

УДК 541.127: 542.943

КІНЕТИКА РІДИННОФАЗНОЇ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З 4-АМІНОТОЛУЕНОМ**Керемет М. А., Галстян А. Г., Лагутенко М. О.****THE REACTION KINETICS OF OZONE WITH 4-AMINOTOLUENE IN THE LIQUID PHASE****Keremet M. A., Galstyan A. G., Lagutenko M. O.**

Досліджено рідиннофазне окиснення 4-амінотолуену озonom в оцтовому ангідриді в присутності мінеральних кислот. Показано, що за наявності сульфатної кислоти 4-амінотолуен швидко ацилюється вже в процесі приготування розчину для окиснення і реагує з озonom як 4-ацетиламінотолуен переважно за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів (70.0%). Серед продуктів окиснення за метильною групою ідентифіковано 4-ацетиламінобензилацетат (3.5%) та 4-ацетиламіно-бензилідендіацетат (25.5%). В умовах вичерпного окиснення субстрату в системі накопичується 4-ацетиламінобензойна кислота. Запропоновано механізм витрати озону, який відповідає експериментальним даним. Визначено ефективні константи швидкості реакції озону з 4-ацетиламінотолуеном при різних температурах.

Ключові слова: окиснення, озон, 4-амінотолуен, 4-ацетиламінотолуен, сульфатна кислота, пероксид, 4-ацетиламінобензилідендіацетат, 4-ацетиламінобензилацетат.

Постанова проблеми. Авторами робіт [1,2] було показано, що окиснення 4-амінотолуену озonom в оцтовій кислоті перебігає, в основному, з утворенням смолоподібних сполук, і здобути в цих умовах продукти окиснення за метильною групою неможливо. Попереднє N-ацилювання субстрату дозволяє захистити аміногрупу від дії озону і спрямувати процес окиснення в присутності певних каталізаторів переважно за метильною групою з утворення відповідної бензойної кислоти. Виділити в цих умовах в якості кінцевих продуктів окиснення відповідні бензиловий спирт і бензальдегід неможливо через їх високу реакційну здатність. Ми вважаємо, що це може статися в присутності у системі стоп-реагенту, наприклад, оцтового ангідриду, який є сильним ацилюючим агентом [3], спроможним перетворювати інтермедіати, в момент їх появи в системі, у стійкі до дії озону сполуки.

Мета. В даній роботі проведено дослідження кінетики та продуктів окиснення 4-амінотолуену озonom в оцтовому ангідриді з метою зупинки окиснення на стадії утворення ароматичного спирту або альдегіду.

Матеріали та результати дослідження.

Кінетику окиснення 4-амінотолуену в оцтовому ангідриді досліджували за методикою, описаною у [2]. Концентрацію 4-ацетиламінотолуену і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3м і діаметром 4мм, заповненою носієм „Інертон AW-DMCS”, обробленим 10% розчином NaOH та нанесеною нерухомою фазою “Апіезон L” у кількості 10% від маси носія за наступних умов: температура термостату – за програмою 100-240 °C за 15 хв; швидкість газу носія (азот) – 1.8; водню – 1.8; повітря – 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували нітробензен. 4-Ацетиламінобензойну кислоту аналізували методом потенціометричного титрування лугом. Продукти пероксидного характеру визначали йодометричним методом. Константи швидкості реакції озону з ароматичними сполуками розраховували за методикою, приведеною в [4].

4-Амінотолуен в оцтовому ангідриді швидко ацилюється вже в процесі приготування розчину для окиснення і тому реагує з озonom як 4-ацетиламінотолуен (рис.1) [3].

