

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

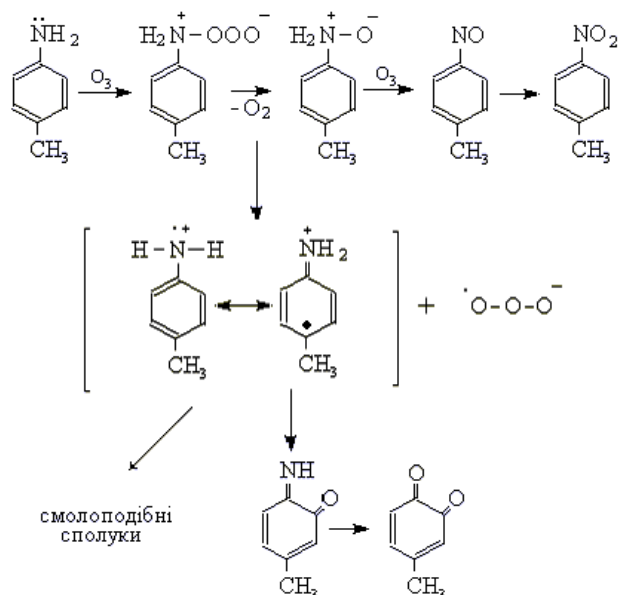


Схема 1.

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

Т а б л и ц я 1

Залежність константи швидкості реакції озону з 4-ацетамінотолуолом від концентрації вихідних реагентів і температури

T, °C	α	Початкова концентрація, моль·л ⁻¹		$\sqrt{\frac{[O_3]_0}{[ArH]_0}} \cdot 10^2$	$k_{\text{еф}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
		[ArCH ₃] ₀	[O ₃] ₀ · 10 ⁵		
20	1,70	2.5 · 10 ⁻⁴	8.68	0.0059	25 · 10 ² ± 250 *
15	1.91	0.04	6.45	4.01	23 ± 2
		0.03	7.90	5.12	22 ± 2
		0.02	8.40	6.48	23 ± 2
20	1.70	0.01	5.65	7.51	22 ± 2
		0.04	5.40	3.67	28 ± 2
		0.03	6.10	4.51	31 ± 3
		0.02	8.40	6.48	34 ± 3
30	1.41	0.01	6.35	7.96	35 ± 3
		0.04	5.65	3.76	61 ± 6
		0.03	6.50	4.65	67 ± 6
		0.02	7.38	6.07	72 ± 7
40	1.06	0.01	7.62	8.80	81 ± 8
		0.04	5.65	3.76	101 ± 10
		0.03	6.95	4.82	116 ± 11
		0.02	7.95	6.30	128 ± 12
		0.01	6.30	7.93	139 ± 13

* Для реакції 4-амінотолуолу з озonom.

порядки (табл.1) і наближається до значення $k_{\text{еф}}$ для метилбензолів [4].

Таким чином, напрям реакції в умовах озонування 4-ацетамінотолуолу змінюється і стає типовим для реакції озону з алкілбензенами — за подвійними зв'язками ароматичного кільця і алкільній групі.

У даній роботі вивчається реакція озону з 4-ацетамінотолуолом. Передбачається, що в умовах досліджень основними напрямками озонування 4-ацетамінотолуолу може бути окиснення по метильній групі і ароматичному кільцю. Вивчення цих напрямків сприятиме пошуку селективних методів прямого окиснення амінотолуолів з утворенням відповідних амінобензилових спиртів, альдегідів і карбонових кислот [6].

В експериментах застосовували крижану оцтову кислоту марки х.ч. без попереднього очищення. Хроматографічно чисті 4-амінотолуол і 4-ацетамінотолуол використовували після трьохкратної перекристалізації з води. 4-Ацетамінотолуол синтезували ацилюванням 4-амінотолуолу оцто-

вою кислотою при температурі 114 °С, 4-ацетамінобензальдегід — по методиці, описаній у [7], а 4-ацетамінобензиловий спирт і 4-ацетамінобензойну кислоту — по методикам, описаним у [8, 9]. Озон синтезували з повітря у бар'єрному розряді [10].

Дослідження проводили у термостатованому реакторі типу „каталітична качка” об'ємом 0.2 л. Концентрацію 4-ацетамінотолуолу і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії [6]. Визначення констант швидкості реакції озону з 4-амінотолуолом і його ацильованим похідним проводили по методиці, описаній у роботі [6]. Кількість поглиненого озону знаходили за допомогою ознограм (рис. 1) з використанням параболічної формули Сімпсона [11]. Стехіометричний коефіцієнт за озном знаходили за формулою: $n = \Delta O_3 / \Delta ArH$, де ΔArH — витрати реагенту, що відповідають кількості поглиненого озону (ΔO_3) у молях.

