірою впливає і на окремі стадії каталітичного циклу.

За даними [3-5] основними стадіями каталітичного циклу є



Таблиця 2

Константа швидкості реакції озону з 4-ацетокситолуеном і продуктами його окиснення при 278 К

Сполука	$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^4$ моль·л ⁻¹	$[\text{ArH}]_0 \cdot 10^2$, моль·л ⁻¹	$k_{\text{эф.}}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
4-Гідрокситолуен	0,35±0,90	9,9÷31,9	$(2,26 \pm 0,02) \cdot 10^3$
4-Ацетокситолуен	0,28±0,57	15,1÷35,9	0,59±0,06
4-Гідроксибензиловий спирт	0,37±0,57	1,1÷1,5	34,16±3,51
4-Гідроксибензальдегід	0,37±0,57	1,1÷1,5	71,50±7,20
4-Ацетоксибензилацетат	0,37±0,57	0,8÷0,9	0,24±0,02
4-Ацетоксибензилідендіацетат	0,40±0,57	0,5÷0,8	0,27±0,02

Таблиця 3

Вплив концентрації H₂SO₄ на селективність окиснення 4-ацетокситолуену і вихід продуктів реакції
 [AcOArCH₃]₀ = 0,4; [Mn(OAc)₂]₀ = 0,18; [O₃] = 4,0·10⁻⁴ моль·л⁻¹; V_p = 0,01 л; T = 278 K; τ = 1 год

Сполука	[H ₂ SO ₄] ₀ , моль·л ⁻¹	Продукти реакції, %		Селективність окиснення, %
		Ацетоксибензил-ацетат	Ацетоксибензиліден-діацетат	
4-Ацетокситолуен	0,4	21,0	6,3	27,3
	0,8	45,2	8,3	53,5
	1,2	63,3	14,0	77,3
	1,6	63,5	14,1	77,6
	2,0	62,5	13,2	75,7

Таблиця 4

Вплив концентрації сульфатної кислоти на швидкість каталітичного окиснення 4-ацетокситолуену при температурі 278 K
 [AcOArCH₃]₀ = 0,4; [Mn(OAc)₂]₀ = 0,18; [O₃]₀ = 4,0·10⁻⁴ моль·л⁻¹

[H ₂ SO ₄] ₀ , моль·л ⁻¹	Швидкість реакції · 10 ⁴		
	Ефективна швидкість реакції каталітичного окиснення	Реакція 10	Реакція 9
0,0	—	1,9	60,0
0,4	1,3	2,5	30,0
0,8	3,1	5,1	19,5
1,2	5,1	7,5	13,4
1,4	5,1	7,5	9,3
1,6	5,1	7,5	6,6

Таблиця 5

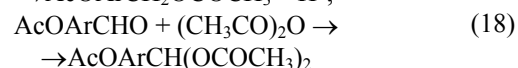
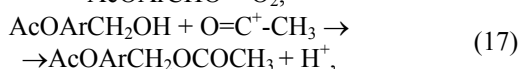
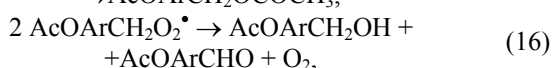
Константи швидкості взаємодії озону з манган(II) ацетатом в ацетатному ангідриді

T, K	Початкова концентрація, моль·л ⁻¹			k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E, кДж·моль ⁻¹	A, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
	[Mn(OAc) ₂] ₀ · 10 ³	[O ₃] ₀ · 10 ⁵	[H ₂ SO ₄] ₀			
278	2,3÷18,1	1,6÷4,5	1,0÷1,2	19,2±2,0	26,6± 3,0	(2,1±0,2)·10 ⁶
283	2,3÷18,1	1,6÷4,5	1,0÷1,2	24,5±2,4		
288	2,3÷18,1	1,6÷4,5	1,0÷1,2	31,6±3,0		
303	2,3÷18,3	1,6÷4,5	1,0÷1,2	59,4±6,0		
278	2,3÷18,1	1,6÷4,5	—	1000±100	48,3± 4,0	(1,1±0,1)·10 ¹²
283	2,3÷18,1	1,6÷4,5	—	1380±130		
288	2,3÷18,1	1,6÷4,5	—	1915±190		
303	2,3÷18,3	1,6÷4,5	—	4450±400		

Таблиця 6

Залежність K₁₀ від концентрації сульфатної кислоти

K ₁₀ · 10 ² , л·(моль·с) ⁻¹ при [H ₂ SO ₄] ₀ , моль·л ⁻¹					
0	0,2	0,4	0,8	1,0	1,2
0,01	0,60	1,00	1,40	1,30	1,20



л·(моль·с)⁻¹, K₁₀ = 3·10⁻⁵ л·(моль·с)⁻¹, а K₁₋₃ = 0,56 л·(моль·с)⁻¹. Тобто за цих умов переважає реакція озонлізу (табл.1). В присутності сульфатної кислоти K₁₋₃ не змінюється, проте суттєво міняються значення K₉ і K₁₀. При 278K і [H₂SO₄]₀ = 1,0 моль·л⁻¹ K₉ знижується до 19,2 л·(моль·с)⁻¹, а K₁₀ – навпаки, значно підвищується (K₁₀ = 0,013 л·(моль·с)⁻¹) (табл. 5 та 6).

