

УДК 541.121.124.127: 547.82

Г.Д. Тицкий, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Е.С. Митченко, канд. хим. наук, Т.С. Гайдаш (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, г Донецк, Украина)

### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ $S_NAr$ ЗАМЕЩЕНИЯ N-(2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)-4-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИНИЕВОЙ СОЛИ С ПИПЕРИДИНОМ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Проведен постадийный анализ механизма нуклеофильного ароматического замещения для реакции N-(2,4-динитрофенил)-4-диметиламинопиридиний тетрафенилбората с пиперидином в ацетонитриле при 298К. Спектрофотометрическим методом зафиксировано образование  $\sigma$ -аддуктов. Кинетический анализ, проведенный в широком интервале концентраций амина, показал, что образующиеся  $\sigma$ -аддукты лежат на координате реакции, а им предшествует образование молекулярного комплекса по типу: субстрат - нуклеофил. Найденны константы скорости и константы равновесия отдельных стадий. Обнаружено критическое значение концентрации пиперидина, при котором происходит смена лимитирующей скорость стадии.

**Ключевые слова:**  $S_NAr$  механизм, N-арилпиридиниевая соль,  $\sigma$ -аддукты, кинетика, равновесие.

Реакции 4-R-N-полинитроарилпиридиниевых солей с аминами протекают по разным реакционным центрам, что зависит от целого ряда факторов: структуры субстрата, структуры нуклеофила, полярности среды и температуры [1-3]. Определяющую роль в направлении замещения играет структура субстрата. В зависимости от заместителя в пиридиниевом кольце ( $R_1$ ), а также от числа нитрогрупп в бензольном кольце ( $R_2$ ), нуклеофильное замещение осуществляется как по атому углерода бензольного кольца (путь а,  $S_NAr$  механизм) [4,5], так и по  $\alpha$ - атому пиридиниевого катиона (путь б).

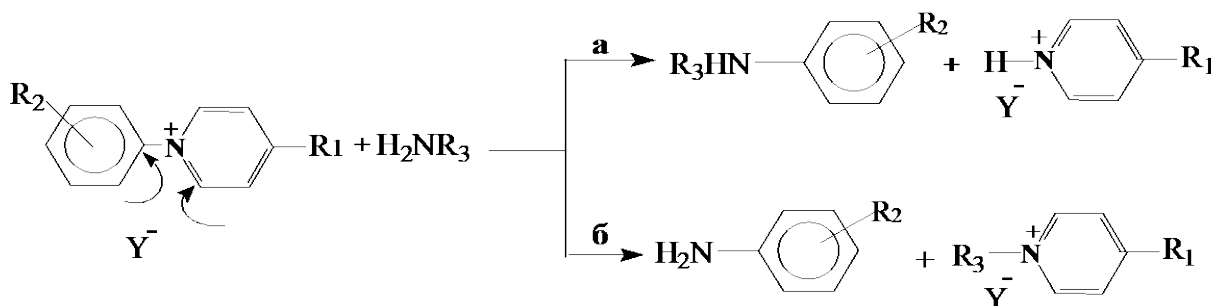


Схема 1

Атака амина по  $\alpha$ - атому пиридиниевого катиона может приводить как к раскрытию пиридиниевого кольца [6-8], так и к реализации классического  $S_NANRORC$  механизма замещения, включающего атаку нуклеофила, раскрытие кольца, его трансформацию и последующее закрытие (путь б) [6,9 -11].

В случае реакции N-(2,4-динитрофенил)-4-диметиламинопиридиниевых солей с пиперидином (Pip) в ацетонитриле, как было показано нами ранее [4], реакция протекает по пути а, что приводит к количественному образованию продуктов реакции (Схема 2):