На рис. 2 приведені результати досліджень реакції озону з 4-ацетамінотолуолом в середовищі оцтової кислоти при температурі 20 °С. При атмосферному тиску окиснення 4-ацетамінотолуолу озном відбувається без індукційного періоду і, переважно, по ароматичному кільцю з утворенням аліфатичних пероксидів — 79.7 % (рис.

2). Серед продуктів окиснення метильної групи у початковий період реакції ідентифіковано „сліди” 4-ацетамінобензилового спирту, 4-ацетамінобензальдегід (16 %), а наприкінці — 4-ацетамінобензойну кислоту (16 %) (рис. 2). Стехіометричний коефіцієнт реакції за озном дорівнює 1.23 (рис. 1).

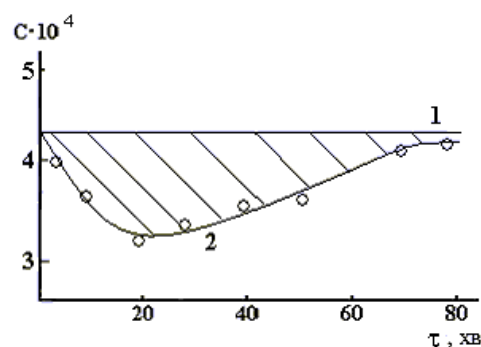


Рис. 1. Ознограма окиснення 4-ацетамінотолуолу в оцтовій кислоті при 20 °С: 1 — концентрація озону на вході в реактор, 2 — на виході з реактору. C — концентрація озону, моль·л⁻¹.

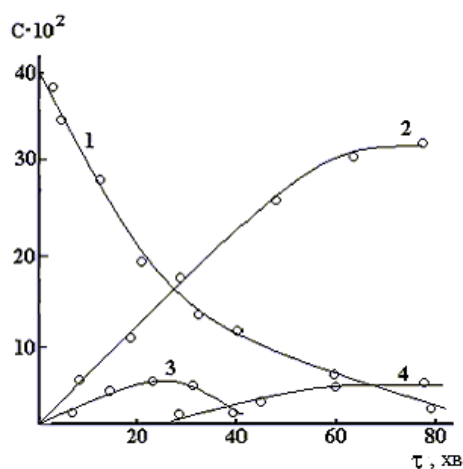


Рис. 2. Кінетика окиснення 4-ацетамінотолуолу в оцтовій кислоті при 20 °С: 1 — 4-ацетамінотолуол; 2 — пероксиди; 3 — 4-ацетамінобензальдегід; 4 — 4-ацетамінобензойна кислота. C — концентрація 4-ацетамінотолуолу і продуктів його перетворення, моль·л⁻¹; τ — час процесу окиснення, хв. $[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 4.7 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0.01$ л.

Виділені після відгонки розчинника під вакуумом (5 мм рт.ст.) пероксиди являють собою маслянисту в'язку рідину світло-жовтого кольору. Вони легко розчиняються в оцтовій кислоті, оцтовому ангідриді, але важко у тетрахлорметані, активно взаємодіють з йодидом калію та гідроксидом натрію. З йодидом калію пероксиди реагують протягом однієї години з виділенням молекулярного йоду у кількості, еквівалентній одній пероксидній групі (табл. 2). Характер взаємодії з йодидом калію [12] та стехіометричний коефіці-

Таблиця 2

Вплив тривалості витримки суміші розчину пероксидів 4-ацетамінотолуолу з йодидом калію на результати аналізу при 15 °С *

Час окиснення, хв	Концентрація пероксидів, моль·л ⁻¹ ·10 ² , після витримки	
	1 год	24 год
10	3.3	3.4
20	6.3	6.3
30	9.5	9.7
40	14.6	14.5
60	25.2	25.5
80	31.8	31.9

* $[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 4.7 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

ент реакції за озonom (1.23) дають можливість уявити будову пероксидів з однією гідропероксидною групою і схему їх утворення [2]:

