

УДК 547.633.6

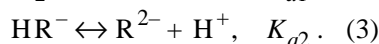
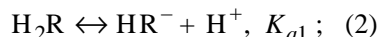
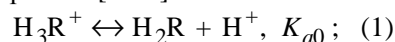
Н.А. Водолазкая, Н.В. Саламанова, Н.О. Мчедлов-Петросян

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ТИОФЛУОРЕСЦЕИНА
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

При помощи спектрофотометрического метода определены термодинамические значения pK_a трехступенчатого кислотно-основного равновесия тиофлуоресцеина ($H_3R^+ \leftrightarrow H_2R \leftrightarrow HR^- \leftrightarrow R^{2-}$) в водно-этанольных и водно-ацетоновых смесях. В средах, обогащенных органическим растворителем, нейтральная форма тиофлуоресцеина существует преимущественно в виде бесцветного лактона. Поведение тиоксантеновых красителей удается описать с помощью детальной схемы протолитических равновесий, ранее предложенной для ксантеновых красителей. На основании электронных спектров поглощения сделаны выводы о таутомерии молекулярной и ионных форм; оценены доли таутомеров и микроскопические константы диссоциации.

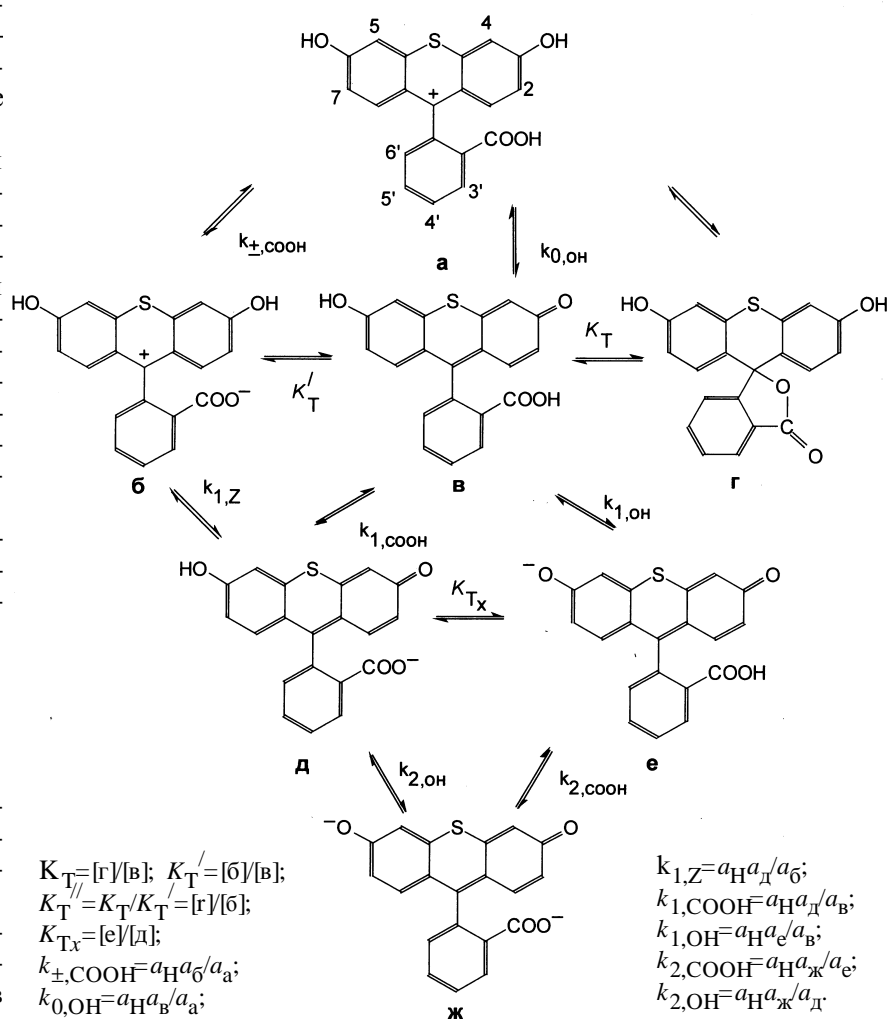
Хотя тиоаналоги флуоресцеиновых красителей были получены еще в конце XIX — начале XX века [1, 2], их ценные спектрально-люминесцентные свойства лишь недавно стали предметом детальных исследований [3—5]. Поскольку кислотно-основные свойства этих соединений в растворах изучены лишь эпизодически, мы предприняли настоящее исследование с целью выяснения закономерностей влияния состава водно-органических смесей на значения pK_a и константы таутомеризации тиофлуоресцеина.