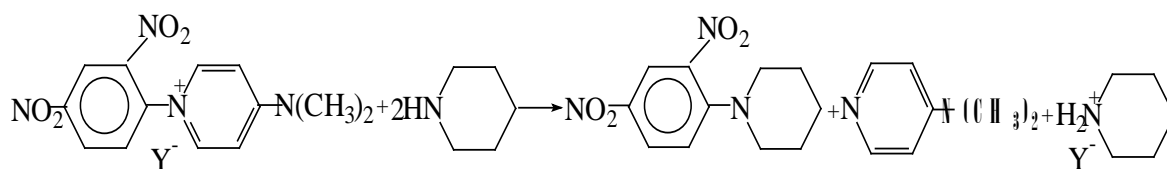


Схема 2

Реакция чувствительна к структуре аниона ( $Y^-$ ) N-арилпиридиниевой соли. Реакционная способность исследуемых солей возрастает с ростом способности анионов к образованию водородной связи в ряду  $F^- > ^-OSO_2C_6H_5 > Cl^- \approx Br^- > J^- > > B(C_6H_5)_4^-$ . Величина  $\beta$  (из уравнения Бренстеда), характеризующая степень переноса протона, близка к единице ( $\beta = 0.88$ ), что указывает на высокую степень переноса протона в переходном состоянии [4]. Подобная чувствительность реакции к структуре аниона солевого субстрата обнаружена нами также для реакции N-пикрил-4-[4-диметиламино]стирил]пиридиниевых солей с анилином в ацетонитриле [5]. В литературе [12] известны случаи основного катализа нуклеофильного ароматического замещения анионом четвертичных аммониевых солей, особенностью же данной реакции является основное содействие анионом субстрата.

Проведенное квантово-химическое моделирование [5] позволило предположить следующий стадийный механизм, включающий образование молекулярного комплекса (MC), который равновесно переходит в  $\sigma_1$ -аддукт (комплекс Мейзенгеймера) с последующим взаимодействием с анионом субстрата ( $Y^-$ ) и образованием  $\sigma_2$ -аддукта<sup>1</sup> (Схема 3)

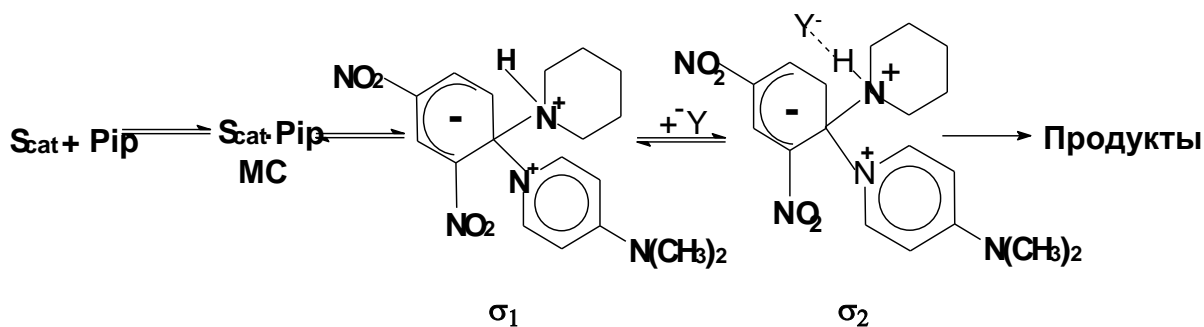


Схема 3

Можно было предположить, что наряду с основным содействием анионом, в реакции должен наблюдаться катализ таким сильным основанием как пиперидин. В ходе предварительных кинетических исследований катализ пиперидином при концентрациях 0.02- 0.04 моль·л<sup>-1</sup> обнаружен не был, а скорость реакции определялась скоростью образования  $\sigma_1$ -аддукта (спектрофотометрический контроль по накоплению N-пиперидил-2,4-динитроанилина  $\lambda = 380$  нм). В случае большого избытка пиперидина (1 моль·л<sup>-1</sup>) наблюдался рост полосы поглощения  $\lambda = 515$  нм, что свидетельствовало о накоплении промежуточного комплекса.

<sup>1</sup> Обозначение  $S_{cat}$  соответствует катиону солевого субстрата, который в условиях эксперимента полностью диссоциирован.