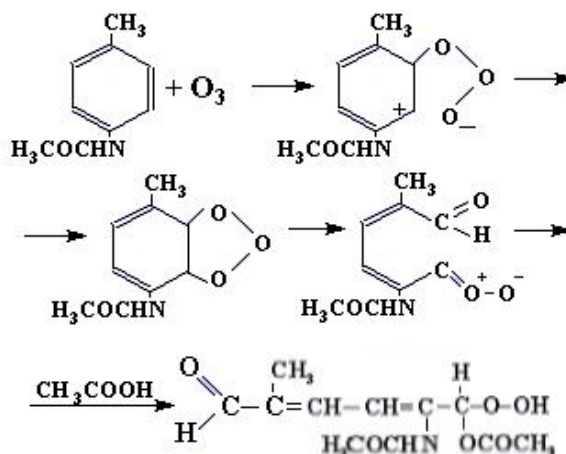
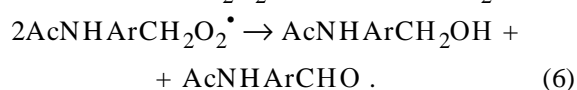
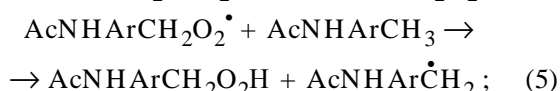
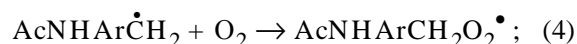
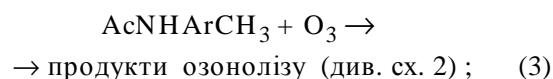
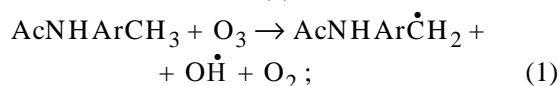


Схема 2.

Таким чином, експериментальні дані показують, що при озонуванні 4-ацетамінотолуолу існує два напрями атаки озonom: по метильній групі з утворенням кисневмісних похідних 4-ацетамінотолуолу і ароматичному кільцю з утворенням пероксидів, причому, переважною є реакція озонолізу ароматичного кільця (3).



В умовах окиснення озонотворною сумішшю утворений 4-ацетамінобензильний радикал швидко перетворюється у 4-ацетамінопероксидний радикал, який диспропорціонує за реакцією (6) [13]. Реакцією пероксидного радикалу з субстратом (5) можна знехтувати, оскільки для толуолів вона на два порядки нижча за реакцію диспропорціювання (6) [13].

При температурах до 20 °С реакція озону з 4-ацетамінотолуолом при коливанні „каталітичної качки” зі швидкістю 8 с⁻¹ перебігає у кінетич-

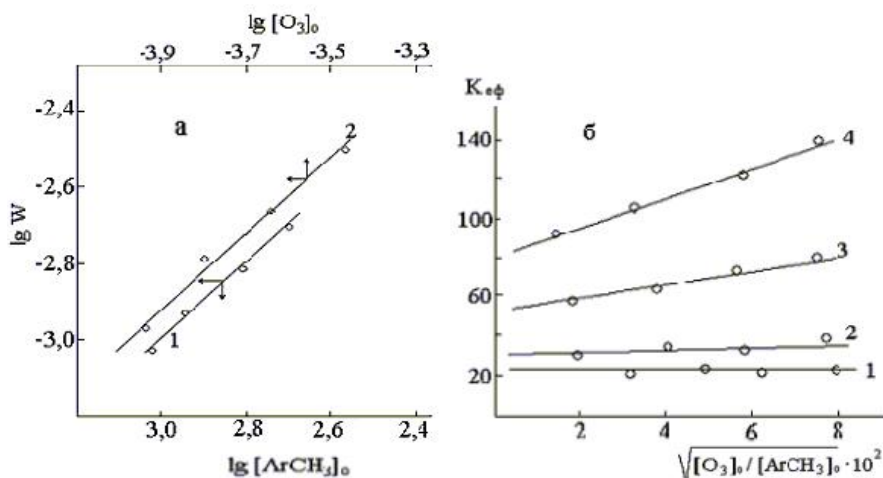


Рис. 3. Залежність швидкості окиснення 4-ацетамінотолуолу від концентрації субстрату (1) і озону (2) при 15 °С (а); залежність константи швидкості ($k_{\text{эф}}$, л·моль⁻¹·с⁻¹) реакції озону з 4-ацетамінотолуолом від концентрації вихідних реагентів при 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 °С (4) (б); W — швидкість окиснення, моль·л⁻¹·с⁻¹.

чній області, а швидкість реакції має перший порядок за реагентами (рис. 3, а).

