

УДК 546.214:547.7/8

П. Ю. АНДРЕЄВ, М. Ф. ТЮПАЛО, Е. В. ПОТАПЕНКО, І. П. ПОГОРЕЛОВА

ОКИСНЕННЯ 3- ТА 4-ПІКОЛІНУ ОЗОНОМ У ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля, Інститут хімічних технологій, м. Рубіжне

Досліджено реакцію ізомерних 3- та 4-піколіну з озоном у розчині оцтової кислоти. Встановлено, що озон взаємодіє з піколінами за трьома напрямками: за гетероароматичним кільцем з утворенням пероксидних продуктів деструкції, за вільною парою електронів атома нітрогену з утворенням відповідних піколін-N-оксидів та за метильною групою з утворенням нікотинової та ізонікотинової кислоти. Реакція піколінів з озоном підпорядковується бімолекулярному закону та має перший порядок з вихідних реагентів.

Вступ

Відомо, що з усіх гетаренів похідні піридину найбільш схожі з алкілбензолами як у структурному відношенні, так і за хімічними властивостями. Піколіни досить легко реагують з електрофілами за атомом нітрогену та за гетероароматичним кільцем, але у більш жорстких умовах, ніж толуен [1,2]. Достатньо добре вивчено окиснення піколінів молекулярним киснем і мінеральними окиснювачами [1,4–6], але майже не досліджено взаємодію піколінів з озоном у органічних розчинниках. З метою розширення уявлень про процеси окиснення метилопохідних піридинів має інтерес дослідження кінетичних закономірностей та механізму реакції 3- (I) та 4-піколіну (II) з озоном в оцтовій кислоті.

Експериментальна частина

Окиснення (I) та (II) виконували в скляній колонії з дрібнопористою перетинкою для диспергування газової суміші. У реактор завантажували 40 мл льодяної оцтової кислоти і розраховували кількість метилопохідних гетаренів, реактор термостатували і подавали озono-повітряну суміш зі швидкістю $9,3 \cdot 10^{-3}$ дм³/с (концентрація озону у суміші складала $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³).

Кількість вихідних гетаренів визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі "ЛХМ-80" з полум'яно-іонізаційним детектором на колонії довжиною 2 м, носій — хроматон N-AW, з нанесеною на нього нерухомою фазою ПМФС — 6 у кількості 5% від маси носія при наступних умовах: температура випарника 473 К, температура термостату 423 К, швидкість газу носія (азот) — $1,8$ л·год⁻¹, швидкість кисню 18 л·год⁻¹. Кількість 3- та 4-піколін-N-оксидів визначали масовим методом. Для виділення піколін-

N-оксидів з реакційної маси відганяли розчинник та непрореаговані (I) та (II), потім піколін-N-оксиди екстрагували толуеном, надалі надлишковий толуен відганяли, а залишок після відгонки охолоджували. 3- та 4-Піколін-N-оксиди, що випадають в осад, фільтрували та сушили під вакуумом над CaCl₂. Кількість пероксидних сполук та концентрацію озону у рідкій фазі визначали йодометричним титруванням 0,05 N розчином натрію тіосульфату. Концентрацію нікотинової та ізонікотинової кислоти визначали лужним титруванням 0,05 N розчином гідроксиду натрію після випаровування розчинника.

Результати дослідження та їх обговорення

У роботі [7] на прикладі окиснення 4-піколіну (I) озоном у водному розчині показано, що основним продуктом реакції є 4-піколін-N-оксид з виходом 75,9% на прореагований (I). Також у оксидаті ідентифіковано оцтову, мурашину кислоти та форміламід. На підставі складу продуктів та отриманих кінетичних даних у роботі [7] запропоновано наступну схему механізму реакції озонування водних розчинів гомологів піридину:

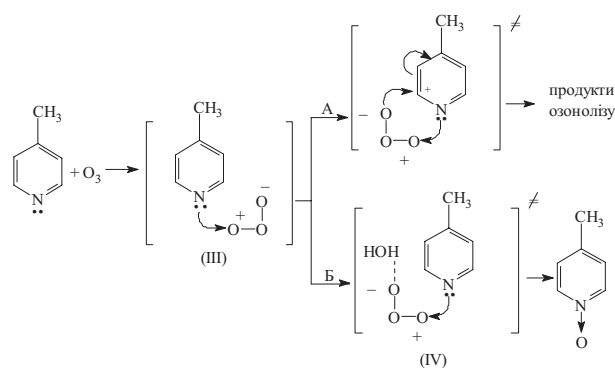


Схема 1

Відповідно до схеми 1 основним напрямом є первинна атака озону на вільну пару електронів атома нітрогену, яка перебігає з утворенням перехідного стану (III). Останній далі перетворюється за двома напрямками А і Б. Більш пріоритетним є напрям (Б), за яким селективність N-окисдування ізомерних піколінів складає 55–76% в залежності від положення метильної групи [7,8]. Досить висока селективність N-окисдування пояснюється акцепторними властивостями розчинника, який за рахунок гідрогенового зв'язку стабілізує перехідний стан (IV).

