

1. *Голодец Г.И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. - Киев: Наук. думка, 1977. - С. 360.
2. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. - М.: Химия, 1981. - С. 288.
3. *Водянкин А.Ю., Курина Л.Н., Попов В.Н.* // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 636.
4. *Курина Л.П., Водянкин А.Ю.* // Журн. прикл. химии. -1997. -**70**, № 8. -С. 1389.
5. *Водянкин А.Ю., Галанов С.Н., Курина Л.Н.* // Там же. -1995. -**68**, № 6. -С. 1021.
6. *Субботин А.Н., Воробьева М.П., Гудков Б.С. и др.* // Там же. -2002. -**75**, № 4. -С. 59.
7. *Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Болдырева Н.А. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -**37**, № 5. -С. 310.
8. *Яцимирский В.К., Ищенко О.В., Гайдай С.В.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 4. -С. 98.
9. *Markiv V., Belyavina N.* // Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Sci. Conf. "Engineering and Functional Materials", Lviv, 14-16 October, 1997. -P. 260.
10. *Яцимирский В.К., Ищенко О.В., Болдырева Н.О. та інші.* // Вісн. Донецьк. ун-ту. Сер. А: природничі науки. -2001. -№ 1. -С. 217.
11. *Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А.* Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: МГУ, 1973.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила 14.10.2003

УДК 547.943.7:542

**П.Ю. Андреев, Г.А. Галстян, А.Г. Галстян**

## **КИНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ОКИСНЕННЯ НІТРОТОЛУОЛІВ ОЗОНОМ У РОЗЧИНІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**

Встановлено, що озон реагує з нітротолуолами по двох конкуруючих напрямках — по метильній групі і ароматичному кільцю. Досліджено вплив структури нітротолуолів та температури на селективність окиснення по метильній групі. Запропоновано механізм окиснення нітротолуолів озоном у розчині оцтової кислоти.

Озон в реакції з заміщеними толуолу проявляє себе типовим електрофілом і реагує з ними переважно по ароматичному кільцю з утворенням продуктів руйнування ароматичної системи — пероксидів (табл. 1).

Введення в *n*-положення бензольного кільця толуолу електроноакцепторної нітрогрупи

сприяє зниженню реакційної здатності молекули у 20 разів, а в *o*-положення — приблизно у 30 разів. Введення другої нітрогрупи в молекулу нітротолуолу веде до подальшого зниження реакційної здатності молекули в реакції з озоном (табл. 1), при цьому реакційна здатність змінюється в послідовності: толуол > 4-нітрито-

Т а б л и ц я 1

**Продукти окиснення толуолу та його нітрозаміщених у розчині оцтової кислоти при температурі 303 К ( $W_{O_2} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$ )**

Продукт заміщення	$[O_3]_0 \cdot 10^4$	$[ArH]_0$	$k_{\text{эф}}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Селективність окиснення, %		Літера-тура
	моль·л <sup>-1</sup>			по метильній групі	по ароматичному кільцю	
Толуолу	3.5	0.500	$0.800 \pm 0.040$	16.0	80.1	[1]
4-Нітротолуолу	4.0	0.500	$0.038 \pm 0.003$	24.2	71.4	[2]
2-Нітротолуолу	4.0	0.500	$0.026 \pm 0.002$	8.2	86.3	[2]
2,4-Динітротолуолу	9.5	0.125	$0.016 \pm 0.001$	34.0	61.2	

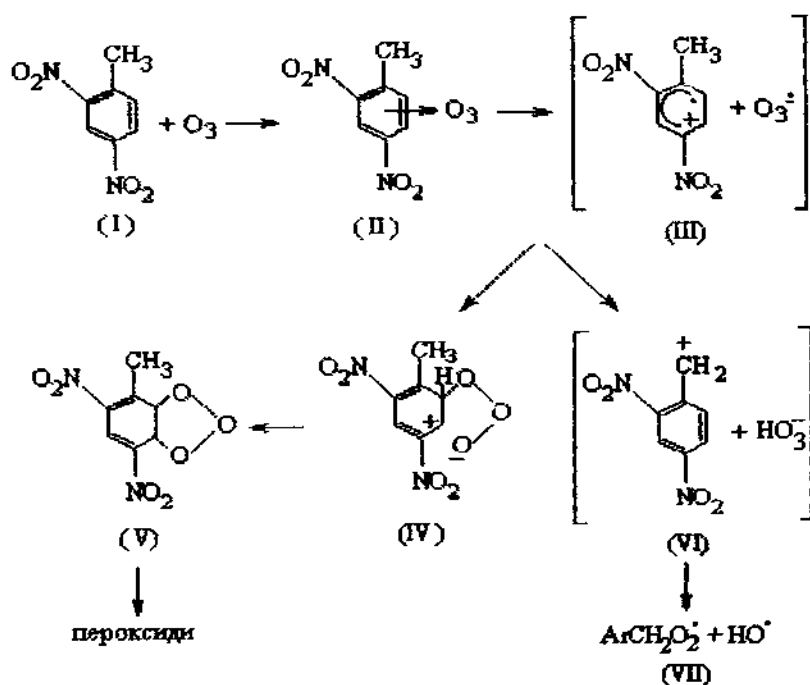
© П.Ю. Андреев, Г.А. Галстян, А.Г. Галстян, 2005

