

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 546.214:547.7

РЕАКЦІЇ МОНОБЕНЗПОХІДНИХ ПІРИДИНУ З ОЗОНОМ
У РОЗЧИНІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Андреев П. Ю., Потапенко Е. В., Ісаєнко І. П.

THE REACTION OF PYRIDINE MONOBENZODERIVATIVES WITH OZONE
IN ACETIC ACID

Andreev P. Yu., Potapenko E. V., Isaienko I. P.

Досліджено реакцію озонування бензопохідних піридину в розчині оцтової кислоти. У якості кінцевих продуктів ідентифіковано дикарбонові кислоти як бензенового, так і гетероциклу. Запропоновано механізм взаємодії озону з наведеними гетаренами. Досліджено кінетику озонолітичних реакцій хіноліну та ізохіноліну, знайдені константи швидкості, експериментальні стехіометричні коефіцієнти по озону.

Ключові слова: хінолін, ізохінолін, озон, окиснення, оцтова кислота, озоноліз, хінолінова кислота, фталева кислота, пероксиди.

Вступ

Бензопохідні піридину – хінолін (I) та ізохінолін (II), що є сполучанням бензенового кільця у положення 2,3 та 3,4 піридинового циклу, поєднують у собі властивості характерні для піридину та нафталіну [1, 2]. Гетарени (I), (II) стійкі до дії більшості м'яких окислювачів, але досить легко окислюється розчином перманганату калію [1-4]. Окиснення перебігає з руйнуванням циклу і, в залежності від умов проведення окисації (I) та (II), можлива деструкція як піридинового так і бензенового ядру з утворенням дикарбонових кислот [4]. Встановлено, що при окисненні надкислотами (наприклад надбензойною) сполуки (I) – (II), як і незаміщений піридин, утворюють відповідні N-оксиди [1, 4].

Експериментальна частина

Окиснення сполук (I) – (III) проводили в скляній колонці з дрібнопористою перетинкою для диспергування газової суміші. У реактор завантажували 40 мл льодяної оцтової кислоти і розрахункову кількість гетаренів, реактор

термостатували і подавали озono-повітряну суміш зі швидкістю $9,3 \cdot 10^{-3}$ дм³/с (концентрація озону у суміші складала $6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). Концентрацію вихідних (I) – (II) визначали фотометричним методом по інтенсивності забарвлення комплексу з міддю: у пробу реакційної маси додавали 2% водний розчин CuSO₄ та вимірювали оптичну густину на приладі КФК-3, $\lambda = 670$ нм. Кількість пероксидів та концентрацію озону у рідкій фазі визначали йодометричним титруванням 0,05 N розчином натрію тіосульфату описаному у [5]. Концентрацію карбонових кислот визначали лужним титруванням 0,05 N розчином гідроксиду натрію після випаровування розчинника.

Результати та їх обговорення

Раніше було встановлено, що у розчині льодяної оцтової кислоти озон взаємодіє з піридином (III) по двом конкуруючим напрямкам: по C – C зв'язках піридинового кільця і по вільній парі електронів атому нітрогену. Основними продуктами окиснення піридинового кільця є пероксидні сполуки з виходом при вичерпному окисненні – 92%. Продуктом атаки озону атома нітрогену є піридин-N-оксид, максимальний вихід якого не перевищує 17% при ступеню конверсії (III) близько 20% [6, 7].

Нами встановлено, що при озонуванні хіноліну в льодяній оцтовій кислоті при температурі 293 K в якості первинних продуктів утворюється хінолінова (IV) та антранілова кислоти (V).

На більш глибоких стадіях та при вичерпному окисненні ідентифіковано лише (IV) та продукти пероксидного характеру (рис. 1). З рисунку 1 видно, що у початковий період часу продукти окиснення бензенового (IV) (напрямок – А) та піридинового

циклу (V) (напряг – B) накопичуються паралельно, при цьому основним напрямком є озоноліз бензенового ядра (вихід кислоти (IV) при вичерпному озонуванні складає 71%), а вихід (V) не перевищує 19% на проредагований (I) та є максимальним при ступені конверсії 52% і у продуктах реакції при вичерпному озонолізі не знайдено (табл.). Накопичення пероксидних продуктів стає помітним після однієї години озонування, вихід пероксидів при вичерпному окисненні складає близько 25%. На відміну від (III) [6, 7], хінолін-N-оксид на всіх стадіях озонування у продуктах реакції не виявлено.

