

УДК 541.127: 542.943

КІНЕТИКА І ПРОДУКТИ ОКИСНЕННЯ 2-АМІНОТОЛУЕНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Бушуєв А. С.

KINETICS AND OXIDATION PRODUCTS OF 2-AMINOTOLUENE BY OZONE IN THE LIQUID PHASE

Bushuyev A. S.

Вивчено реакцію озону з 2-амінотолуеном в оцтовій кислоті. Показано, що реакція озонування перебігає з високою швидкістю ($2,46 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) по вільній парі електронів атома нітрогену з утворенням, в основному, полімерних азо-сполук, нітротолуену, нітросо-сполук та «слідів» толухінону. Напрямок атаки озonom змінюється і спрямовується за метильною групою та ароматичним кільцем шляхом ацилювання аміногрупи. 2-Ацетамінотолуен окиснюється з утворенням продуктів руйнування ароматичного кільця – аліфатичних пероксидів (92,9%) і продуктів окиснення за метильною групою – 2-ацетамінобензальдегідом і 2-ацетамінобензойною кислотою (5,1%). Визначені константи швидкості реакції озону з 2-амінотолуеном і продуктами його перетворення. Запропоновано механізм реакції озону з 2-ацетамінотолуеном.

Ключові слова: 2-амінотолуен, 2-ацетамінотолуен, окиснення, озон, 2-ацетамінобензойна кислота, оцтова кислота.

1. Вступ. Рідинофазне окиснення метилбензенів озonom є перспективним методом синтезу ароматичних оксигеновмісних похідних [1]. У попередніх роботах [2] показано, що озонування метилбензенів, які мають в ароматичному кільці аміногрупу, відбувається швидко і переважно за неподіленою парою електронів атома нітрогену. Втім, в роботах [3,4] відзначається, що в певних умовах окиснення метилбензенів озonom може відбуватися і за метильною групою з утворенням відповідних бензойних кислот [5].

Для уточнення механізму реакції озону з амінотолуенами в даній роботі досліджено некаталітичне озонування 2-амінотолуену (2-АТ) в оцтовій кислоті.

2. Матеріали і результати досліджень. Проведені дослідження показали, що окиснення 2-АТ озonom у середовищі оцтової кислоти при атмосферному тиску і температурі 293К перебігає з високою швидкістю ($k_{\text{эф}} = 2,46 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) і переважно по неподіленій парі електронів атому нітрогену з утворенням, в основному, смолоподібних сполук, а також нітросо-

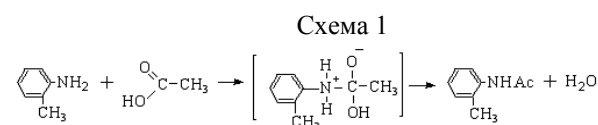
нітротолуолу і „слідів” толухінону. Продукти окиснення за метильною групою в цих умовах не утворюються. Отриманий нами склад продуктів не відрізняється від описаного в літературі і відповідає схемі перетворень, котру було запропоновано Бейлі для реакції озону з ароматичними амінами [2].

Встановлено, що після ацилювання 2-АТ з утворенням відповідного 2-ацетамінотолуену (2-ААТ) (сх. 1), $k_{\text{эф}}$ знижується на три порядки (табл. 1) і наближається до значення $k_{\text{эф}}$ для метилбензенів. Знайдена реакційна здатність 2-АТ і 2-ААТ з озonom вказує на зміну механізму окиснення.

Таким чином, напрям реакції в умовах озонування 2-ААТ стає типовим для реакції озону з алкілбензенами – за подвійними зв'язками ароматичного кільця і алкільній групі. Подальші дослідження озонолітичних реакцій проводилися з використанням продукту ацилювання 2-АТ.

Таблиця 1
Константи швидкості реакції озону з метилбензенами і їх ацильованими похідними в розчині оцтової кислоти при 288К

Сполуки	$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^4$ моль·л ⁻¹	$[\text{ArH}]_0 \cdot 10^2$, моль·л ⁻¹	$k_{\text{эф}}$, л·(моль·с) ⁻¹
Толуен	0,28±0,57	7,7±28,3	0,82±0,08 [99]
2-АТ	0,35±0,90	9,7±38,3	(2,46±0,02)·10 ³
2-ААТ	0,28±0,57	20,1±38,9	2,17±0,20



На рис.1 приведені результати досліджень реакції озону з 2-ААТ в середовищі оцтової кислоти при температурі 293К. При атмосферному тиску окиснення 2-ААТ озonom перебігає без індукційного періоду і, переважно, за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів – 92,9 % (рис.1). Вихід продуктів окиснення за метильною

групою майже у три рази нижче ніж при окисненні 4-ацетамінотолуену [6] і становить лише 5,1%.