Равновесия ступенчатой ионизации тиофлуоресцеина можно представить следующим образом [3—5]:



На схеме показано детальное протолитическое равновесие тиофлуоресцеина в растворах [3—5].

Нами использован препарат тиофлуоресцеина, синтезированный В.П. Мартыновой в лаборатории А.В. Ельцова [6].



© Н.А. Водолазкая, Н.В. Саламанова, Н.О. Мчедлов-Петросян, 2008

Чистота и индивидуальность препарата доказаны при помощи методов элементного анализа и ТСХ.

Хлорид калия, фосфорная и уксусная кислоты были квалификации х.ч., серная кислота — квалификации ч. Бура была очищена перекристаллизацией. Для приготовления буферных растворов использовался раствор NaOH, защищенный от CO₂. Органические кислоты (салициловая, бензойная и 5,5-диэтилбарбитуровая), применявшиеся в качестве буферных, имели квалификацию х.ч., бензойную кислоту дополнительно очищали перекристаллизацией, а салициловую — возгонкой. На основании литературных данных [7] значения салициловой, бензойной и 5,5-диэтилбарбитуровой кислот в шкале концентраций моль/л приняты равными 5.06, 6.74, 9.47 и 6.44, 7.71, 10.94 в 80 %-м и 92 %-м (по массе) водном этаноле соответственно. Растворы этилового спирта готовились из перегнанного 96 %-го азеотропа высокой чистоты; отсутствие альдегидов контролировали по ультрафиолетовым спектрам. Ацетон квалификации ос.ч. использовался без дополнительной очистки.

Контроль инструментального значения pH, pH_{инстр} осуществляли при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом, градуированной по стандартным водным буферным растворам (1.68, 4.01, 6.86, 9.18) при 25.0 ± 0.5 °С. Кислотность рабочих растворов варьировали при помощи ацетатных и фосфатных буферных растворов, а также растворов HCl и NaOH. Значения pH, стандартизованные с использованием представления о гипотетическом растворе в данном растворителе с активностью иона лиония, равной единице, и со свойствами бесконечно разбавленного раствора (p_H^{*}), оценивали, внося поправку в значение pH_{инстр}: p_H^{*} = pH_{инстр} - δ, где δ = 0.04 и 0.08 для 16.1 и 33.1 % этанола; -0.02 и -0.05 для 16.4 и 33.0 % ацетона [8, 9].

В 80 и 92 %-х водно-этанольных смесях значения p_H^{*} варьировали при помощи салицилатных, бензоатных и 5,5-диэтилбарбитуратных буферных растворов и вычисляли с использованием значений pK_{HA} буферных кислот по уравнению:

$$p_{H^+}^* = pK_{HA} + \lg \frac{C(\text{NaOH})}{C(\text{HA}) - C(\text{NaOH})} + \lg f_{A^-}, \quad (4)$$

здесь *C* — аналитическая концентрация соответствующего вещества; *f*_{A⁻} — концентрационный коэффициент активности иона A⁻; значение *f* молекулярной формы HA принято равным единице. Ионная сила в этих водно-этанольных смесях составляла 0.005 моль/л.

Спектры поглощения измеряли на приборе

СФ-46. Спектрофотометрическое определение значений pK_a проводили при длине кюветы *l* от 1 до 5 см и, как правило, при рабочих концентрациях красителей *C* (3—6)·10⁻⁵ моль/л (25 °С). При этом исходные растворы красителей готовились в 96 %-м этаноле и в ацетоне.