При температурі 20°C молекулярний кисень окиснює 4-ацетиламінотолуен в оцтовому ангідриді надзвичайно повільно: після 6 год. реакції концентрація субстрату зменшується лише на 5%, продукти окиснення в системі з'являються у слідових кількостях. Проте в умовах дослідів 4-ацетиламінотолуен швидко окиснюється озonoповітряною сумішшю: при 20°C переважно утворюються стійкі до дії озону пероксидні сполуки (70.0%) і, в значно менших кількостях, продукти окиснення за метильною групою, склад яких змінюється в залежності від наявності сульфатної кислоти – каталізатора ацилювання [3]. У відсутності мінеральної кислоти переважно утворюються 4-ацетиламінобензилацетат (3.5%), 4-ацетиламінобензилідендіацетат (10.5%) та 4-ацетиламінобензойну кислоту (14.3%), причому

продукти утворюються послідовно (табл.). В присутності каталітичних добавок сульфатної кислоти у системі накопичується 4-ацетиламінобензилацетат (3.5%) та 4-ацетиламінобензилідендіацетат (25.5%) (табл. 1). Відповідна бензойна кислота з'являється у системі після вичерпного окиснення субстрату.

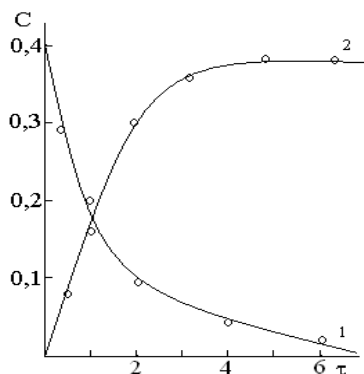
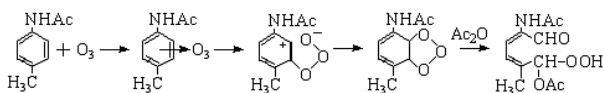


Рис. 1. Кінетика ацилювання 4-амінотолуену оцтовим ангідридом при 20 °С: 1- втрата 4-амінотолуену, 2- накопичення 4-ацетиламінотолуену; С – концентрація 4-ацетиламінотолуену і продуктів його перетворення, моль/л; τ – час процесу, хв

Утворені в системі пероксиди мають досить високу стійкість до дії озону, що сприяє їх накопиченню з високим виходом (табл. 1). Вони добре розчиняються в оцтовій кислоті і оцтовому ангідриді, з високою швидкістю реагують з йодидом калію, при цьому на протязі 1 години і 24 годин утворюється одна і та ж кількість молекулярного йоду, яка відповідає одній гідропероксидній групі. Цей факт, а також стехіометричний коефіцієнт за озonom (при 20 °С $n = \Delta O_3 / \Delta ArCH_3 \approx 1$) дозволяють припустити, що кінцевий продукт окиснення 4-ацетиламінотолуену за ароматичним кільцем містить одну гідропероксидну групу.

Відповідно до [5-7], при таких витратах озону їх утворення може перебігати за схемою:

Схема



Таким чином, отримані експериментальні дані свідчать про окиснення 4-ацетиламінотолуену озonom в оцтовому ангідриді за двома напрямками:



При цьому переважною є реакція (2).

Реакція озону з 4-ацетиламінотолуеном в оцтовому ангідриді при температурах до 30 °С має перший порядок по вихідних компонентах, а значення константи швидкості реакції не залежить від концентрації реагентів (рис. 2):

$$r_{\text{эф}} = k_{\text{эф}} [ArCH_3]_0 [O_3]_0 \quad (3)$$

Стехіометричний коефіцієнт за озonom не залежить від концентрації реагуючих речовин і близький до 1. Стехіометричний коефіцієнт визначався за співвідношенням $n = \Delta O_3 / \Delta ArCH_3$, де ΔO_3 і $\Delta ArCH_3$ - витрати озону та 4-ацетиламінотолуену за 60 хв. у молях.

Витрати субстрату визначали методом газорідинної хроматографії (див. вище), витрати озону – за формулою:

$$\Delta O_3 = \omega \left([O_3]_0 \tau - \int_0^{\tau} [O_3]_k dt \right), \text{ моль.} \quad (4)$$

Інтеграл розраховували за озонограмою графічним методом з використанням параболічної формули Сімпсона для оцінки площини криволінійних фігур [9].