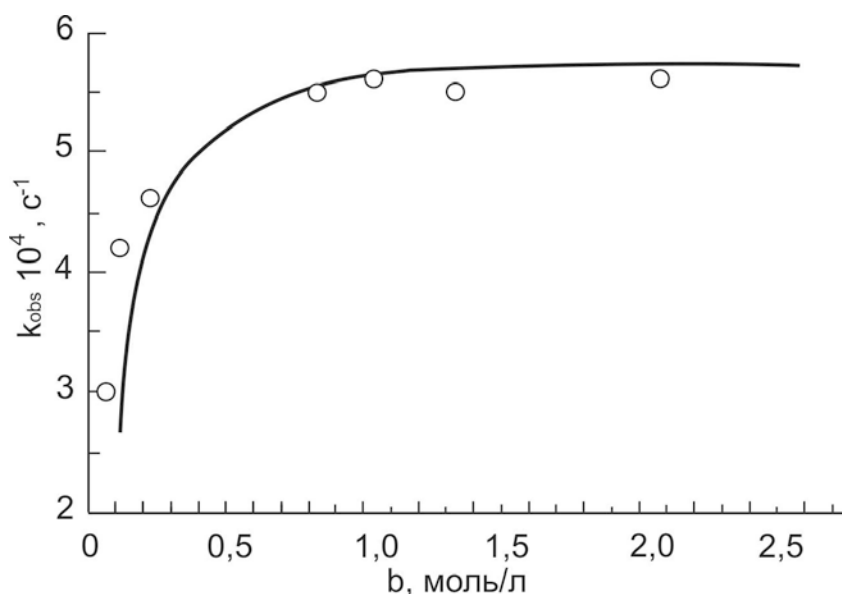
С целью кинетического анализа предложенного механизма была изучена реакция N-(2,4-динитрофенил)-4-диметиламинопиридиний тетрафенилбората с пиперидином (Pip) в ацетонитриле при 298K. Реакцию изучали в широком интервале концентраций амина ( $0.05-2$  моль·л<sup>-1</sup>). Концентрация соли во всех опытах составляла  $4 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>. С учётом константы диссоциации соли [4,13] реакционной частицей является её катион ( $S_{cat}$ ). Принимая во внимание низкую способность тетрафенилборатного аниона к образованию водородной связи, можно ожидать, что анион практически не принимает участие в отрыве атома водорода пиперидина, как было предположено в случае галоген анионов [4,5], т.е. основное содействие анионом в данном случае будет отсутствовать.

### Обсуждение результатов.

При изучении кинетики реакции во времени обнаружено образование интермедиата и дальнейшее его исчезновением с образованием продуктов реакции. Спектрофотометрическим методом ( $\lambda = 515$  нм) была изучена кинетика накопления интермедиата в зависимости от концентрации амина (b).

b (моль·л <sup>-1</sup> )	0.05	0.066	0.102	0.114	0.152	0.204	0.227	0.407
$k_{obs}(c^{-1}) \cdot 10^3$	1.1	1.4	1.7	2.1	2.5	2.9	3.2	4

Оказалось, что наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка ( $k_{obs}$ ) постоянны по ходу процесса и увеличиваются с ростом концентрации амина, образуя кривую с насыщением (Рис.1).



**Рис.1.** Зависимость константы скорости ( $k_{obs}$ , c<sup>-1</sup>) накопления σ-ададукта от концентрации амина (b, моль·л<sup>-1</sup>).

Зависимость описывается уравнением (1) и в численном виде уравнением (2):

$$k_{obs} = k_2 \cdot K_1 b / (1 + K_1 \cdot b) \quad (1)$$

$$k_{obs} = (0.026 \pm 0.002)b / [1 + (3.91 \pm 0.01) \cdot b] \quad (2)$$

R 0.996, S 0.0001 n 8

Наличие зависимости  $k_{obs}$  от  $b^{-1}$  указывает на то, что в образовании интермедиата участвует одна молекула амина, т.е. в данном случае фиксируется образование протонированного комплекса Мейзенгеймера ( $\sigma_1'$ -аддукта).

Из уравнения (2) получены константы равновесного образования молекулярного комплекса (МС)  $K_1 = 3.8 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$  и константа скорости превращения МС в  $\sigma_1'$ -аддукт  $k_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Исходя из кинетических данных, мы предполагаем, что в состав МС входит одна молекула катиона соли и одна молекула пиперидина, которые связаны слабыми взаимодействиями (по типу донорно-акцепторных) (ср. [14,15]). В то же время при изучении  $S_NAr$  замещения известны случаи образования молекулярных комплексов строения ацетонитрил – амин [16], а также молекулярных комплексов, состоящих из двух молекул амина, что свидетельствует о проявлении «димерного» нуклеофильного механизма [17]. В исследуемой нами реакции образование подобных комплексов обнаружено не было.