Нами досліджено реакцію (I) і (II) з озоном у розчині льодяної оцтової кислоти при температурі 293 К. Первинними продуктами деструктивного окиснення гетероароматичного кільця ідентифіковано пероксидні сполуки, а продуктами зі збереженою ароматичною структурою є відповідні піколін-N-оксиди, нікотинова та ізонікотинова кислоти (рис. 1, а та 1, б). З рис. 1 видно, що ці продукти накопичуються паралельно. Основними продуктами окиснення озonom (I) та (II) є пероксидні сполуки, вихід яких складає відповідно 69,2 та 66,7% (таблиця). Продуктом атаки озону з атома нітрогену є 3- (V) та 4-піколін-N-оксиди (VI), концентрація яких проходить максимум і далі знижується (рис. 1) з утворенням продуктів озонолізу, що добре узгоджується з літературними даними (відомо що константа швидкості окиснення N-оксидів на порядок вища за вихідні гетарени [9]). Максимальний вихід (V) та (VI) складає 22,5 та 29,1%, розраховуючи на прореагований гетарен при ступені його конверсії близько 31%. При вичерпному окисненні вихід (V) та (VI) не перевищує 7,1 та 8,8% відповідно (таблиця). У якості продуктів окиснення (I) і (II) за метильною групою ідентифіковано нікотинову (VII) та ізонікотинову кислоту (IX) (рис. 1), вихід яких складає 19,7 та 21,5% відповідно (таблиця).

Для отримання додаткової інформації про механізм досліджуваних реакцій були вивчені кінетичні особливості взаємодії метилопохідних гетаренів (I) та (II) з озоном в середовищі льодяної оцтової кислоти. Нами встановлено, що реакція 3- та 4-піколінів з озоном підпорядковується бімолекулярному закону (рис. 2) і має перший порядок за кожним з вихідних реагентів:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{\text{еф}} \cdot [ArCH_3]_0 \cdot [O_3]_0,$$

Стехіометричні характеристики взаємодії озону в реакціях з метилопохідними (I–IV) у льодяної оцтової кислоти при 290 К. $[ArH]_0=1,0 \cdot 10^{-2}$; $[O_3]_0=4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³

Метилгетарен	$\frac{n_{\text{екс}}}{\text{моль } O_3}$ $\frac{\text{моль } ArH}{\text{моль } O_3}$	Вихід продуктів реакції, %				$k_{\text{еф}}$, дм ³ /моль·с
		піколін-N-оксиди		пероксиди	карбонові кислоти	
		ступінь конверсії 31%	ступінь конверсії 100%			
(I)	1,92	22,5	7,1	69,2	19,7	0,51
(II)	1,97	29,1	8,8	66,7	21,5	0,55

де $k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості реакції озону з (I) та (II), що враховує всі види взаємодії реагентів, дм³/моль·с.

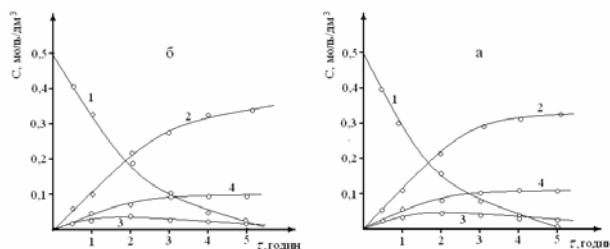


Рис. 1. Окиснення 3- (а) та 4-піколіну (б) озоном у розчині оцтової кислоти при 293 К. $W_{O_2}=9,5 \cdot 10^{-3}$ дм³/с; $[ArH]_0=0,5$; $[O_3]_0=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. 1 – 3- та 4-піколін, 2 – пероксиди, 3 – 3- та 4-піколін-N-оксид, 4 – нікотинова та ізонікотинова кислота