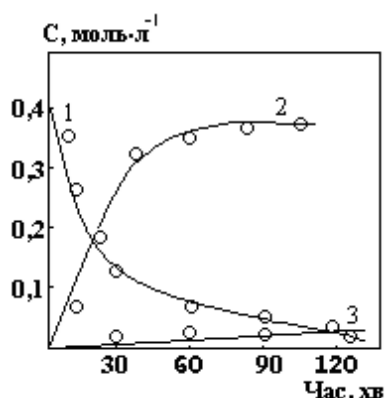


Рис. 1. Кінетика окиснення 2-ААТ озonom в оцтовій кислоті; $T=293\text{K}$; $[\text{O}_3]_0 = 4,7 \cdot 10^{-4}$; $[\text{2-AcNHArCH}_3]_0 = 0,4$ моль·л⁻¹; $V_p = 0,01$ л; швидкість газового потоку $-5,6 \cdot 10^{-4}$ л·с⁻¹.
Зміна концентрації 2-ААТ (1); пероксидів (2); 2-ААБК (3)

Низька селективність окиснення за метильною групою, мабуть, пов'язана зі стеричними ускладненнями, викликаними наявністю ацетаміногрупи в орто-положенні по відношенню до метильної, що ймовірно веде до зниження стійкості ароматичного ядра в реакції з озonom. Стехіометричний коефіцієнт реакції за озonom при 288K дорівнює 1,25 та зростає з підвищенням температури (табл.2).

Таблиця 2

Залежність стехіометричного коефіцієнту за озonom від температури у реакціях з 2-ААТ

Сполука	Температура, К	n (моль O ₃ / моль AcNHArCH ₃)
2-ААТ	288	1,25
	293	1,98
	303	2,32
	313	2,58
	333	2,94
	363	3,18

Пероксидні сполуки, що утворюються в ході озонування, досить стійкі при 293K і інертні до дії озону (рис.1). Для уточнення їх хімічної природи після закінчення окиснення під вакуумом 5 мм рт. ст. було відігнано розчинник. Виділені пероксиди являють собою маслянисту в'язку рідину світло-жовтого кольору, добре розчинну в оцтовій кислоті, але погано розчинну в дихлоретані. Встановлено, що пероксидні сполуки реагують з лугами і йодистим калієм, при цьому реакція закінчується протягом 1 години, а молекулярний йод виділяється в кількості, еквівалентній одній пероксидній групі (табл.3). Ці дані не заперечують літературним, відповідно до яких в реакцію з йодидом калію легко вступають саме гідрпероксидні угруповання (відновлення діалкілпероксидних угруповань закінчується ≈ 20 -24 годинами). ІЧ-спектри пероксидів показали відсутність в їх складі

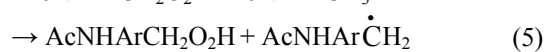
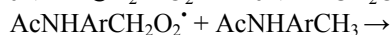
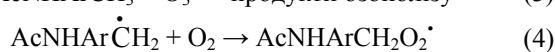
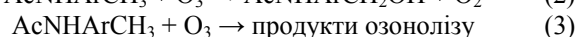
ароматичних структур. Ці факти, а також знайдені стехіометричні коефіцієнти по озону реакції при 288K ($n \approx 1$, табл.2) дозволяють передбачити, що кінцеві продукти окиснення по ароматичному кільцю представляють собою аліфатичні сполуки, які мають одну гідрпероксидну, карбонільну і -CONH-групи і утворюються відповідно до схеми Кріге [7]. У ІЧ-спектрах спостерігаються смуги поглинання в області 760, 1050 і 1300 см⁻¹, що відносяться до коливань гідрпероксидних груп; смуга в області 1620 см⁻¹ віднесена до коливань карбонільної групи, а смуга в області 3200 см⁻¹ – до коливань - CONH-групи.