После полного завершения накопления  $\sigma_1'$ -аддукта была измерена оптическая плотность при различных значениях концентрации амина

$b(\text{моль}\cdot\text{л}^{-1})$  0.102 0.114 0.204 0.306. 0.407. 0.611

D 0.147 0.187 0.385 0.560 0.645 0.710

Характер зависимости оптической плотности от концентрации амина имеет квадратичный вид, что указывает на то, что фиксируется ещё один интермедиат  $\sigma_2'$ -аддукт, в образовании которого участвуют две молекулы амина.



Для обработки результатов было использовано модифицированное уравнение Бенеша-Гильденбрандта (4) и в численном виде уравнение (5):

$$([S_{cat}]I) / D = 1/\varepsilon + 1/\varepsilon K b^2 \quad (4)$$

$$([S_{cat}]I) / D = (4.65 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} + (2.26 \pm 0.05) \cdot 10^{-6} \cdot 1/b^2 \quad (5)$$

$$R 0.999 \quad S 5 \cdot 10^{-5} \quad n 6$$

Из уравнения (5) вычислены экстинкция образующегося  $\sigma_2'$ -аддукта

$\varepsilon = 21500 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  и константа равновесия  $K = 20.5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ . В данном случае константа равновесия является сложной величиной и представляет собой произведение констант равновесия предшествующих равновесных стадий.

Спустя некоторое время наблюдалось исчезновение полосы поглощения  $\lambda = 515 \text{ нм}$ , что свидетельствовало о дальнейшем превращении образующегося  $\sigma_2'$ -аддукта. Изучение кинетики распада показало, что зависимость константы скорости псевдопервого порядка ( $k'_{obs}$ ) от концентрации амина ( $b$ ) представляет собой кривую с насыщением<sup>2</sup> (рис.2)

<sup>2</sup>Анализ изменения диэлектрической проницаемости при добавлении больших концентраций пиперидина показал, что и в этом случае, с учётом константы диссоциации N-арилпиперидиний тетрафенилборатная соль будет находиться преимущественно в виде ионов.

b (моль·л <sup>-1</sup> )	0.066	0.114	0.227	0.83	1.038	1.338	2.075
---------------------------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------

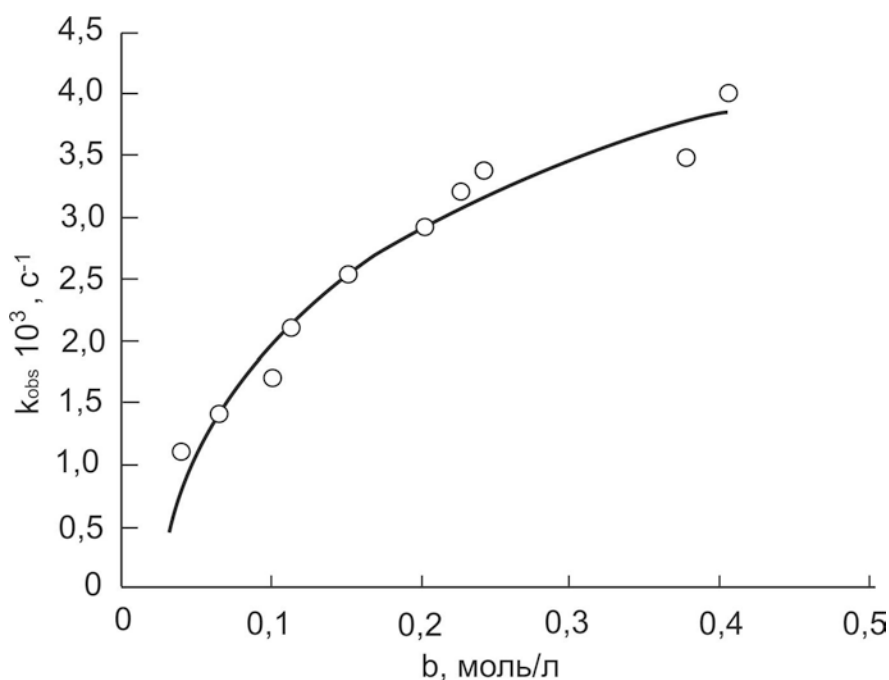
k'obs c <sup>-1</sup> 10 <sup>4</sup>	3.0	4.2	4.6	5.5	5.6	5.5	5.6
---------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Полученная зависимость описывается уравнением (6) и в численном виде уравнением (7):