Определение значения pK_{a0} тиофлуоресцеина проводили в растворах HCl + NaCl, рассматривая равновесие (1) изолированно от равновесий (2) и (3).

Значения pK_{a1} и pK_{a2} рассчитывали из зависимости оптической плотности *A* от p_H^{*} (рис. 1) при постоянных значениях *C* и *l* по уравнению (5) [4, 5] с использованием программы CLINP [10] и других методов, описанных ранее [5]:

$$A = \frac{A_{H_2R} \cdot 10^{pK_{a1} - p_{H^+}^*} + A_{HR^-} + A_{R^{2-}} \cdot 10^{p_{H^+}^* - pK_{a2}}}{10^{pK_{a1} - p_{H^+}^*} + 1 + 10^{p_{H^+}^* - pK_{a2}}}, \quad (5)$$

где A_{H₂R}, A_{HR⁻} и A_{R²⁻} — значения *A* при полном превращении красителя в соответствующую форму. В случае необходимости измерения проводились при различных значениях *C* и *l*, а затем их результаты пересчитывались к выбранным условиям. Значения A_{H₂R} и A_{R²⁻} измеряли непосредственно в условиях доминирования соответствующих форм. Для совокупного расчета значений pK_{a1}, pK_{a2} и A_{HR⁻} использовали оптические плотности в среднем 15–18 растворов с ионной силой буферной системы 0.05 моль/л (NaCl + компоненты буферной смеси). При измерении спектра ней-

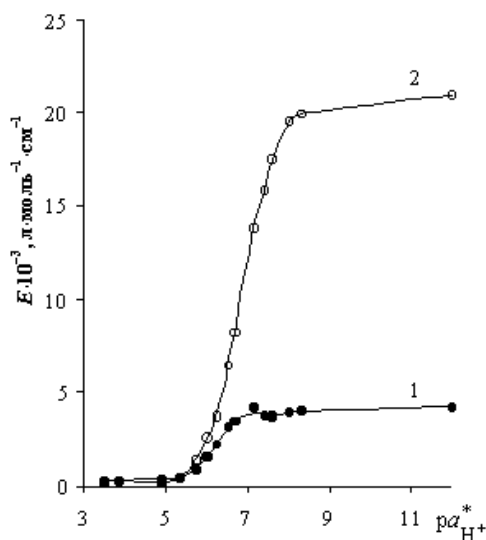


Рис. 1. Зависимость коэффициентов молярного поглощения от p_H^{*}, тиофлуоресцеина в 33.1 %-й (по массе) смеси вода—этанол: 1 — λ = 470 нм; 2 — λ = 515 нм.

Т а б л и ц а 1

Значения параметров протолитических равновесий тифлуоресцеина в водно-этанольной и водно-ацетоновой смесях, 25 °С

| Органический растворитель | С, % мас. | pK_{a0} | pK_{a1} | pK_{a2}^a | λ , нм ($E \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹) | | | |
|---------------------------|-----------|-------------|-------------|--------------|---|---------------------------------|--|-----------------|
| | | | | | H ₃ R ⁺ | H ₂ R | HR ⁻ | R ²⁻ |
| Этанол | 0 [3] | 1.99 | 4.71 | 6.59 | 438 (10.8) | 438 (3.5) | 485 (6.0); 505 (5.6) | 511 (16.7) |
| | 3 [3] | 1.96 | 4.92 | 6.64 | 438 (10.7) | 438 (2.1) | 485 (5.8); 505 (5.3) | 511 (17.0) |
| | 16.1 | 1.71 ± 0.07 | 5.63 ± 0.09 | 6.86 ± 0.06 | 440 (10.43) | 485 (0.734) | 485 (6.9); 510 (6.32) | 513 (19.78) |
| | 33.1 | 0.84 ± 0.03 | 6.47 ± 0.04 | 7.42 ± 0.03 | 443 (10.10) | 485–490 (0.260); 520 (0.201) | 490 (6.38); 515 (6.45) | 516 (20.94) |
| | 50.0 [4] | 0.92 ± 0.01 | 6.85 ± 0.12 | 7.88 ± 0.06 | 445 (11.50) | 490 (0.200) | 490 (5.0); 515 (5.0) | 517 (22.0) |
| | 80.0 | 0.81 ± 0.10 | 7.81 ± 0.05 | 8.19 ± 0.09 | 449 (16.62) | 490 (0.250); 515–520 (0.219) | 485–490 (3.6); 520 (3.9) | 519 (23.56) |
| | 92.0 | 1.09 ± 0.05 | 8.70 ± 0.05 | 10.52 ± 0.02 | 450 (17.14) | 490 (0.227); 520 (0.207) | 485–490 (3.6); 520 (3.9) | 520 (29.35) |
| Ацетон | 16.4 | 1.38 ± 0.01 | 5.75 ± 0.06 | 7.17 ± 0.03 | 440 (10.18) | 480–485 (0.262) | 485 (4.33); 515 (3.68) | 515 (21.16) |
| | 33.0 | 0.50 ± 0.03 | 7.38 ± 0.04 | 7.67 ± 0.03 | 443 (10.95) | 490–495 (0.287); 520 (0.316) | 480 (4.74); 500 (5.23); 520 (4.82) | 519 (20.61) |