Таблиця 3

Вплив тривалості витримки суміші розчинів аналізованих пероксидів 2-ААТ з йодистим калієм на результати аналізу (умови окиснення див. рис. 4)

Сполука	Час окиснення, хв.	Концентрація пероксидів, моль·л ⁻¹	
		Після години витримки аналізованого розчину	Після 24 годин витримки аналізованого розчину
2-ААТ	15	0,101	0,102
	30	0,264	0,262
	60	0,342	0,342
	80	0,371	0,374
	90	0,372	0,373

Таким чином, експериментальні дані показують, що при озонуванні 2-ААТ існує два напрями атаки озonom: за метильною групою з утворенням кисневмісних похідних 2-ААТ і ароматичному кільцю з утворенням пероксидів, причому, переважною є реакція озонолізу ароматичного кільця (3).



В умовах окиснення озонотривією сумішшю утворений 2-ацетамінобензильний радикал швидко перетворюється у 2-ацетамінопероксидний радикал, який диспропорціонує за реакцією (6). Реакцією пероксидного радикалу з субстратом (5) можна знехтувати, оскільки для толуенів вона на два порядки нижча за реакцію диспропорціонування (6) [8].

При температурах до 20°C реакція озону з 2-ААТ при коливанні „каталітичної качки” зі швидкістю 8 с⁻¹ перебігає у кінетичній області, а

швидкість реакції має перший порядок за реагентами (рис.2(a)).

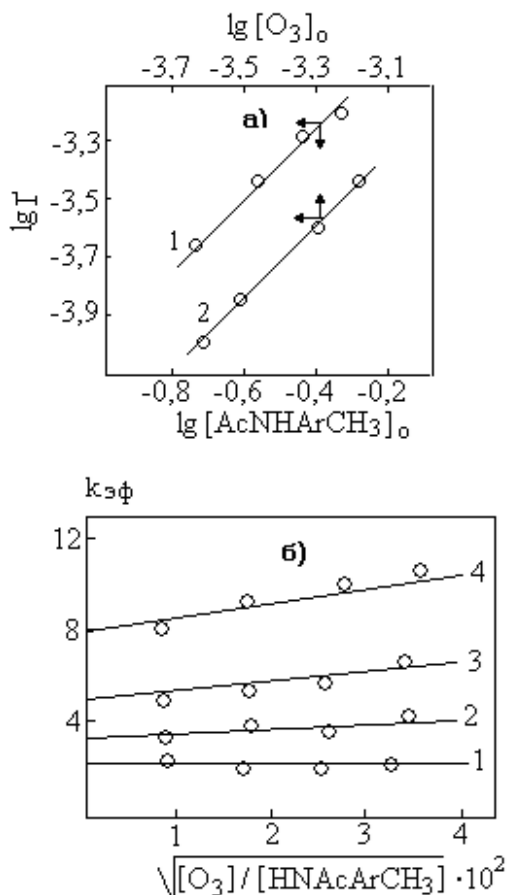


Рис. 2. Кінетика окиснення 2-АТ озону у рідкій фазі: а) залежність швидкості окиснення 2-ААТ від концентрації субстрату (1) і озону (2) при 288К.

б) залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і 2-ААТ при температурах 288К (1), 293К (2), 303К (3), 313К (4)

При більш високих температурах перший порядок по реагентах порушується і ефективна константа швидкості реакції k_{ef} виявляє залежність від початкових концентрацій озону і 2-ААТ (рис.2(б)):

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

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

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

$$\Gamma_{O_3} = k' [O_3]_0 [AcNHArCH_3]_0 + k'' [O_3]_0^{1,5} \cdot [AcNHArCH_3]_0^{0,5}, \quad (8)$$

Залежність (8) свідчить про можливість одночасного існування неланцюгового ($\Gamma' = k' \cdot [O_3]_0 \cdot [AcNHArCH_3]_0$) і ланцюгового витрачання озону ($\Gamma'' = k'' \cdot [O_3]_0^{1,5} \cdot [AcNHArCH_3]_0^{0,5}$ [9]). Неланцюгове витрачання озону, мабуть, пов'язане з його участю у первинній реакції з 2-ААТ (1-3).