Зі знайденої залежності витікає, що кожна із реакцій (9) і (10) може бути лімітуючою стадією селективного окиснення за метильною групою.

За запропонованою хімічною схемою окиснення реакція (9) забезпечує необхідну

Стадіями, що визначають селективність окиснення за метильною групою, є реакції (9) і (10). У відсутності сульфатної кислоти при 278K K₉ = 10³

концентрацію Mn^{3+} в системі, а реакція (10) ініціює окиснення 4-ацетокситолуену за метильною групою.

Природно, що максимальна швидкість і селективність окиснення за метильною групою можуть бути досягнені за умов, коли обидві реакції (9) і (10) протікають з високими швидкостями і однаково залежать від присутності сульфатної кислоти. Втім, дані по залежності K_9 і K_{10} від концентрації сульфатної кислоти показують, що в реальних умовах існує більш складна залежність.

Спочатку з підвищенням концентрації сульфатної кислоти швидкість реакції (10) зростає, а швидкість реакції (9) знижується (табл. 4) таким чином, що при концентрації кислоти $1,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ їх величини зрівнюються, при концентрації кислоти вище $1,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ швидкість реакції (10) залишається постійною, а реакції (9) продовжує знижуватися. Швидкість селективного окиснення 4-ацетокситолуену змінюється таким же чином, як і швидкість реакції (10).

Одержані кінетичні дані знаходяться в межах запропонованої хімічної схеми. За умов, коли реакція (9) значно вище швидкості реакції (10), швидкість і селективність окиснення з підвищенням концентрації сульфатної кислоти зростають. Якщо швидкість реакції (9) менше швидкості реакції (10), лімітуючою стадією процесу стає реакція (9) і зниження швидкості реакції (9) приводить до уповільнення швидкості реакції (10); при цьому селективність окиснення за метильною групою за цих умов більше не зростає, а навпаки, дещо знижується (табл. 4).

Подібні результати можливо пояснити, виходячи з будови перехідних комплексів $[Mn^{2+} \dots O_3]$ та $[Mn^{3+} \dots ArCH_3]$, стійкість яких залежить від лігандного оточення. В розчині ацетатного ангідриду як лігандні структури можуть бути аніони ацетатної кислоти або ацетатного ангідриду $[Mn(OAc)_x(Ac_2O)_y]$. В присутності сульфатної кислоти може мати місце лігандний обмін у атома мангану на бісульфат-аніон $[Mn(OAc)_{x-a}((AcO)_2O)_{y-\delta}(HSO_4^-)_{a+\delta}]$, в результаті чого можливе уповільнення переносу електрона від металу до озону в проміжному комплексі $[Mn^{2+} \dots O_3]$ [6, 7].

Аналогічно може впливати сульфатна кислота і на лігандне оточення в проміжному комплексі $[Mn^{3+} \dots ArCH_3]$ [6, 7] коли в результаті часткового лігандного обміну біля атому мангану молекул ацетатної кислоти (x) і її ангідриду (y) на бісульфат-іон ($a + \delta$) $[Mn(OAc)_{x-a}((AcO)_2O)_{y-\delta}(HSO_4^-)_{a+\delta}]$, може підвищуватись швидкість переносу електрону від субстрату до каталізатора.

Л и т е р а т у р а

1. Галстян А.Г. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с пара-крезолом в среде уксусного ангидрида / А.Г. Галстян, А.А. Седых, Г.А. Галстян // Кинетика и катализ. – 2008. – Т.49, №2. – С. 198 – 202.

2. Галстян А.Г. Исследование реакции изомерных ацетокситолуолов с озоном в жидкой фазе в присутствии марганецбромидного катализатора/ А.Г. Галстян, А.А. Седых // Журнал общей химии, Санкт-Петербург. – 2010. – Т.80, №5. – С. 778-782.
3. Эмануэль Н.М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
4. Галстян Г. А. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе / Галстян Г. А., Тюпало Н. Ф., Разумовский С. Д. – Луганск : ВУНУ, 2004. – 272 с.
5. Галстян А.Г. Механизм каталитической реакции озона с п-крезолом в среде уксусного ангидрида / А.Г. Галстян, А.А. Седых, Г.А. Галстян // Кинетика и катализ. – 2008. – Т.49, №2. – С. 198 – 202.
6. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений / Гринберг А.А. – Л: Химия, 1971. – 632 с.
7. Uemura S. Oxotrimetal acetatocomplexes of chromium, manganese, iron, cobalt, rhodium and iridium / S. Uemura, A. Spenser, G. Wilkinson // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1973. – V.23. – P. 2563 – 2571.
8. Комиссаров В.Д. Цепное разложение озона в системе $CH_3CHO-O_3-O_2$ / В.Д. Комиссаров, И.Н. Комиссарова, Г.К. Фаррахова, Е.Т. Денисов // Изв.АН СССР сер.хим. – 1979. – № 6. – С. 1205 – 1212.
9. Захаров И.В., Галетий Ю.В. Механизм и параметры окисления алкилароматических углеводородов в присутствии ионов кобальта и брома //Нефтехимия.– 1978.– Т.18, № 4.– С.615–621