тральной формы H₂R в растворах HCl и H₂SO₄ при $pa_{H^+}^* < 1.3$ ионная сила превышала 0.05 моль/л. После определения интервальных значений констант ионизации с использованием наиболее информативных длин волн (обычно — 10–15 значений λ) полные спектры ионов HR⁻ находили из спектров растворов со значениями $pa_{H^+}^*$, отвечающими максимальному выходу моноанионов. Расчет A_{HR^-} вели при помощи уравнения:

$$A_{HR^-} = (A - A_{H_2R}) \cdot 10^{pK_{a1} - pa_{H^+}^*} + A + (A - A_{R^{2-}}) \cdot 10^{pa_{H^+}^* - pK_{a2}} \quad (6)$$

Значения $E(HR^-)$ вычислялись затем из соотношения $E(HR^-) = A_{HR^-} \cdot C^{-1}l^{-1}$. Дополнительные расчеты с помощью найденных значений pK_a подтверждают пренебрежимо малый вклад примесей интенсивно окрашенных ионных форм в спектр поглощения в условиях измерения спектров форм H₂R. Для расчета термодинамических значений pK_a , представленных в табл. 1, использовали второе приближение Дебая–Хюккеля для коэффициентов активности ионов, ионный параметр принимали равным 5. Коэффициенты активности

молекул считали равными единице. Поэтому значения pK_{a1} и pK_{a2} , приведенные в табл. 1, превышают рассчитанные из экспериментальных данных “смешанные” значения pK_{a1} и pK_{a2} . Так, например, для 16.4 %-го ацетона — на 0.10 и 0.30 ед. pK_a соответственно, а для 92 %-го этанола — на 0.15 и 0.45 ед.

Спектры молекулярной и ионных форм тифлуоресцеина в смеси вода—этанол приведены на рис. 2. Как и в случае гидроксиксантеновых соединений, наблюдается резкое снижение интенсивности поглощения при переходе от катионной и анионных форм к нейтральной. Это позволяет предполагать образование бесцветной молекулярной формы — лактона (г), в котором узловой атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации (см. схему, приведенную ранее). Характер спектра моноаниона тифлуоресцеина подтверждает существование данной частицы в виде “карбоксилатного” таутомера (д). Для таутомеров типа (е) характерно батохромное смещение полосы поглощения относительно полосы R²⁻ вследствие протонирования карбоксильной группы (COO⁻ → COOH) [5], чего не наблюдается в случае иона HR⁻ тифлуоресцеина. Цвиттер-ион (б) наблю-