Аналіз можливих шляхів ланцюгової витрати озону дозволяє припустити, що воно пов'язане з участю озону у реакції з продуктами термічного руйнування пероксидів, наприклад, з аліфатичними альдегідами [10] (10-16). Про це свідчить той факт, що температура, при якій стає помітним термічний розклад пероксидів (рис.3) (9), співпадає з температурою початку витрачання озону за ланцюговим механізмом.

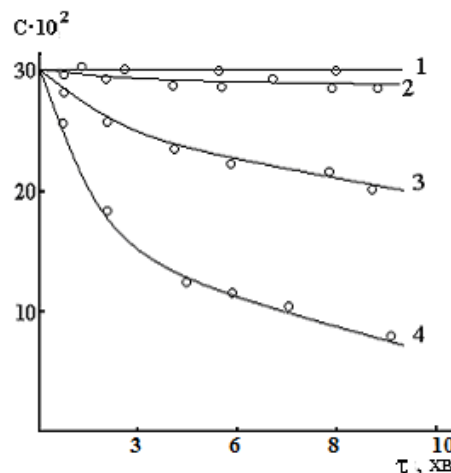
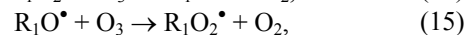
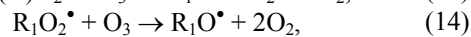
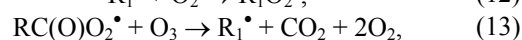
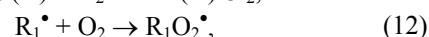
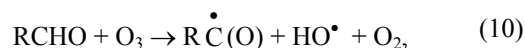


Рис. 3. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів 2-ААТ при 288 (1), 293 (2), 303 (3), 313К (4); С – концентрація пероксидів, моль·л⁻¹

Вважаючи, що ініціація ланцюгового процесу витрачання озону здійснюється по реакції з аліфатичним альдегідом зі швидкістю $\Gamma_i \sim [RCHO][O_3]$, отримуємо $\Gamma_{O_3}'' = k'' [RCHO]^{0,5} \cdot [O_3]^{1,5}$ або $\Gamma_{O_3}'' \sim [O_3]_0 \cdot \sqrt{W_i}$. Такий вид залежності швидкості ланцюгової реакції від Γ_i і $[O_3]_0$ вказує на можливу участь озону у лімітуючій стадії продовження ланцюгу (14 і 15) і квадратичному обриві ланцюгу (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:

$$\Gamma_{O_3}'' = \frac{k_{14}}{(2k_{16})^{0,5}} k_{10}^{0,5} [O_3]_0^{1,5} [RCHO]_0^{0,5} \quad (17)$$

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

$$k// = \frac{k_{14}}{(2k_{16})^{0,5}} \cdot k_{10} \quad (18)$$

Для оцінки величини константи швидкості продовження ланцюгу k_{14} можна прийняти величину $k_{16} = 10^8$ і $k_{10} \approx 4,3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [11], тоді для 2-ААТ (при 30°C $k_{10} = 36,67$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (рис. 2)) величина $k_{14} \approx 2,5 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

3. Експериментальна частина

В експериментах використовували крижану оцтову кислоту марки „Х.Ч.», яка перед використанням очищала перегонкою під вакуумом у присутності перманганату калію. Використовували 2-АТ та 2-ацетамінобензальдегід (2-ААБА) були фірми «Сігма» і мали марку «Х.Ч.». 2-ААТ та 2-ацетамінобензойну кислоту (2-ААБК) отримували ацилюванням відповідно 2-АТ і 2-амінобензойної кислоти (2-АБК) за наступною методикою: в круглодонну колбу на 50 мл завантажували 0,4 моль·л⁻¹ 2-АТ (2-АБК) і 30 мл 80% оцтової кислоти. При поступовому нагріванні розчину до 403-413К відганялася вода, після чого одержаний 2-ААТ (2-ААБК) виливали на 30 мл охолодженої до 278К води, фільтрували і висушували.

Окиснення 2-АТ і 2-ААТ озоновмісними газами проводили на лабораторній установці, принципова схема якої представлена на рис.4.