При більш високих температурах перший порядок по реагентах порушується і ефективна константа швидкості реакції $k_{\text{эф}}$ виявляє залежність від початкових концентрацій озону і 4-ацетамінотолуолу (табл. 1, рис. 3, б):

$$k_{\text{эф}} = k' + k''(\sqrt{[O_3]_0/[AcNHArCH_3]_0}), \quad (7)$$

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

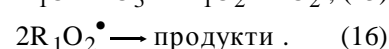
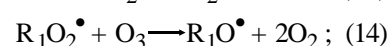
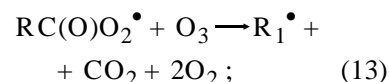
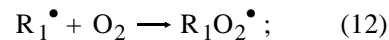
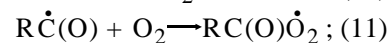
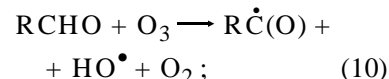
Рівняння для швидкості витрачання озону в цих умовах записується у вигляді:

$$W_{O_3} = k'[O_3]_0[AcNHArCH_3]_0 + k''[O_3]_0^{1.5}[AcNHArCH_3]_0^{0.5}. \quad (8)$$

Залежність (8) свідчить про можливість одночасного існування неланцюгового ($W' = k'[O_3]_0[AcNHArCH_3]_0$) і ланцюгового витрачання озону ($W'' = k''[O_3]_0^{1.5}[AcNHArCH_3]_0^{0.5}$ [14]). Неланцюгове витрачання озону, мабуть, пов'язане з його участю у первинній реакції з 4-ацетамінотолуолом (реакції (1)—(3)).

Аналіз можливих шляхів ланцюгової витрати озону дозволяє припустити, що воно пов'язане з участю озону в реакції з продуктами термічного руйнування пероксидів, наприклад, з аліфатичними альдегідами [15] (реакції (10)—(16)). Про це свідчить той факт, що температура, при якій стає помітним термічний розклад пероксидів (рис. 4) (реакція (9)), співпадає з тем- пературою початку

витрачання озону за ланцюго- вим механізмом.



Вважаючи, що ініціація ланцюгового процесу витрачання озону здійснюється по реакції з аліфатичним альдегі-

дом зі швидкістю $W_i \sim [RCHO][O_3]$, отримуємо $W_{O_3}'' = k''[RCHO]^{0.5}[O_3]^{1.5}$ або $W_{O_3}'' \sim [O_3]_0\sqrt{W_i}$. Такий вид залежності швидкості ланцюгової реакції від W_i і $[O_3]_0$ вказує на можливу участь озону в лімітуючій стадії продовження ланцюга (реакції (14) і (15)) і квадратичному обриві ланцюга (реакція (16)). Протікання реакції (13) підтверджується якісною реєстрацією CO_2 у газах, що відходять.

У стаціонарному режимі окиснення за умов, що лімітуючою стадією є реакція (14), маємо:

$$W_{O_3}'' = \frac{K_{14}}{(2k_{16})^{0.5}} k_{10}^{0.5}[O_3]_0^{1.5}[RCHO]_0^{0.5}. \quad (17)$$

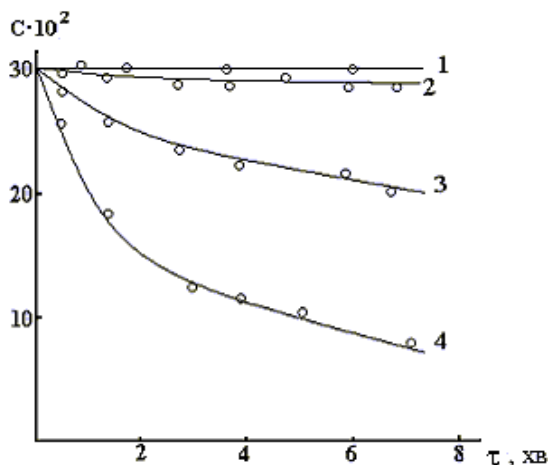


Рис. 4. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів 4-ацетамінотолуолу при 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 °С (4); C — концентрація пероксидів, моль·л⁻¹.