$$k'_{\text{obs}} = k_s \cdot K \cdot b / (1 + K \cdot b) \quad (6)$$

$$k'_{\text{obs}} = (0.011 \pm 0.006) \cdot b / [1 + (18.5 \pm 0.9) \cdot b] \quad (7)$$

$$R \ 0.989 \quad S \ 1.6 \cdot 10^{-5} \quad n \ 7$$



**Рис.2.** Зависимость константы скорости ( $k'_{\text{obs}}$ , c<sup>-1</sup>) распада интермедиата  $\sigma_2'$  от концентрации амина (b, моль·л<sup>-1</sup>)

Из уравнения (7) были найдены константа равновесия  $K = 18.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  и константа скорости распада аддукта  $k_s = 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Полученная константа равновесия ( $K = 18.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) хорошо согласуется с таковой ( $K = 20.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), найденной из прямого спектрального наблюдения (Ур.5). Константа скорости мономолекулярного распада  $\sigma_2'$  - аддукта  $k_s = 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  (Ур. 7) совпадает с константой первого порядка  $k = 6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , полученной из кинетики накопления продукта реакции N-пиперидил-2,4-динитроанилина при концентрациях амина  $b \geq 0.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Совпадение полученных разными методами констант равновесного образования комплексов, а также констант скорости распада интермедиата (в условиях лимитирующей скорости стадии распада) и констант скорости образования продукта реакции указывает на то, что образующиеся аддукты лежат на координате реакции.

С учётом полученных кинетических и известных литературных данных [18-19] для исследуемой реакции N-(2,4-динитрофенил)-4-диметиламинопиридиний тетрафенилбората с пиперидином в ацетонитриле можно предложить следующий стадийный механизм (Схема 4)

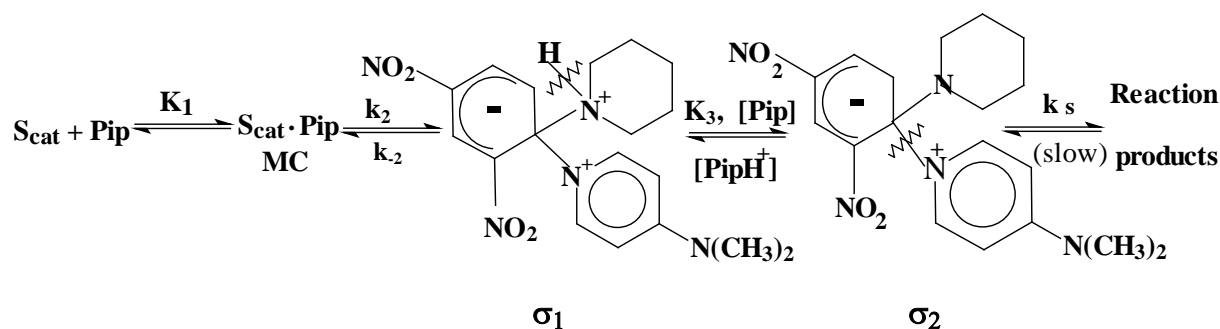


Схема 4

### Выводы

Изучена кинетика реакции N-(2,4-динитрофенил)-4-диметиламинопиридиний тетрафенилбората с пиперидином в ацетонитриле при 298K в широком интервале концентраций амина. Проведен постадийный анализ механизма реакции и подтверждено, что спектрально регистрируемые  $\sigma$ -аддукты лежат на координате реакции. Им предшествует образование молекулярного комплекса (MC) структуры N-арилпиридиниевая соль – пиперидин. Получены следующие константы скорости и равновесия отдельных стадий:

$$K_1 = 3.8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}, K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 20.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}, K_2 \cdot K_3 = 5.4, k_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1},$$

$$k_2/K_3 = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}, k_s = 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Показано, что при концентрациях амина  $b \leq 0.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  лимитирующей скоростью стадией является образование протонированного  $\sigma_1$ -аддукта, при увеличении же концентрации амина ( $b \geq 0.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) происходит смена скоростью определяющей стадии и лимитирующим становится распад  $\sigma_2$ -аддукта.