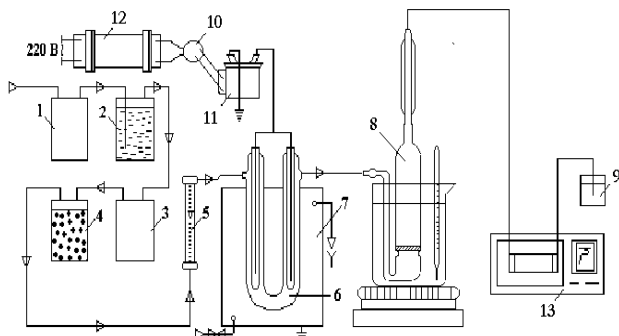


Рис. 4. Принципова схема лабораторної установки.

- 1-4 – система осушки; 5 – ротаметр; 6 - озонатор;
7 – водяна баня; 8 – реактор; 9 – стакан з йодидом калію;
10 – лабораторний авто-трансформатор;
11 – трансформатор підвищення; 12 – стабілізатор напруги; 13 – озонometr

Повітря під тиском 0,4–0,5 МПа поступало в ресивер через бойпасну панель дистанційного керування БПДУ – А, ротаметр типу РС-3А (5) і прямувало на систему осушки. Система осушки газів складалася з послідовно з'єднаних склянок Тищенко (1–4), причому склянка (2) заповнювалась моногідратом, а склянка (3) — силікагелем марки КСМ. Осушений кисневмісний газ надходив в озонатор (6), що являв собою систему послідовно з'єднаних скляних елементів (U-образні трубки), в

які вмонтовано електроди у вигляді мідних стержнів, наповнених 5%-вим розчином мідного купоросу. На електроди подавали напругу від трансформатора підвищення типу НОМ-10 (11). Живлення електричної схеми озонатора здійснювали через стабілізатор напруги (12) типу С-0,9. Живлення високовольтного трансформатора регулювали лабораторним автотрансформатором (10). Озонатор був поміщений в скляну судину (7), через яку для охолодження циркулювала вода. Концентрація озону в газовій фазі регулювалася витратою газу і напругою, що подавалася на електроди озонатора при фіксованих параметрах витрати газу і напруги. Концентрація озону в газовій фазі залишалася постійною впродовж досліду. Отриманий озонopовітряний газ направляли у реактор.

Для досліджень кінетичних закономірностей використовували термостатований реактор типу „каталітична качка” об'ємом 0,2л (рис.5).

Концентрацію 2-ААТ і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії. Визначення констант швидкості реакції озону з 2-АТ і 2-ААТ проводили з використанням параболічної формули Сімпсона [12] по методиці, описаній у роботі [13].

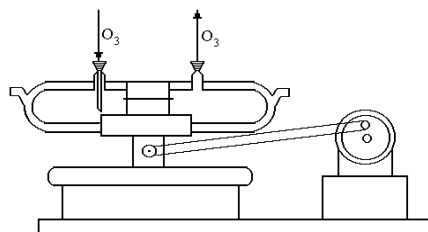


Рис. 5. Реактор типу «каталітична качка»

На (рис. 6) наведено озонoграми окиснення 2-ААТ, за якими розраховували константи швидкості і стехіометричні коефіцієнти за озном.

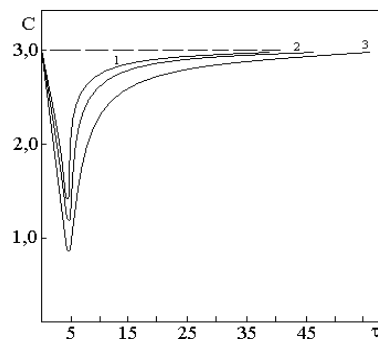


Рис. 6. Озонoграми окиснення 2-ААТ озном в оцтовій кислоті при 303К (1), 293К (2), 313К (3)
С – концентрація озону, моль·л⁻¹ × 10⁵; τ – час, хв

Відносна помилка визначення констант швидкості реакції за описаним методом складає ± 8-10 %.

Стехиометричний коефіцієнт за озonom знаходили за формулою: $n = \Delta O_3 / \Delta AgH$, де ΔAgH – витрати реагенту, що відповідають кількості поглиненого озону (ΔO_3) у молях.