R e f e r e n c e s

1. Galstjan A.G. Kinetika i mehanizm kataliticheskoy reakcii ozona s para-krezolom v srede uksusnogo ангидрида / A.G. Galstjan, A.A. Sedyh, G.A. Galstjan // Kinetika i kataliz. – 2008. – Т.49, №2. – С. 198 – 202.
2. Galstjan A.G. Issledovanie reakcii izomernyh acetoksitoluolov s ozonom v zhidkoj faze v prisutstvii marganecebromidnogo katalizatora/ A.G. Galstjan, A.A. Sedyh // Zhurnal obshhej himii, Sankt-Peterburg. – 2010. – Т.80, №5. – С. 778-782.
3. JЕmanujel' N.M. Cepnye reakcii okislenija uglevodorodov v zhidkoj faze / JЕmanujel' N.M., Denisov E.T., Majzus Z.K. – М.: Nauka, 1965. – 375 s.
4. Galstjan G. A. Ozon i ego reakcii s aromaticeskimi soedinenijami v zhidkoj faze / Galstjan G. A., Tjupalo N. F., Razumovskij S. D. – Lugansk : VUNU, 2004. – 272s.
5. Galstjan A.G. Mehanizm kataliticheskoy reakcii ozona s p-krezolom v srede uksusnogo ангидрида / A.G. Galstjan, A.A. Sedyh, G.A. Galstjan // Kinetika i kataliz. – 2008. – Т.49, №2. – С. 198 – 202.
6. Grinberg A.A. Vvedenie v himiju kompleksnyh soedinenij / Grinberg A.A. – L: Himija, 1971. – 632 s.
7. Uemura S. Oxotrimetal acetatocomplexes of chromium, manganese, iron, cobalt, rhodium and iridium / S. Uemura, A. Spenser, G. Wilkinson // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1973. – V.23. – R. 2563 – 2571.
8. Komissarov V.D. Cepnoe razlozhenie ozona v sisteme $CH_3CHO-O_3-O_2$ / V.D. Komissarov, I.N. Komissarova, G.K. Farrahova, E.T. Denisov // Izv.AN SSSR ser.him. – 1979. – № 6. – С. 1205 – 1212.
9. Zaharov I.V., Galetij JU.V. Mehanizm i parametry okislenija alkilaromaticeskikh uglevodorodov v prisutstvii ionov kobal'ta i broma //Neftehimija.– 1978.– Т.18, № 4.– С.615–621

Седых А.А., Галстян Г.А., Перепелица С.А.
Влияние минеральных кислот на реакцию озонирования 4-ацетокситолуола

В статье приведены результаты исследования роли минеральных кислот на процесс озонирования гидрокситолуолов. Показано, что их влияние на процесс окисления не ограничивается катализом реакции ацилирования, но и влияет на скорость и селективность процесса окисления. Установлено, что основным продуктом окисления 4-ацетокситолуола озоном в присутствии серной кислоты и ацетата марганца является 4-ацетоксибензилацетат. Рассмотрен механизм влияния минеральной кислоты на процесс окисления 4-ацетокситолуола озоном.

Ключевые слова: 4-ацетокситолуол, окисление, озон, минеральная кислота, 4-ацетоксибензилацетат, ацетат марганца.

Sedych, A. A., Galstyan G. A., Perepelitsa S. A.
Effect of mineral acids on the reaction of ozonation of 4-ecotoxicology

The article presents the results of a study of the role of mineral acids on the process of ozonation hydroxytoluene. It is shown that their influence on the oxidation process is not limited to the catalysis of acylation, but also affects the rate and selectivity of the oxidation process. It is established that

the main product of the oxidation of 4-ecotoxicology ozone in the presence of sulphuric acid and acetate of manganese is 4-acetoxysilane. The mechanism of the effect of mineral acid on the oxidation of 4-ecotoxicology ozone.

Keywords: 4-ecotoxicology, oxidation, ozone, mineral acid, 4-acetoxybenzoic, manganese acetate.

Сєдих Ганна Олексіївна – к.х.н., доцент, доцент кафедри хімічних та фармацевтичних технологій, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). annasedych@mail.ru

Галстян Генрі Аршавірович - д.х.н., професор, зав. кафедри хімічних та фармацевтичних технологій, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне).

Перепелиця Сергій Олександрович – магістрант, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне)

Рецензент: д.т.н., професор **Суворин А. В.**

Стаття подана 3.06.2016