Отримане рівняння за своєю суттю відповідає другій частині рівняння (8), записаному на підставі експериментальних даних, в якому:

$$k'' = \frac{K_{14}}{(2k_{16})^{0.5}} k_{10}^{0.5}. \quad (18)$$

Для оцінки величини константи швидкості продовження ланцюга k_{14} можна прийняти величину $k_{16} = 10^8$ і $k_{10} \approx 4.3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [16], тоді для 4-ацетамінотолуолу (при 30 °С $k'' = 0.17$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (рис. 3)) величина $k_{14} \approx 1.2 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Таким чином, показано, що реакція озону з 4-амінотолуолом в оцтовій кислоті відбувається з високою швидкістю і переважно по вільній парі електронів гетероатома, продукти окиснення метильної групи субстрату в цих умовах не утворюються. Напрямок атаки озоном змінюється і спрямовується по метильній групі і ароматичному кільцю шляхом ацилювання аміногрупи. 4-Ацетамінотолуол окиснюється з утворенням продуктів деструктивного окиснення ароматичного кільця — алифатичних пероксидів (79.7 %) і продуктів окиснення метильної групи 4-ацетамінобензальдегіду і 4-ацетамінобензойної кислоти (16 %). Озон в умовах реакції витрачається за двома напрямками: при температурах до 20 °С переважним є неланцюговий механізм витрачання озону, а при більш високих температурах поряд з неланцюговим стає помітним ланцюгове витрачання озону.

РЕЗЮМЕ. Изучена реакция озона с 4-аминотолуолом в уксусной кислоте. Показано, что реакция озонирования происходит с высокой скоростью ($2.5 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹) по свободной паре электронов гетероатома аминогруппы с образованием преимущественно смолоподобных соединений, а также нитрозо-, нитротолуола и толухинона. Направление атаки озоном изменяется и устанавливается по метильной группе и ароматическому кольцу путем ацилирования аминогруппы. 4-Ацетаминотолуол окисляется с образованием продуктов разрушения ароматического кольца — алифатических пероксидов (79.7 %) и продуктов окисления по метильной группе — 4-ацетаминобензальдегида и 4-ацетаминобензойной кислоты (16 %). Определены константы скорости реакции озона с 4-аминотолуолом и продуктами его преобразования. Предложен механизм реакции озона с 4-ацетаминотолуолом.

SUMMARY. The reaction of ozone with 4-amino-toluene in the acetic acid is investigated. It is shown, that

reaction of ozonization proceeds with high speed ($25 \cdot 10^2$ l·mole⁻¹·sec⁻¹), on free pair electrons of heteroatom amino group with formation mainly resinification substances, and also nitroso-, nitrotoluene and toluquinone. The direction of attack changes and is straightened by ozone on methyl group and an aromatic ring by acylation of amino group. 4-Aminotoluene is oxidized with formation of products of destruction of an aromatic ring — aliphatic peroxide (79.9 %) and products of oxidation on methyl group — 4-acetaminobenzaldehyde and 4-acetaminobenzoic acids (16 %). Constants of speed of reaction of ozone with 4-amino-toluene and products of his transformation are determined. The mechanism of reaction of ozone with 4-amino-toluene is offered.

1. Галстян А.Г., Седых А.А., Бушуев А.С., Тарасенко А.И. // Материалы международ. симп. "Advanced Science in Organic chemistry". -Судак, 2006. -С. 147.
2. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds // New-York; London: Academ. Press., 1982. -Vol. 2.
3. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: ВУНУ, 2004.
4. Галстян Г.А. // Журн. физ. химии. -1992. -66, № 4. -С. 775—778.
5. Гуревич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратов В.Н. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. -М.: Мир, 1974.
6. Седых А.А., Галстян А.Г. // Журн. прикл. химии. -2006. -79, № 1. -С. 125—128.
7. Wei Wu, Cheng Ye, Dong Wang. // Arkivoc. -2003. -2. -P. 59—69.
8. Byung Tae Cho, Sang Kyu Kang, Min Sung Kim, Soo Ryeon Ryu // Tetrahedron. -2006. -62. -P. 8164—8168.
9. Галстян А.Г., Тюпало Н.Ф., Андреев П.Ю. // Кинетика и катализ. -2003. -44, № 1. -С. 91—94.
10. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
11. Барышников С.В., Медведев Р.Б., Фиалков Ю.Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии. -Киев: Вищ. шк., 1986.
12. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления / Под ред. Н.М. Эмануэля. -М.: Химия, 1969.
13. Захаров И.В., Галетий Ю.В. // Нефтехимия. -1978. -18, № 4. -С. 615—621.
14. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
15. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. -1979. -№ 6. -С. 1205—1212.
16. Комиссаров В.Д., Галимова Л.Г., Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. -1974. -15, № 4. -С. 1063—1069.

Інститут хімічних технологій Східно-українського університету ім. В. Даля, Рубіжне

Надійшла 24.07.2007