При температурах вище 30 °С ефективна константа швидкості витрати озону в умовах дослідів лінійно залежить від концентрації реагентів. Відповідно до даних рис.2

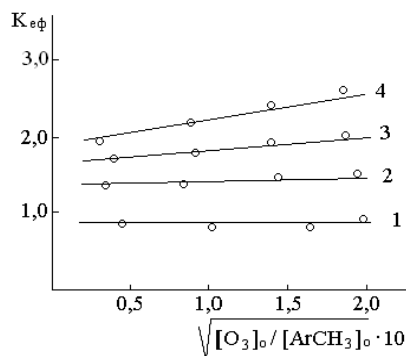


Рис. 2. Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і 4-ацетиламінотолуену при температурах 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 °С (4)

Таблиця 1

Вплив сульфатної кислоти на склад продуктів окиснення 4-ацетиламінотолуену при 20 °С.

$[ArCH_3]_0 = 0.4$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчину 0,03 л

[H ₂ SO ₄], моль/л	Продукти окиснення 4-ацетиламінотолуену, %				
	Пероксиди	4-ацетил-амінобензил-ацетат	4-ацетил-амінобензилідендіацетат	4-ацетиламінобензойна кислота	Неідентифіковані продукти
-	70,0	3,5	10,5	14,3	1,7
0,8	70,0	7,5	20,5	-	2,0

$$k_{\text{эф}} = k' + k''([\text{O}_3]_0 / [\text{ArCH}_3]_0)^{0,5}, \quad (5)$$

а

$$r_{\text{эф}} = k' [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0 + k'' [\text{ArCH}_3]_0^{1,5} [\text{O}_3]_0^{0,5}, \quad (6)$$

де k' і k'' - експериментальні параметри, залежні від температури.

Складові виразу (5) для швидкості витрати озону свідчать про те, що в умовах дослідів озон витрачається одночасно за неланцюговим іонно-радикальним (реакції 1 і 2) і ланцюговим радикальним механізмом [8]. Вираз (6) є типовим для швидкості витрати реагенту, у даному випадку - озону, який приймає участь у лімітуючій стадії продовження ланцюгу і стадії його квадратичного обриву [8] ($r_{\text{оз}} = k'' [\text{O}_3]_0 r_i^{0,5}$, де $r_i \sim [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0$ - швидкість ініціювання процесу).

Характерно, що в умовах ланцюгового механізму витрачання озону, 4-ацетиламінотолуен окиснюється неланцюговим шляхом. Проте свідчить декілька фактів: експериментальний вираз для швидкості окиснення 4-ацетиламінотолуену ($r = k_{\text{эф}} [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0$); константа швидкості окиснення 4-ацетиламінотолуену у вивченому температурному інтервалі (20-50 °С) не залежить від концентрації реагентів (при 40° С і $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.1-0.5$; $[\text{O}_3]_0 = (0.07-5.70) \cdot 10^{-5}$ моль/л; $k_{\text{ArCH}_3} = 1.58$ л/моль·с; при 50° С $k_{\text{ArCH}_3} = 1.88$ л/моль·с).

Неланцюгове окиснення 4-ацетиламінотолуену вказує на те, що озон витрачається за ланцюговим механізмом в реакції не з субстратом, а з іншими сполуками, вірогідніше за все - з продуктами термічного розкладу пероксидів. У зв'язку з цим, звертає на себе увагу той факт, що температура, з якої починається ланцюгове витрачання озону, співпадає з початком термічної деструкції пероксидів (рис. 3).