толуол > 2-нітротолуол > 2,4-динітротолуол. З цього ряду видно, що 2-нітротолуол має меншу реакційну здатність, ніж 4-нітротолуол. Вочевидь, це є наслідком зниження впливу електронодонорної метильної групи на  $\pi$ -електронну систему ароматичного кільця за рахунок стеричних ефектів в умовах *o*-положення замісників.

Селективність окиснення по метильній групі, за виключенням 2-нітротолуолу, збільшується по мірі зменшення реакційної здатності нітротолуолів в ряду 2,4-динітротолуол > 4-нітротолуол > толуол > 2-нітротолуол (табл. 1). Така залежність добре з'ясовується за схемою, відповідно до якої визначальною є стадія переміщення електрону з утворенням катіон-радикалу (III), який трансформується в йонну пару (VI) і  $\sigma$ -комплекс (IV). Подальша внутріклітинна рекомбінація (VI) веде до утворення продуктів окиснення по метильній групі [3], а циклізація (IV) — до озоніду (V) з перетворенням в продукти руйнування ароматичної системи — мономерні або олігомерні пероксиди. Наявність нітрогрупи в ароматичному кільці, вочевидь, полегшує відщеплення  $H^\bullet$  від катіон-радикалу (III) і, таким чином, сприяє селективному окисненню. Зниження селективності окиснення по метильній групі при озонуванні 2-нітротолуолу зумовлено стеричним ефектом в умовах *o*-заміщення, що приводить до порушення супряження електронної системи нітрогрупи з  $\pi$ -електронною системою ароматичного кільця, і, як результат, до зниження дезактивуючого впливу нітрогрупи на ароматичне кільце в реакції з озоном (схема).

Рівновага в системі залежить від температури, і з її підвищенням має тенденцію до зміщення у бік утворення ароматичних радикалів (VII): при температурі 323 К селективність окиснення 2,4-динітротолуолу не перевищує 34.0 %, а при 373 К досягає 47.0 % (табл. 2).

Як було визначено вище, при 373 К головним продуктом озонування нітротолуолів є пероксиди і продукти ароматичного характеру. При озонуванні 2,4-динітротолуолу серед продуктів ароматичного характеру ідентифіковано в початковий період окиснення 2,4-динітробензальдегід, а на більш глибоких стадіях окис-



нення — 2,4-динітробензойну кислоту. Утворення 2,4-динітробензильового спирту не спостерігається (рис. 1).

Пероксиди — продукти озонування ароматичного кільця 2,4-динітротолуолу, виділяються у вигляді маслянистої в'язкої рідини, вони добре розчиняються в оцтовій кислоті, погано — в дихлоретані та чотирьоххлористому вуглеці, при низьких температурах стійкі до дії озону, реагують з лугами та йодидом калію. Визначено, що на утворення одного моля пероксиду витрачається один моль озону. Утворений пероксид вичерпно взаємодіє з йодидом калію на протязі трьох годин з виділенням молекулярного йоду у кількості, еквівалентній одній пе-

Т а б л и ц я 2

**Вплив температури на склад продуктів окиснення 2,4-динітротолуолу у розчині оцтової кислоти ( $W_{O_2} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $[ArH]_0 = 0.125$ ;  $[O_3]_0 = 9.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ )**

T, К	Продукти окиснення, %	
	по метильній групі	по ароматичному кільцю
303	34.0	61.2
323	38.2	57.5
343	44.8	52.7
373	47.0	50.1