5. Висновок. Таким чином показано, що реакція озону з 2-АТ в оцтовій кислоті перебігає з високою швидкістю і переважно по вільній парі електронів гетероатома, продукти окиснення метильної групи субстрату в цих умовах не утворюються. Напрямок атаки озonom змінюється і спрямовується за метильною групою і ароматичним кільцем шляхом ацилювання аміногрупи. 2-ААТ окиснюється з утворенням продуктів деструктивного окиснення ароматичного кільця – аліфатичних пероксидів (92,9%) і продуктів окиснення метильної групи 2-ААБК (5,1%) та 2-ААБА в якості слідів. Озон в умовах реакції витрачається за двома напрямками: при температурах до 293°К переважним є неланцюговий механізм витрачання озону, а при більш високих температурах поряд з неланцюговим стає помітним ланцюгове витрачання озону. Аналіз можливих шляхів ланцюгової витрати озону дозволяє припустити, що вона пов'язана з його участю в реакції з продуктами термічного розкладання пероксидів, отриманих при озонолізі 2-ААТ.

Література

- Галстян Г. А. Озон и его реакции с органическими соединениями в жидкой фазе / Галстян Г. А., Тюпало Н. Ф., Разумовский С. Д. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2004. – 272 с.
- Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P. S. Bailey // N-Y.: Academic Press. – 1982. – Vol. 2. – P. 497.
- Плужник И. М. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с толуолом в уксусной кислоте / И. М. Плужник, Г. А. Галстян // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39, № 2. – С. 120-123.
- Галстян Г. А. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с метилбензолами в уксусной кислоте / Г. А. Галстян, Т. М. Галстян, Л. И. Микуленко // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 2. – С. 255-260.
- Галстян Г. А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озonom / Галстян Г. А., Тюпало Н. Ф., Галстян А. Г. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.
- Кінетика окиснення 4-амінотолуолу озonom у рідкій фазі / А. Г. Галстян, А. С. Бушуев, Р. М. Соломаний, Г. А. Галстян // Український хімічний журнал. – 2008. – Т. 74, № 7. – С. 57-61.
- Criegee R. Nenes aus der Chemie der Oxonide / R. Criegee // Chimia. – 1968. – Vol. 22, № 10. – S. 392.
- Захаров И. В. Механизм и параметры окисления алкилароматических углеводородов в присутствии ионов кобальта и брома / Захаров И. В., Гателій Ю.В. // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 4. – С. 615-621.
- Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
- Цепное разложение озона в системе $CH_3CHO-O_3-O_2$ / В. Д. Комиссаров, И. Н. Комиссарова, Г. К. Фаррахова, Е. Т. Денисов // Изв. АН СССР. Сер. Химия – 1979. – № 6. – С. 1205-1212.
- Комиссаров В. Д. Кинетика окисления циклогексана озонированным циклогексаном / В. Д. Комиссаров, Л. Г. Галимова, Е. Т. Денисов // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, № 4. – С. 1063-1065.
- Барышников С. В. Вычислительная математика в химии и химической технологии / Барышников С. В., Медведев Р. Б., Фиалков Ю. Я. – Киев: Вища школа, 1986. – 216 с.
- Седых А. А. Окисление п-крезола озonom в уксусном ангидриде / А. А. Седых, А. Г. Галстян // Журнал прикладной химии – 2006. – Т. 79, № 1. – С. 125-128.