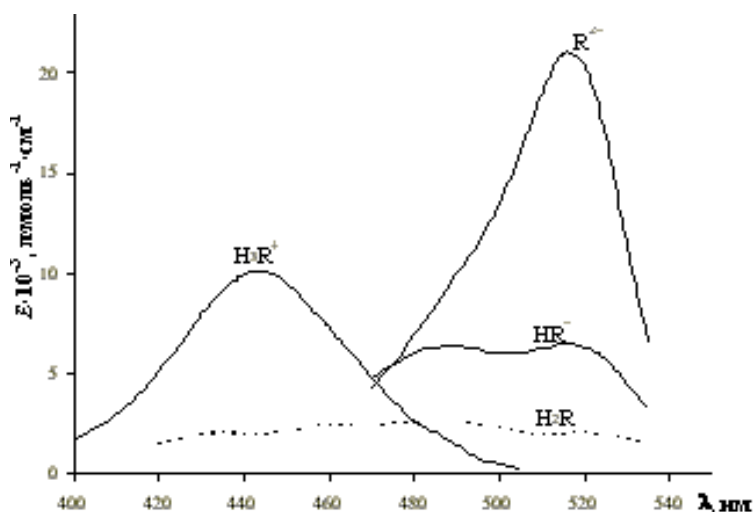


Рис. 2. Спектры поглощения тиофлуоресцеина в 33.1 %-й (по массе) смеси вода—этанол. (Значения E нейтральной формы, представленные на этом рисунке, увеличены в 10 раз для удобства восприятия).

дается в случае тиофлуоресцеина лишь в водных растворах или в водно-спиртовой смеси с содержанием воды 97 % по массе [3]. В исследованных в настоящей работе системах с этим таутомером считаться не приходится, и в качестве сосуществующей с бесцветным лактоном (γ) окрашенной фракции молекулярной формы H_2R рассматривается лишь хиноид (ν). Иными словами, предполагается, что $K_T' \ll 1$ и $K_T' \ll K_T$. Такой вид таутомерии нейтральной формы и моноаниона тиофлуоресцеина наблюдается как в водно-этанольных, так и в водно-ацетоновых смесях различных составов.

Расчет долей таутомеров (α) формы H_2R проводили по уравнению (7) [3—5]:

$$E(H_2R) = \alpha(\delta) \cdot E(H_3R^+) + \alpha(\nu) \cdot E(HR^-), \quad (7)$$

которое превращается в систему уравнений при использовании спектральных данных, полученных на различных длинах волн. Это уравнение справедливо, если приравнять значения E таутомеров (δ) и (ν) значениям E форм H_3R^+ (структура (а)) и HR^- (структура (д)). При этом $\alpha(\gamma) = 1 - \alpha(\delta) - \alpha(\nu)$. Поскольку $K_T' \ll K_T$, то доля таутомера (δ) статистически незначима, то есть $\alpha(\delta) \approx 0$. Тогда, согласно уравнению (7), доли таутомеров (δ) и (ν) в смеси вода—этанол различного состава равны: $\alpha(\nu) = 0.106$ и $\alpha(\gamma) = 0.894$ (16.1 %-й этанол); $\alpha(\nu) = 0.041$ и $\alpha(\gamma) = 0.959$ (33.1 %-й этанол); $\alpha(\nu) = 0.063$ и $\alpha(\gamma) = 0.937$ (80 %-й этанол); $\alpha(\nu) = 0.061$ и $\alpha(\gamma) = 0.939$ (16.4 %-й ацетон); $\alpha(\nu) =$

0.058 и $\alpha(\gamma) = 0.942$ (33 %-й ацетон). Отсюда легко рассчитать значения обозначенных на схеме микроконстант диссоциации (k) и констант таутомерного равновесия. Связь этих параметров с константами K_a , с учетом того, что $K_T' \ll K_T$, выражается соотношениями:

$$pK_{a0} = pk_{0,OH} - \lg(1 + K_T); \quad (8)$$

$$pK_{a1} = pk_{1,COOH} + \lg(1 + K_T); \quad (9)$$

$$pK_{a2} = pk_{2,OH}. \quad (10)$$

Значения pk и K_T тиофлуоресцеина приведены в табл. 2. Полученные результаты сопоставлены с таковыми для флуоресцеина в таких же системах [5]. Сходство значений pK_a тиофлуоресцеина и флуоресцеина обусловлено не взаимной компенсацией различий K_T и pk , а практическим совпадением каждого из этих параметров для обоих красителей.