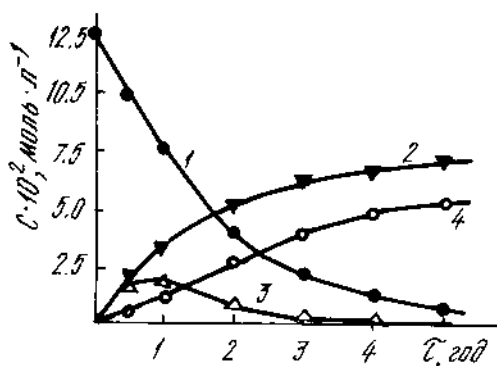


Рис. 1. Окиснення 2,4-динітротолуолу озonom у розчині оцтової кислоти: 1 — 2,4-динітротолуол; 2 — пероксиди; 3 — 2,4-динітробензальдегід; 4 — 2,4-динітробензойна кислота.  $T=373\text{ K}$ ;  $W_{\text{O}_2}=8.3 \cdot 10^{-3}\text{ л}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $[\text{ArH}]_0=0.125$ ,  $[\text{O}_3]_0=9.5 \cdot 10^{-4}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

роксидній групі. Ці спостереження підтверджують запропоновану схему та мономерну будову гідропероксиду [4].

Реакція озону з 2,4-динітротолуолом при 303 K має перший порядок по вихідним речовинам (рис. 2). Озон витрачається за неланцюговим механізмом, рівняння для швидкості процесу у початковий період має вигляд:

$$W = k_{\text{эф}}[\text{ArH}]_0[\text{O}_3]_0. \quad (1)$$

При температурах вище 323 K ефективна константа швидкості проявляє залежність від початкової концентрації реагентів (рис. 3), в умовах дослідження встановлена лінійна залежність  $k_{\text{эф}}$  від  $([\text{O}_3]_0/[\text{ArCH}_3]_0)^{1/2}$ . Згідно з даними рис. 3,

$$k_{\text{эф}} = k' + k''([\text{O}_3]_0/[\text{ArCH}_3]_0)^{1/2}, \quad (2)$$

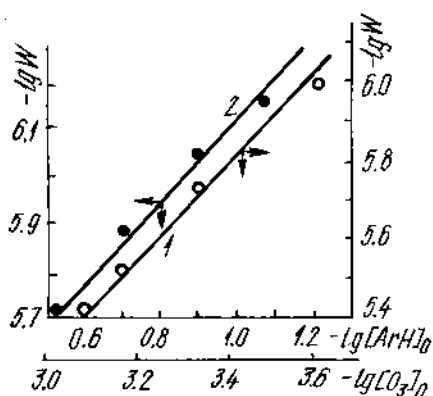


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення 2,4-динітротолуолу від концентрації озону (1) та 2,4-динітротолуолу (2).  $T=303\text{ K}$ ;  $W_{\text{O}_2}=8.3 \cdot 10^{-3}\text{ л}\cdot\text{с}^{-1}$ .

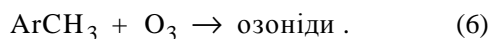
а швидкість витрачання озону у цих умовах

$$W = k'([\text{O}_3]_0[\text{ArCH}_3]_0) + k''[\text{O}_3]_0^{3/2}[\text{ArCH}_3]_0^{1/2}, \quad (3)$$

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

Рівняння для швидкості витрачання озону є характерним для тих випадків, коли озон витрачається одночасно за йонно-радикальним неланцюговим ( $W' = k'[\text{O}_3]_0[\text{ArCH}_3]_0$ ) і ланцюговим ( $W'' = k''[\text{O}_3]_0^{3/2}[\text{ArCH}_3]_0^{1/2}$ ) механізмами.

Витрачання озону за неланцюговим механізмом пов'язано з його участю в первинній реакції з 2,4-динітротолуолом (1)—(3). Слід відзначити, що 2,4-динітротолуол в цих умовах окиснюється за неланцюговим механізмом:



Аналіз можливих варіантів витрачання озону за ланцюговим механізмом при окисненні 2,4-динітротолуолу показав, що найбільш вірогідним є ланцюгове витрачання озону в реакції з продуктами термічного руйнування пероксидів, наприклад з аліфатичними альдегідами, за схемою:

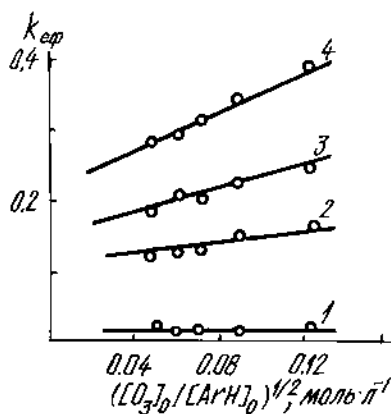
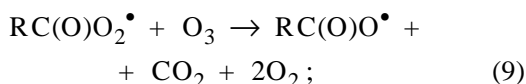
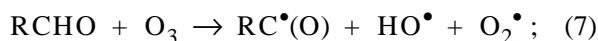
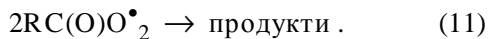


Рис. 3. Залежність ефективної константи швидкості від концентрацій озону та 2,4-динітротолуолу при температурах: 1 — 303; 2 — 323; 3 — 343; 4 — 373 K.



Таке припущення витікає з факту збігу температур початку термічного руйнування озонідів (рис. 4) і ланцюгового витрачання озону. Від-

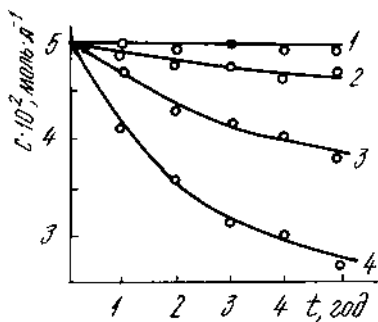


Рис. 4. Вплив температури на руйнування пероксидів: 1 — 303; 2 — 323; 3 — 343; 4 — 373 К.

повідно до схеми (реакції (7)—(11)) ініціювання ланцюгового процесу витрачання озону відбувається зі швидкістю  $W_i \sim [\text{O}_3]_0 \cdot [\text{RH}]_0$ , тоді  $W'' \sim [\text{O}_3]_0 \cdot W_i^{1/2}$  або  $W'' = k''[\text{O}_3]_0^{3/2} \cdot [\text{RH}]_0^{1/2}$ , де  $k'' = \frac{k_9}{k_{11}^{0.5}} \cdot k_7^{0.5}$ .

Такий вигляд залежності ланцюгової реакції від  $W_i$  та  $[\text{O}_3]_0$  вказує на участь озону в лімітуючій стадії продовження ланцюгу (реакція (9)) та квадратичному обриві ланцюгу за реакцією (11).

Таким чином, показано, що введення в ароматичне кільце толуолу нітрогруп підвищує стійкість ароматичної системи до дії озону, при цьому селективність окиснення по метильній групі зростає до 47.0%. При температурах нижче 323 К 2,4-динітротолуол і озон витрачаються за неланцюговим механізмом, а з підвищенням температури стає помітним ланцюгове витрачання озону.

Окиснення нітротолуолів проводили у ре-

акторі, що має вигляд скляної вертикальної колонки з дрібнопористою перегородкою для диспергування газової суміші. У реактор завантажували 0.015 л оцтової кислоти, необхідну кількість нітротолуолу і пропускали озонуючу суміш із швидкістю  $8.3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$ . Концентрацію утвореної нітробензойної кислоти знаходили лужним титруванням. Вміст пероксидів у системі визначали йодометричним методом. Кількість нітротолуолів та нітробензальдегідів аналізували методом газорідинної хроматографії на хроматографі ЛХМ-80 з полум'яно-йонізаційним детектором на колонці довжиною 2 м, заповненою носієм — хроматом N-AW, з нанесеною на нього нерухомою фазою ПМФС-6 у кількості 5% від маси носія при наступних умовах: температура випарника — 523 К, температура термостату — 443 К, швидкість газу носія (азот) —  $1.8 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$ , швидкість кисню —  $18 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$ .

**РЕЗЮМЕ.** Установлено, что озон реагирует с нитротолуолами по двум конкурирующим направлениям. Исследовано влияние структуры и температуры на селективность окисления по метильной группе. Предложен механизм окисления нитротолуолов озоном в растворе уксусной кислоты.

**SUMMARY.** It has been found that ozone reacts with nitrotoluenes in two competitive directions. The influence of structure and temperature upon oxidation selectivity on a methyl group has been investigated. The mechanism of nitrotoluene oxidation by ozone in the solution of acetic acid has been proposed.

1. Плужник И.М., Галстян Г.А. // Нефтехимия. -1999. -**39**, № 2. -С. 120—123.
2. Галстян А.Г., Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф. // Там же. -1998. -**38**, № 2. -С. 147—150.
3. Nangia P.S., Benson J.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1980. -**102**, № 9. -Р. 3105—3115.
4. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.