References

- Galstyan G. A. Ozon i ego reaktzii s organicheskimii soedineniyami v zhidkoy faze / Galstyan G. A., Tyupalo N. F., Razumovskiy S. D. – Lugansk: VNU im. V. Dalya, 2004. – 272 s.
- Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P. S. Bailey // N-Y.: Academic Press. – 1982. – Vol. 2. – R. 497.
- Pluzhnik I. M. Kinetika i mehanizm kataliticheskoy reaktzii ozona s toluolom v uksusnoy kislyote / I. M. Pluzhnik, G. A. Galstyan // Neftehimiya. – 1999. – Т. 39, № 2. – S. 120-123.
- Galstyan G. A. Kinetika i mehanizm kataliticheskoy reaktzii ozona s metilbenzolami v uksusnoy kislyote / G. A. Galstyan, T. M. Galstyan, L. I. Mikulenko // Kinetika i kataliz. – 1994. – Т. 35, № 2. – S. 255-260.
- Galstyan G. A. Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticheskikh soedineniy ozonom / Galstyan G. A., Tyupalo N. F., Galstyan A. G. – Lugansk: VNU im. V. Dalya, 2009. – 415 s.
- Kinetika okisnennya 4-amInotoluolu ozonom u rldkly fazl / A. G. Galstyan, A. S. BushuEv, R. M. Solomyaniy, G. A. Galstyan // Ukrainskiy himicheskyy zhurnal. – 2008. – Т. 74, № 7. – S. 57-61.
- Criegee R. Nenes aus der Chemie der Oxonide / R. Criegee // Chimia. – 1968. – Vol. 22, № 10. – S. 392.
- Zaharov I. V. Mehanizm i parametry okisleniya alkilaromaticheskikh uglevodorodov v prisutstvii ionov kobalta i broma / Zaharov I. V., Gateliy Yu.V. // Neftehimiya. – 1978. – Т. 18, № 4. – S. 615-621.
- Emanuel N. M. Tsepnyie reaktzii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze / Emanuel N. M., Denisov E. T., Mayzus Z. K. – M.: Nauka, 1965. – 375 s.
- 10.Tsepnoe razlozhenie ozona v sisteme $CH_3CHO-O_3-O_2$ / V. D. Komissarov, I. N. Komissarova, G. K. Farrahova, E. T. Denisov // Izv. AN SSSR. Ser. him. – 1979. – № 6. – S. 1205 – 1212.
- Komissarov V. D. Kinetika okisleniya tsiklogeksanona ozonirovannyim tsiklogeksanom / V. D. Komissarov, L. G. Galimova, E. T. Denisov // Kinetika i kataliz. – 1974. – Т. 15, № 4. – S. 1063 – 1065.
- Baryshnikov S. V. Vyichislitel'naya matematika v himii i himicheskoy tehnologi / Baryshnikov S. V., Medvedev R. B., Fialkov Yu. Ya. – Kiev: Vischa shkola, 1986. – 216 s.
- Sedyih A. A. Okislenie p-krezola ozonom v uksusnom ангидриде / A. A. Sedyih, A. G. Galstyan // Zhurnal prikl. him. – 2006. – Т. 79, № 1. – S. 125-128.

Бушуєв А. С. Кинетика и продукты окисления 2-аминотолуола озоном в жидкой фазе

Изучена реакция озона с 2-аминотолуолом в уксусной кислоте. Показано, что реакция озонирования протекает с высокой скоростью ($2,46 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) по свободной паре электронов атома азота с образованием, в основном, полимерных азосоединений, "следов" 2-нитротолуола, нитрозо соединений и толухинона. Направление атаки озоном изменяется и устанавливается по метильной группе и ароматическому кольцу путем ацилирования аминогруппы. 2-Ацетаминотолуол окисляется с образованием продуктов разрушения ароматического кольца - алифатических пероксидов (92,9%) и продуктов окисления по метильной группе - 2-ацетаминобензальдегида и 2-ацетаминобензойной кислоты (5,1%). Определены константы скорости реакции озона с 2-аминотолуолом и продуктами его превращения. Предложен механизм реакции озона с 2-ацетаминотолуолом.

Ключевые слова: 2-аминотолуол, 2-ацетаминотолуол, окисление, озон, 2-ацетаминобензойная кислота, уксусная кислота.

Bushuyev A. S. Kinetics and oxidation products of 2-aminotoluene by ozone in the liquid phase

The reaction of ozone with 2-aminotoluene in the acetic acid is investigated. It is shown, that reaction of ozonization proceeds with high speed ($2,46 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$), on free pair electrons of the nitrogen atom with the formation, mainly, of polymers of azo compounds, and trace amounts of 2-nitrotoluene also nitroso-, and toluquinone. The direction of attack changes and is straightened by ozone on methyl group and an aromatic ring by acylation of amino group. 2-Acetaminotoluene is oxidized with formation of products of destruction of an aromatic ring — aliphatic peroxide (92.9 %) and products of oxidation on methyl group — 2-acetaminobenzaldehyde and 2-acetaminobenzoic acids (5.1 %). Constants of speed of reaction of ozone with 2-aminotoluene and products of his transformation are determined. The mechanism of reaction of ozone with 2-acetamino-toluene is offered.

Key words: 2-aminotoluene, 2-acetaminotoluene, oxidation, ozone, 2-acetaminobenzoic acid, acetic acid.

Бушуєв Андрій Сергійович – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне). bushuevas@mail.ru

Рецензент: Кондратов С. О. – д.х.н., професор

Статья подана 07.10.2014