При сравнении интенсивностей поглощения флуоресцеина [5] и тиофлуоресцеина в смесях одного состава становится заметным сильное снижение значений коэффициентов молярного поглощения R^{2-} тиофлуоресцеина при замене гетероатома O на S. В среднем значение рассматриваемого параметра у соединения с гетероатомом серы в 2.3 раза ниже, чем у кислородного аналога. Можно было бы предположить, что более низкие значения $E_{max}(R^{2-})$ обусловлены существованием некоторого количества бесцветного дианиона-лактона [5]. Но тогда, с учетом подвижности таутомерных равновесий, при варьировании

Т а б л и ц а 2

Значения параметров протолитических равновесий тиофлуоресцеина в водно-этанольной и водно-ацетоновой смесях, 25 °С

| Органический растворитель | C, % мас. | K_T | $pk_{0,OH}$ | $pk_{1,COOH}$ | $pk_{2,OH}$ |
|---------------------------|-----------|-------|-------------|---------------|-------------|
| Этанол | 0 [3] | 8.4 | 3.11 | 3.58 | 6.59 |
| | 3 [3] | 5.0 | 2.78 | 4.10 | 6.64 |
| | 16.1 | 8.43 | 2.68 | 4.66 | 6.86 |
| | 33.1 | 23.4 | 2.23 | 5.08 | 7.42 |
| | 50.0 [4] | 24.0 | 2.32 | 5.45 | 7.88 |
| | 80.0 | 13.5 | 1.97 | 6.65 | 8.19 |
| Ацетон | 92.0 | 14.9 | 2.29 | 7.50 | 10.52 |
| | 16.4 | 15.4 | 2.59 | 4.48 | 7.17 |
| | 33.0 | 16.2 | 1.74 | 6.14 | 7.67 |

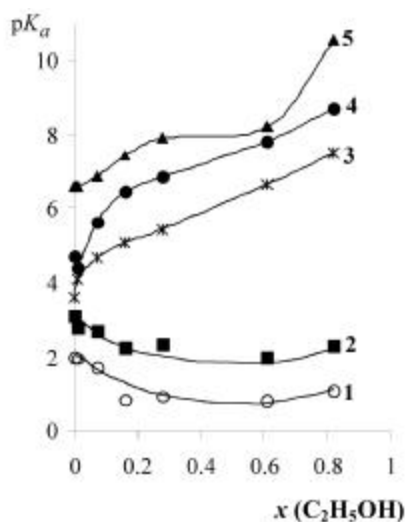


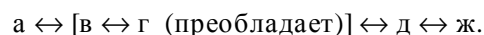
Рис. 3. Зависимость значений pK_a тиофлуоресцеина от мольной доли этанола в водно-этанольной смеси: 1 — pK_{a0} ; 2 — $pK_{0,OH}$; 3 — $pK_{1,COOH}$; 4 — pK_{a1} ; 5 — pK_{a2} .

состава растворителя следовало бы ожидать заметных изменений значений $E_{max}(R^{2-})$, чего в действительности не происходит. Поэтому, в отличие от флуоресцеиновых красителей с нитрогруппами в положениях 2 и 7 [5], для тиофлуоресцеина возможность существования аниона-лактона исключается. Вероятно, снижение значений E_{max} дианиона тиофлуоресцеина обусловлено нарушением сопряжения в тиопирановом цикле, вызванным искажением валентных углов в нем при увеличении атомного радиуса гетероатома.