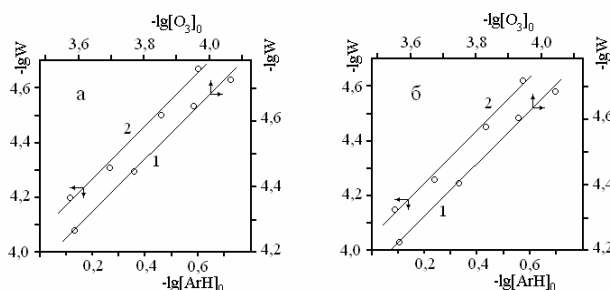


Рис. 2. Залежність початкової швидкості окиснення 3- (а) та 4-піколіну (б) від концентрації озону (1) та піколіну (2). T=293 К; $W_{O_2}=9,5 \cdot 10^{-3}$ дм³/с

Озон витрачається за неланцюговим механізмом. Припинення подачі озону до реакційної маси повністю зупиняє окиснення. Ефективна константа швидкості окиснення (I) і (II) озonom у оцтовій кислоті (з урахуванням усіх можливих перетворень) дорівнює $k_{\text{еф}}=0,51$ та $0,55$ дм³/моль·с відповідно (таблиця). Ефективну константу швидкості визначали за початковими швидкостями витрачання (I) і (II).

На підставі отриманих експериментальних даних щодо складу продуктів реакції та кінетичних залежностей показано, що при озонуванні (I) та (II) при 293 К озон атакує метилгетарени за трьома конкуруючими напрямками: за гетероароматичним кільцем (напряом А), за вільною парою електронів атома нітрогену (напряом Б) та за метильною групою (напряом В) відповідно до схеми 2.

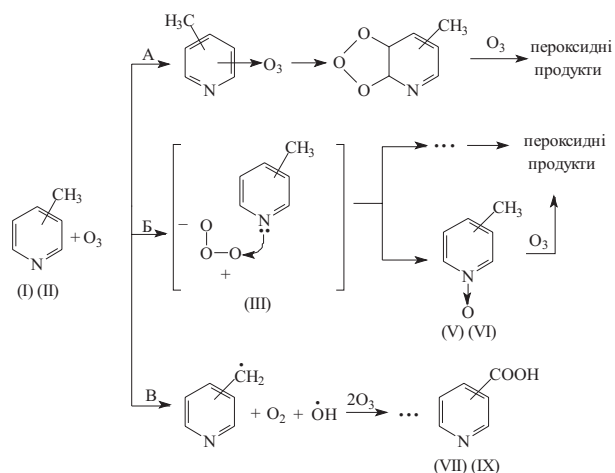


Схема 2

У відповідності зі складом продуктів (таблиця) при окисненні (I) та (II) озонем більш пріоритетним у схемі 2 є напрям (А). Вірогідність атаки озону за неподіленою парою електронів атома нітрогену (напряв Б) вища за можливість атаки метильної групи (напряв В), але, як було показано на рис. 1 (V) та (VI) є проміжними продуктами та окиснюються озонем у пероксиди. У відповідності з літературними [10] та експериментальними даними взаємодія озону з (I) та (II) за метильною групою (напряв В) відбувається з утворенням радикальних продуктів, які приєднують ще два молекули озону та переходять у (VII) та (IX).

У відповідності з експериментальними та літературними [11,12] даними атака озону за гетероароматичним кільцем (I) та (II) (напряв А у схемі 2) може бути більш детально надано схемою 3, згідно з якою реакція перебігає через утворення π - та σ -комплексу, який трансформується у озонід і далі — у мономерний гідропероксид (X), або з приєднанням ще однієї молекули озону у димерний пероксид лінійної будови (XI):

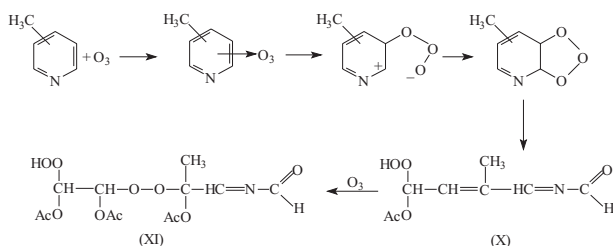


Схема 3

Вірогідніше, утворені пероксиди являють собою мономери чи димери лінійної будови. Присутність мономерних і димерних пероксидів підтверджується наступними даними. Досліджувані пероксиди реагують з йодитом калію у дві стадії: протягом першої, швидкої (протягом години), виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентній одній кінцевій гідропероксидній групі; про-