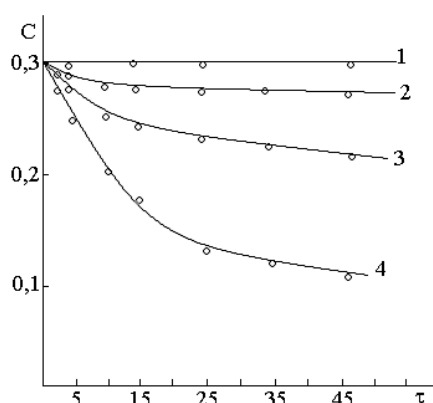


Рис. 3. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів 4-ацетиламінотолуену при 20 (1); 30 (2); 40 (3); 50 °С (4)

Це може свідчити про те, що ланцюгове витрачання озону є результатом його реакції з низькомолекулярними сполуками - продуктами термічного розкладу пероксидів, наприклад аліфатичними альдегідами, які, як правило, окиснюються за ланцюговим механізмом [8].

Висновки. Таким чином, показано, що у розчині оцтового ангідриду 4-амінотолуен реагує з озоном у вигляді 4-ацетиламінотолуену. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання оцтовим ангідридом, яке в умовах досліду завершується в процесі приготування розчину для окиснення. В присутності сульфатної кислоти реакція з озоном переважно перебігає за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів. Окиснення за метильною групою призупиняється на стадії утворення 4-ацетиламінобензилового спирту і 4-ацетиламінобензальдегіду. Окиснення 4-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді перебігає за іонно-радикальним механізмом, відповідно до якого субстрат окиснюється за неланцюговим механізмом, а озон витрачається за двома механізмами: при температурі до 30 °С переважним є неланцюгове витрачання його в реакції з субстратом, а при підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону в реакції з продуктами термічної деструкції пероксидів.

Література

1. Галстян А. Г. Окисление 4-аминотолуола озоном в растворе уксусной кислоты / А. Г. Галстян, А. С. Бушуев, Р. Н. Соломянный // Журн. прикл. хим. -2008. - Т. 81. - Вып. 7. - С. 1120-1123.
2. Кінетика окиснення 4-амінотолуолу озоном у рідкій фазі / А. Г. Галстян, А. С. Бушуев, Р. М. Соломянний, Г.А. Галстян // Укр. хим. журн. - 2008. - Т. 74, № 7. - С. 57-61.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии / К. Ингольд. - М.: Мир, 1973. - 1055 с.
4. Седых А. А. Окисление п-крезола озоном в уксусном ангидриде / А. А. Седых, А. Г. Галстян // Журн. прикл. хим. - 2006. - Т. 79, № 1. - С. 125-128.
5. Разумовський С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками / С. Д. Разумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало. - Луганськ: СУДУ, 2000. - 318 с.
6. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P. S. Bailey. - N-Y. L.: Academic Press. - 1982. - Vol. 2. - 497 p.
7. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления / под ред. Эмануэля Н. М. - М.: Химия, 1969. - 495 с.
8. Цепное разложение озона в системе $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$ / В. Д. Комиссаров, И.Н. Комиссарова, Г.К.Фаррахова, Е.Т. Денисов // Изв. АН СССР. Сер.хим. - 1979. - № 6. - С. 1205-1212.
9. Барышников С. В. Вычислительная математика в химии и химической технологи / С. В. Барышников, Р. Б. Медведев, Ю. Я. Фиалков. - К.: Вища школа, 1986. - 456 с.

References

1. Galstjan A. G. Okislenie 4-aminotoluola ozonom v rastvore uksusnoj kisloty / A. G. Galstjan, A. S. Bushuev, R. N. Solomjannyj // Zhurn. prikl. him. -2008. - Т. 81. - Вып. 7. - С. 1120-1123.
2. Kinetika okisnennja 4-aminotoluolu ozonom u ridkij fazi / A. G. Galstjan, A. S. Bushuev, R. M. Solomjanij, G.A. Galstjan // Ukr. him. zhurn. - 2008. - Т. 74, № 7. - С. 57-61.