Анализ полученных значений pK_a тиофлуоресцеина в водно-органических смесях различного состава, приведенных в табл. 1, показывает явное сближение значений pK_{a1} и pK_{a2} и расхождение значений pK_{a0} и pK_{a1} при переходе от воды к смешанным растворителям. Поскольку при таком переходе константы диссоциации гидроксильных групп ($k_{2,OH}$) уменьшаются, как правило, не так резко, как в случае карбоксильных групп ($k_{1,COOH}$), а положение таутомерного равновесия нейтральной формы с ростом содержания органического растворителя в смеси заметно смещается в сторону бесцветного лактона (г), то значения pK_{a1} и pK_{a2} постепенно сближаются, а затем вновь расходятся. При переходе от воды к органическим растворителям ослабление силы катионной кислоты (значение $k_{0,OH}$) отчасти компенсируется сдвигом положения таутомерного равновесия в сторону лактона. Эти закономерности хорошо иллюстрирует зависимость значений pK_a и pK тиофлуоресцеина от мольной доли эта-

нола в водно-этанольной смеси (рис. 3). Дифференцирующее действие диполярных апротонных растворителей еще сильнее [5], и указанные закономерности в них выражены более четко. В нашем случае это наблюдается для смесей вода—ацетон (табл. 1, 2).

Сравнение данных для флуоресцеина в таких же системах [5] показывает, что замена гетероатома (O → S) оказывает относительно небольшое влияние на параметры протолитических равновесий. В ходе ступенчатой диссоциации тиофлуоресцеина в смесях вода—этанол и вода—ацетон различного состава существуют следующие частицы:



РЕЗЮМЕ. За допомогою спектрофотометричного методу визначено термодинамічні значення pK_a трьохступеневої кислотно-основної дисоціації тиофлуоресцеїну ($H_3R^+ \leftrightarrow H_2R \leftrightarrow HR^- \leftrightarrow R^{2-}$) у водно-етанольних і водно-ацетонових сумішах. У середовищах, які збагачені органічним розчинником, нейтральна форма тиофлуоресцеїну існує переважно у вигляді безбарвного лактону. На основі спектрів поглинання зроблено висновки про таутомерію молекулярної та йонних форм; оцінено частки таутомерів і мікроскопічні константи. За допомогою детальної схеми протолітичних рівноваг, яку раніше було запропоновано для ксантенових барвників, можна описати поведінку тіоксантенових барвників.

SUMMARY. The thermodynamic pK_a values of stepwise dissociation of thiofluorescein ($H_3R^+ \leftrightarrow H_2R \leftrightarrow HR^- \leftrightarrow R^{2-}$) in water—ethanol and water—acetone mixtures were determined by visible spectroscopy. The ratios of the stepwise dissociation constants of the substance in mixed solvents, K_{a0} , K_{a1} and K_{a2} , were compared with those for fluorescein. The changes of these constants on transferring from water to mixed solvents are explained taking into account the nature of functional groups and of the state of tautomeric equilibria. The conversion of neutral form of thiofluorescein into colorless lactone in organic solvent-rich media is demonstrated. Conclusions concerning tautomerism of the molecular and ionic species were deduced from the absorption spectra; the fractions of tautomers as well as microscopic dissociation constants have been evaluated. The detailed scheme of protolytic equilibria, developed and proved for xanthene dyes, is shown to be quite valid for the unsubstituted thioxanthene dye.

1. Meyer R. // Chem. Ber. -1900. -33. -S. 2561—2573.
2. Mauther F. // Ibid. -1906. -39. -S. 3594—3612.
3. Мчедлов-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А., Самойлов Д.В. // Вестн. Харьк. ун-та. Химия. -2000. -№ 495, вып. 6 (29). -С.113—118.
4. Мчедлов-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А., Самойлов Д.В. и др. // Журн. общ. химии. -2002. -72.

вып. 5. -С. 839—847.

5. Мчедлов-Петросян Н.О. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. -2004. -№ 626, вып.11 (34). -С. 221—312.
6. Ельцов А.В., Поняев А.И., Мартынова В.П. // Журн. общ. химии. -1992. -62, вып.7. -С. 1626—1630.
7. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных

ных растворах. -Харьков: Изд-во Харьков. национ. ун-та им. В.Н. Каразина, 2004.