### Экспериментальная часть

N-(2,4-динитрофенил)-4-диметиламинопиридиний тетрафенилборат получали согласно методике, приведенной в работе [4]. Ацетонитрил и пиперидин квалификации «ч» очищали как описано ранее [20]. Измерения скорости реакции проводили на спектрофотометре «Spectromom-204» при толщине слоя 1 см.

### Список использованной литературы

1. Zincke T.H. Ueber Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsproducte / T.H.Zincke, G.Heuser, W.Moller // Justus Lieb. Ann. Chem. — 1904. — Vol. 333, № 2-3. — P. 296–345.
2. Трухан Г.Е. Синтез и свойства солей N-арилпиридиния и их бензоаналогов / Г.Е.Трухан, Ю.П.Андрейчиков, Г.Н. Дорофеев // Изв. Сев.-Кавказского научного центра высшей школы. — 1981. — № 3. — С. 43–65.
3. Вомпе А.Ф. Реакции пиридиниевых солей. IV. Синтез  $\gamma$ -аминозамещенных пиридинов. А.Ф.Вомпе, Н.В.Монич, Н.Ф.Турицына, Л.В.Иванова // Журн. орган. химии. — 1971. — Т. 7, № 12. — С. 2590–2596.
4. Тицкий Г.Д. Необычный эффект анионов в реакциях N-(2,4-динитрофенил)-4-N,N-диметиламинопиридиниевых солей с пиперидином в ацетонитриле; бифункциональный катализ нуклеофильного ароматического замещения / Г.Д.Тицкий, Т.П.Кулишова, Е.С.Митченко // Журн. орган. химии. — 1996. — Т. 32, № 4. — С. 629–631.