3. Ingol'd K. Teoreticheskie osnovy organicheskoy himii / K. Ingol'd. – M.: Mir, 1973. – 1055 s.
4. Sedyh A. A. Okislenie p-krezola ozonom v uksusnom ангидриде / A. A. Sedyh, A. G. Galstjan // Zhurn. prikl. him. – 2006. – T. 79, № 1. – S. 125-128.
5. Razumovs'kij S. D. Ozon ta jogo reakcii z alifaticnimi spolukami / S. D. Razumovs'kij, G. A. Galstjan, M. F. Tjupalo. – Lugans'k: SUDU, 2000. – 318 s.
6. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P. S. Bailey. – N-Y. L.: Academic Press. – 1982. – Vol. 2. – 497 s.
7. Uspehi himii organicheskikh perekisnyh soedinenij i autookislenija / pod red. Jemanujelja N. M. – M.: Himija, 1969. – 495 s.
8. Сепное разложение озона в системе CH₃CHO-O₃-O₂ / V. D. Komissarov, I.N. Komissarova, G.K.Farahova, E.T. Denisov // Izv. AN SSSR. Ser.him. – 1979. – № 6. – S. 1205-1212.
9. Baryshnikov S. V. Vychislitel'naja matematika v himii i himicheskoy tehnologii / S. V. Baryshnikov, R. B. Medvedev, Ju. Ja. Fialkov. – K.: Vishha shkola, 1986. – 456 s.

**Керемет М. А., Галстян А. Г., Лагутенко М. А.
Кинетика жидкофазной реакции озона с 4-аминотолуолом.**

Исследовано жидкофазное окисление 4-аминотолуола озоном в уксусном ангидриде в присутствии минеральных кислот. Показано, что при наличии серной кислоты 4-аминотолуол быстро ацилируется уже в процессе приготовления раствора для окисления и реагирует с озоном в виде 4-ацетиламинотолуола преимущественно по ароматическому кольцу с образованием алифатических пероксидов (70.0 %). Среди продуктов окисления по метильной группе идентифицированы 4-ацетиламинобензилацетат (3.5 %) и 4-ацетиламинобензилдиендиацетат (25.5 %). В условиях исчерпывающего окисления субстрата в системе накапливается 4-ацетиламинобензойная кислота. Предложен механизм расходования озона, который соответствует экспериментальным данным. Определены эффективные константы скорости реакции озона с 4-ацетиламинотолуолом при различных температурах.

Ключевые слова: окисление, озон, 4-аминотолуол, 4-ацетиламинотолуол, серная кислота, пероксид, 4-ацетиламинобензилдиендиацетат, 4-ацетиламинобензил-ацетат.

**Keremet M. A., Galstyan A. G., Lagutenko M. O.
The reaction kinetics of ozone with 4-aminotoluene in the liquid phase.**

Studied the liquid-phase oxidation of 4-aminotoluene ozone in acetic anhydride in the presence of mineral acids. It is shown that in the presence of sulfuric acid, 4-aminotoluene acylated quickly already during preparation of the solution to oxidation and ozone is reacted with a 4-acetylaminotoluene primarily on the aromatic ring with aliphatic peroxide formation (70.0 %). Among the products of oxidation at the methyl group identified 4-acetylaminobenzilacetat (3.5 %) and 4-acetylaminobenzilidendiacetat (25.5 %). In the exhaustive oxidation conditions in the system accumulates the substrate 4-acetylaminobenzoic acid. The mechanism of ozone spending, which corresponds to the experimental data. The effective rate constants for the reaction of ozone with 4-acetylaminotoluene at different temperatures.

Key words: oxidation, ozone, 4-aminotoluene, 4-acetylaminotoluene, sulfuric acid, peroxide, 4-acetylaminobenzilidendiacetat, 4-acetylaminobenzilacetat.

Галстян Андрій Генрійович – д.х.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, gaalst@mail.ru.

Керемет Михайло Анатолійович – спешукач кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Лагутенко Марія Олександрівна – магістрант кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

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

Стаття подана 08.10.2014