8. Бейтс Р. Определение рН. -Л.: Химия, 1972.
9. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. -Харьков: Вищ. шк., 1981.
10. <http://www.bestnet.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 12.07.2007

УДК 541.127: 542.943

А.Г. Галстян, А.С. Бушуев, Р.М. Соломяний, Г.А. Галстян

КИНЕТИКА ОКИСНЕНИЯ 4-АМИНОТОЛУОЛУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Вивчено реакцію озону з 4-амінотолуолом в оцтовій кислоті. Показано, що реакція озонування перебігає з високою швидкістю ($2.5 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) по вільній парі електронів гетероатома аміногрупи з утворенням переважно смолоподібних сполук, а також нітрозо-, нітротолуолу і толухінону. Напрямок атаки озonom змінюється і спрямовується по метильній групі і ароматичному кільцю шляхом ацилювання аміногрупи. 4-Ацетамінотолуол окиснюється з утворенням продуктів руйнування ароматичного кільця — алифатичних пероксидів (79.7 %) і продуктів окиснення по метильній групі — 4-ацетамінобензальдегіду і 4-ацетамінобензойної кислоти (16 %). Визначені константи швидкості реакції озону з 4-амінотолуолом і продуктами його перетворення. Запропоновано механізм реакції озону з 4-ацетамінотолуолом.

Попередніми дослідженнями [1] було встановлено, що озон у розчині оцтової кислоти реагує з 4-амінотолуолом з високою швидкістю ($k_{\text{эф}} = 25 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (табл. 1)) з утворенням переважно смолоподібних сполук, а також нітрозо-, нітротолуолу і „слідів” толухінону. Отриманий нами склад продуктів майже не відрізняється від описаного у літературі [2, 3] і відповідає схемі перетворень, що запропонована Бейлі [2] для реакції озону з ароматичними амінами (схема 1).

Схема передбачає швидку атаку озону по вільній парі електронів атома азоту з утворенням іон-радикальної пари, яка в залежності від структури аміну перетворюється у різноманітні продукти, більшість з яких являють собою смолоподібні полімери не встановленої будови. Відсутність у продуктах реакції продуктів окиснення по метильній групі і ароматичному кільцю є наслідком того, що реакційна здатність 4-амінотолуолу по цих напрямках майже на три порядки нижча [4], ніж по аміногрупі.

Напрямок атаки озonom можна змінити і спрямувати по метильній групі і ароматичному кільцю шляхом ацилювання аміногрупи, оскільки у цьому випадку утворюється більш міцний, ніж N-H, зв'язок – N-C [5], а вільна пара електронів

на атомі азоту бере участь у спряженні з ацильною групою. Визначена реакційна здатність 4-амінотолуолу і 4-ацетамінотолуолу в реакціях з озonom підтверджує це припущення: після ацилювання 4-амінотолуолу вона знижується на два

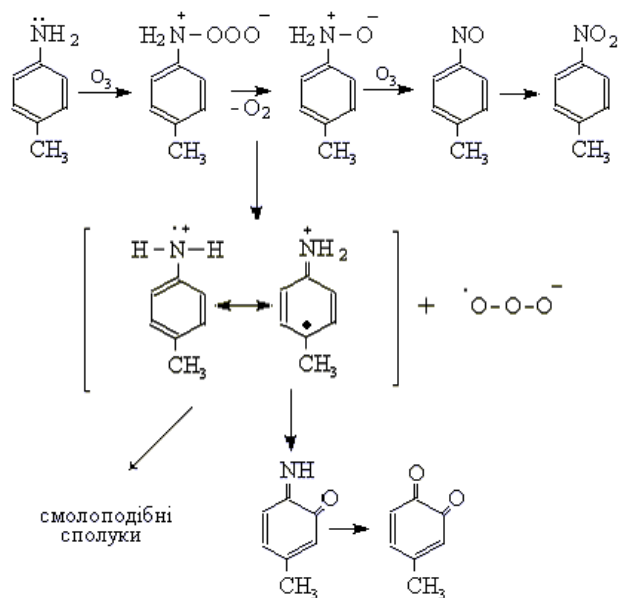


Схема 1.

© А.Г. Галстян, А.С. Бушуев, Р.М. Соломяний, Г.А. Галстян, 2008