5. Тицкий Г.Д. Кинетика и квантовохимическое моделирование арилирования анилина и пиперидина N-политроарилпиридиниевыми солями / Г.Д.Тицкий, Т.С.Гайдаш, А.А.Матвеев, В.Н.Матвиенко // Теорет и эксперим. Химия. — 2001. — Т. 37, № 4. — С. 221–225.
6. Kunigi Sh. A study on the mechanism of the reaction of N-(2,4-dinitrophenyl)-3-carbomoylpyridinium chloride with amines and aminoacids with reference to effect of polyelectrolyte addition / Sh.Kunigi, T.Okubo, N.Ise // J.Amer.Chem.Soc. — 1976. — Vol. 98, № 8. — P. 2282–2287.
7. Kavalek J. Base catalysis in the reaction of N-(2,4-dinitrophenyl)pyridinium chloride with aniline and N-methylaniline / J Kavalek, A. Bartecek, V. Sterba // Coll.Czech.Chem. Comm. — 1974. — Vol. 39, № 7. — P. 1717–1721.
8. Marvell E.N. The influence of para substituents on the rate of cyclization of 5-anilino-N-phenyl-2,4-pentadienyldienimine / E.N. Marvell, J. Shahidi // J. Amer. Chem.Soc. — 1970. — Vol. 92, № 19. — P. 5641–5646.
9. Mohrle H. Ring cleavage of N - arylpyridinium salts by nucleophiles – regioselectivity and stereochemistry of the products. Part 1 / H. Mohrle, R. Niessen // Pharmazie. — 2001. — Vol. 56, № 2. — P. 139–145.
10. Климиш Г.П. Дибромиды N,N-диарилдипиридиния / Г.П. Климиш, И.П.Крайнов, Е.Г.Проценко, Б.Г.Дистанов // ХГС. — 1979. — № 2. — С. 264–265.
11. Titskii G.D. Quantitative aspects of ANRORC substitution reactions in N - Arylpyridinium salts / G.D. Titskii, E.S.Mitchenko // Mendeleev.Comm. — 1995. — P. 162–163.
12. Bamkole T.O. Catalysis of amine salts of the reaction of 1-chloro, 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenes with N - methylanilines in acetonitrile / T.O. Bamkole, J.Hirst, G.Hussain // J. Chem. Soc. Perkin. Trans II. — 1984. — № 4. — P. 681–687.
13. Швайка О.П. Структура и характеристика ионных форм гетероарениевых солей в органических растворителях / О.П.Швайка, Н.А.Ковач // ХГС. — 2009. — № 11. — С. 1603–1621.
14. Forlani L. A weak interactions responsible for kinetic catalytic behaviour in  $S_NAr$  reactions / L.Forlani // Journal of Phys. Org. Chem. — 1999. — Vol. 12, № 6. — P. 417–424.
15. Sepulcheri P. The first isolation of pi-complex precursor in Meisenheimer complex formation / P.Sepulcheri, R.Goumont, J.-C. Halle, E.Buncel, F.Terrier // Chem.Commun. — 1997. — № 8. — P. 789–790.
16. Banjoko O. Catalytic effects of hydrogen-bond acceptor solvent on nucleophilic aromatic substitution reactions in non-polar aprotic solvent: reactions of phenyl 2,4,6-trinitrophenyl ether with amines in benzene- acetonitrile mixtures / O.Banjoko, J.A.Babatunde // Tetrahedron. — 2005. — Vol. 61, № 33. — P. 8035–8040.
17. Alvaro C.E.S. Unusual solvent effects in the reaction of 1-Halo-2,4-dinitro-benzenes and aniline in aprotic and dipolar-protic solvents. Effects of aggregations / C.E. S. Alvaro, N.Nudelman // ARKIVOC. — 2003. — № 10. — P. 95–106.
18. Buncel E. Rationalizing the regioselectivity in polynitroarene anionic  $\sigma$ -adduct formation. Relevance to nucleophilic aromatic substitution / E.Buncel, J.M. Dust, F.Terrier // Chem. Rev. — 1995. — № 7. — P. 2261–2280.
19. Crampton M.R. Kinetic and equilibrium studies of sigma-adduct formations and nucleophilic substitution in the reactions of trinitro-activated benzenes with aliphatic amines in acetonitrile / M.R.Crampton, S.D. Lord // J.Chem.Soc. Perkin Trans.II. — 1997. — № 2. — P. 369–376.
20. Литвиненко Л.М. Изучение кинетики реакций 2-галогенпиридиниевых солей с первичными и вторичными аминами в ацетонитриле / Л.М.Литвиненко, Г.Д. Тицкий, Е.С.Митченко // Журн. орган. химии. — 1983. — Т. 19, № 9. — С. 1970–1975.

Надійшла до редколегії 27.11.2013.

**Г.Д.Тицкий, О.С. Митченко, Т.С. Гайдаш КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ  $S_NAr$  ЗАМІЩЕННЯ N-(2,4-ДІНІТРОФЕНІЛ)-4 ДИМЕТИЛАМІНОПІРИДИНІЕВОЇ СОЛІ З ПІПЕРИДИНОМ В АЦЕТОНІТРИЛІ**

Проведено поетапний аналіз механізму нуклеофільного ароматичного заміщення у реакції N-(2,4-дінитрофеніл)-4-диметиламінопіридиній тетрафенілборату з піперидином в ацетонітрилі при 298К. Спектрофотометричними методами зафіксовано утворення  $\sigma$ -адуктів. Кінетичний аналіз, який був проведений у широкому інтервалі концентрацій аміну, довів, що утворені  $\sigma$ -адукти лежать на координаті реакції, їм передують утворення молекулярного комплексу за типом: субстрат - нуклеофіл. Поміряно константи швидкості та константи рівноваги окремих стадій. Знайдено критичне значення концентрації піперидину, при якому відбувається зміна лімітуючої швидкості стадії.