тягом другої, повільної (12 год) — ще однієї, але близько 40% від кількості вихідного піколіну. Відповідно до літературних даних [13], легше вступають в реакцію з йодитом калію гідропероксидні угруповання, значно важче відновлюються пероксидні групи, що за природою відповідні діалкілпероксидам. Експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону $n_{\text{екс}}$ складає 1,92 та 1,97 моль на моль (I) та (II) відповідно (табл.). Наведені експериментальні та літературні дані свідчать, що частина мольозоніду з розкриттям циклу переходить у мономерний гідропероксид (X), а частина приєднує ще одну молекулу озону і утворює діозонід і далі димерний пероксид лінійної будови (XI). Наближення експериментально знайденого стехіометричного коефіцієнта озону $n_{\text{екс}}$ до 2 не може бути доказом вірогідності існування пероксиду у формі димеру (XI) тому, що при окисненні (I) та (II) за схемою 2 реакція на 18% перебігає за напрямом (В) з утворенням (VII) та (IX), а, як відомо, на окиснення метильної групи до карбоксильної витрачається 3 молекули озону [10].

Висновки

1. Первинними продуктами деструктивного окиснення гетероароматичного кільця 3- та 4-піколінів є пероксидні сполуки з виходом 68,2 та 66,7%. Утворені пероксиди являють собою мономери чи димери лінійної будови. Серед продуктів зі збереженою ароматичною структурою знайдено піколін-N-оксиди, нікотинова (19,7%) та ізонікотинова кислоти (21,5%).

2. Реакція 3- та 4-піколінів з озонем у розчині оцтової кислоти підпорядковується бімолекулярному закону і має перший порядок за кожним з вихідних реагентів.

3. Озон атакує метилгетарени за трьома конкуруючими напрямками: за гетероароматичним кільцем, вільною парою електронів атома нітрогену та метильною групою. У досліджених умовах більш пріоритетним є напрям атаки за гетероароматичним кільцем. Вірогідність атаки озону за неподіленою парою електронів нітрогену вища за можливість атаки метильної групи, але піколін-N-оксиди є проміжними продуктами і далі окиснюються озонем у пероксиди.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Р. Эльдерфилд. Гетероциклические соединения: Пер. с англ. — М.: Изд-во иностр. лит. — 1953. — Т.1. — 556 с.
2. Дж. Джоуль, Г. Смит. Основы химии гетероциклических соединений. — М.: Мир. — 1975. — 398 с.
3. А. Катрицкий, Дж. Лазовская. Химия гетероциклических соединений. — М.: Изд-во иностр. лит. — 1963. — 288 с.
4. Chudoba Jan, Zeis KareI. Kinetika oxidace nizsich alifatickych aminu a pyridinovy ch derivatu dvojchromanovou metodou // «Sb. VSCHT Praha». — 1974. — № 19. —

S.159-179.

5. Уставщиков Б.Ф., Фарберов М.И., Титова Т.С. Окисление алкилпиридинов разбавленной азотной кислотой // Докл. АН СССР. — 1969. — Т.188. — № 6. — С.1311-1314.

6. Drilhat J., Torres L., Bordier E. Contribution a l'etude de l'oxydation des heterocycles par l'oxygene moleculaire. Heterocycles azotes aromatiques // C. r. Acad. sci. — 1968. — № 18. — P.1381-1384.

7. Тюпало Н.Ф., Бернашевский Н.В. Исследование реакции гомологов пиридина в водных растворах // Докл. АН СССР. — 1980. — Т.253. — № 4. — С.890-894.

8. Тюпало Н.Ф. Исследование реакции озона с гетеренами // Химия озона: Тез. докл. Всесоюзной конф. — Тбилиси. — 1981. — С.27.

9. Якоби В.А. Озонирование ароматических соединений // Реакционная способность органических соединений:

Сб. труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. — 1978. — № 103. — С.66-92.

10. Pryor W.A., Gleicher G.J., Church D.F. Reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with ozone. Linear free-energy relationships and tests of likely rate determining steps using simple molecularorbital correlations // J. Org. Chem.— 1983. — Vol.48. — № 23. — P.4198-4202.

11. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds // N-Y, L. Academic Press. — 1982. — Vol.2. — 497 p.

12. Bailey P. S., Ward J. W. Complexes of ozone with carbon p-systems // J. Amer. Chem. Soc. — 1971. — Vol.93. — P.3552-3555.

13. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. — М.: Химия. — 1969. — 495 с.

Надійшла до редакції 25.06.2012