**Ключові слова:**  $S_NAr$  механізм, N-арилпиридинієва сіль,  $\sigma$ -адукт, кінетика, рівновага.

**G.D.Titsky, E.S.Mitchenko, T.S.Gaidash KINETICS AND  $S_NAr$  SUBSTITUTION MECHANISM IN THE REACTION OF N-(2, 4 -DINITROPHENYL)-4-DIMETHYLAMINOPYRIDINIUM SALT WITH PIPERIDINE IN ACETONITRILE**

Kinetics of the reaction between N-(2,4-dinitrophenyl)-4-dimethylpyridinium tetraphenylborate (I) and piperidine (II) was studied in acetonitrile at 298K in wide amine concentration interval (0.05-2 mol·l<sup>-1</sup>). Reaction proceeds according to  $S_NAr$  substitution mechanism at carbon atom of benzene ring and is not accompanied by side processes such as recyclization or  $S_NANRORC$ . Tetraphenylborate salt (I) was chosen for reaction mechanism study to avoid specific base anion assistance which had been previously revealed for N-arylpyridinium salt with halogen anion. Taking into account dissociation constant of N-(2,4-dinitrophenyl)-4-dimethylpyridinium salt and its low concentration (4·10<sup>-5</sup> mol·l<sup>-1</sup>) we assume that reactive particle in this reaction is cation of salt substrate ( $S_{cat}$ ).

Kinetic control was carried out with spectrophotometric methods on accumulation of reaction product - N-piperidyl-2,4-dinitroaniline ( $\lambda=380$  nm), as well as on accumulation and decay of intermediates ( $\lambda = 515$  nm): zwitterionic and anionic  $\sigma$ -adducts (Meisenheimer complexes). Expected catalysis of piperidine was not revealed.

Step by step analysis of reaction mechanism was carried out. Rate and equilibrium constants of separate stages have been obtained. It was proved that detected  $\sigma$ -adducts lie on reaction coordinate. Formation of  $\sigma$ -adducts proceeds via molecular complex (MC) N-arylpyridinium salt – piperidine. Critical amine concentration value ( $b$ ), which defines the rate-determining stage was detected: at  $b \leq 0.6$  rate determining stage is formation of zwitterionic  $\sigma_1$ -adduct, while the concentration of amine increases  $b \geq 0.6$ , rate determining stage becomes the decay of anionic  $\sigma_2$  adduct (Meisenheimer complex).

**Keywords:**  $S_NAr$  mechanism, N-arylpyridinium salt,  $\sigma$ -adduct, kinetics, equilibrium.

**Тицкий Геннадий Дмитриевич** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, ул. Р.Люксембург, 70, 83114, Донецк, Украина, тел (+38062) 311-68-25, E-mail: gdtitsky@ukr.net

**Митченко Елена Сергеевна** – канд. хим. наук, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк 83114, Украина, тел (+38062) 311-68-25, E-mail: elenmitchen@hotmail.com

**Гайдаш Татьяна Степановна** - Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70, 83114, Донецк, Украина.

УДК 546.214:547.7

**П.Ю. Андреев**, канд. хім. наук, **Е.В. Потапенко**, канд. хім. наук, **І.П. Погорелова** канд. техн. наук (Институт хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, м. Рубіжне)

**РЕАКЦІЯ ОКИСНЕННЯ КУМАРОНУ ТА ДИБЕНЗОФУРАНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ**

Досліджено реакцію кумарону та дибензофурану з озоном у розчині оцтової кислоти. У якості продуктів виявлено пероксидні сполуки, які вірогідно мають лінійну будову. Запропоновано механізм взаємодії озону з наведеними гетаренами. Досліджено кінетичні особливості озонолітичних реакцій гетаренів, знайдені константи швидкості, експериментальні стехіометричні коефіцієнти по озону.

**Ключові слова:** озон; оцтова кислота; кумарон; дибензофуран; окиснення; пероксиди; саліциловий альдегід.

**Вступ**

Кумарон (I) та дибензофуран (II) є типовими гетаренами, які займають значне місце у хімії похідних фурану [1, 2]. Зазвичай реакції електрофільного заміщення (I) та (II) перебігають так же як і у фурану, але слід відмітити деякі особливості, пов'язані зі стабілізуючим впливом бензольного ядра на