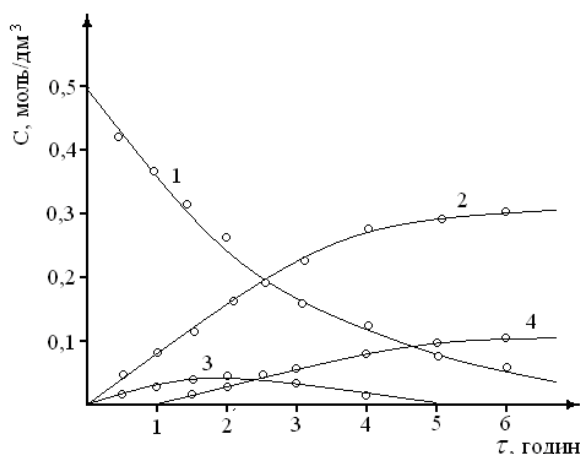


Рис. 1 Окиснення (I) озonom у розчині оцтової кислоти при 293 К:

$W_{O_2}=9,5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{с}$; $[ArH]_0=0,5$; $[O_3]_0=6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{дм}^3$.
1 – (I), 2 – (IV), 3 – (V), 4 – пероксидні сполуки

З рисунку 2 видно, що при озонуванні (II) у початковий період часу у оксидаті ідентифіковано продукти окиснення бензенового ядра – цинхомерова кислота (VI), піридинового циклу – фталева кислота (VII) та продукт атаки (II) по вільній парі електронів атому нітрогену – ізохінолін-N-оксид (VIII).

Основними продуктами реакції є дикарбонові кислоти – продукти руйнування карбоциклу (VI) та гетероциклу (VII) (рис. 2) вихід яких при вичерпному озонуванні складає 36,8% та 47,5% відповідно (табл.). У початковий період часу в системі знайдено ізохінолін-N-оксид (VIII), вихід

якого не перевищує 18% на проредагований (II) та є максимальним при ступені конверсії 52% і далі знижується (рис. 2), що добре узгоджується з літературними даними (з прикладу озоноліза (III) відомо що константа швидкості окиснення піридин-N-оксидів на порядок вища за вихідний піридин [8, 9]). У продуктах реакції при вичерпному озонолізі не (VIII) знайдено (табл.). Накопичення пероксидних продуктів стає помітним приблизно за пів години озонування, вихід пероксидів при вичерпному окисненні складає близько 11%.

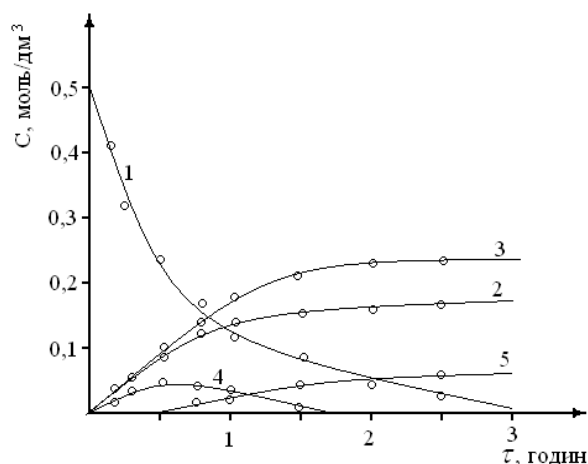


Рис. 2 Окиснення (II) озonom у розчині оцтової кислоти при 293 К:

$W_{O_2}=9,5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{с}$; $[ArH]_0=0,5$; $[O_3]_0=6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{дм}^3$.
1 – (II), 2 – (VI), 3 – (VII), 4 – (VIII), 5 – пероксидні сполуки

Будову отриманих пероксидів при озонуванні (I) та (II) на даному етапі чітко не встановлено, але було знайдено, що вони у обох випадках мають вигляд маслянистої в'язкої рідини інтенсивно жовтого кольору, добре розчиняються в оцтовій кислоті, погано в дихлоретані та чотирьоххлористому карбоні, активно реагують з калій йодидом і лугами.

Сумарний експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону $n_{\text{екс}}(I) = 4,16$ та $n_{\text{екс}}(II) = 3,63$ молів на моль гетарену (табл.).

Таблиця

Стехіометричні характеристики і продукти взаємодії озону з піридином та його бензпохідними (I) та (II) у льодяній оцтовій кислоті при 293 К. $[ArH]_0 = 0,5$; $[O_3]_0 = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{дм}^3$

Вихідні гетарени	Вихід продуктів реакції, %								$n_{\text{екс}}$, моль O_3 / моль ArH	$k_{\text{еф}}$, дм ³ /моль·с
	ступінь конверсії – 52%, (III) – 20%				вичерпне окиснення					
	напряг А	напряг В	пероксиди	N-оксиди	напряг А	напряг В	пероксиди	N-оксиди		
(I)	69,4	18,8	9,3	–	71,2	–	25,1	–	4,16	0,292
(II)	36,4	41,2	–	17,6	36,8	47,5	10,7	–	3,63	0,988
(III)			78,2	16,7			92,8	–	1,70	0,230

* для (I): напряг А – (IV), напряг В – (V); для (II): напряг А – (VI), напряг В – (VII).

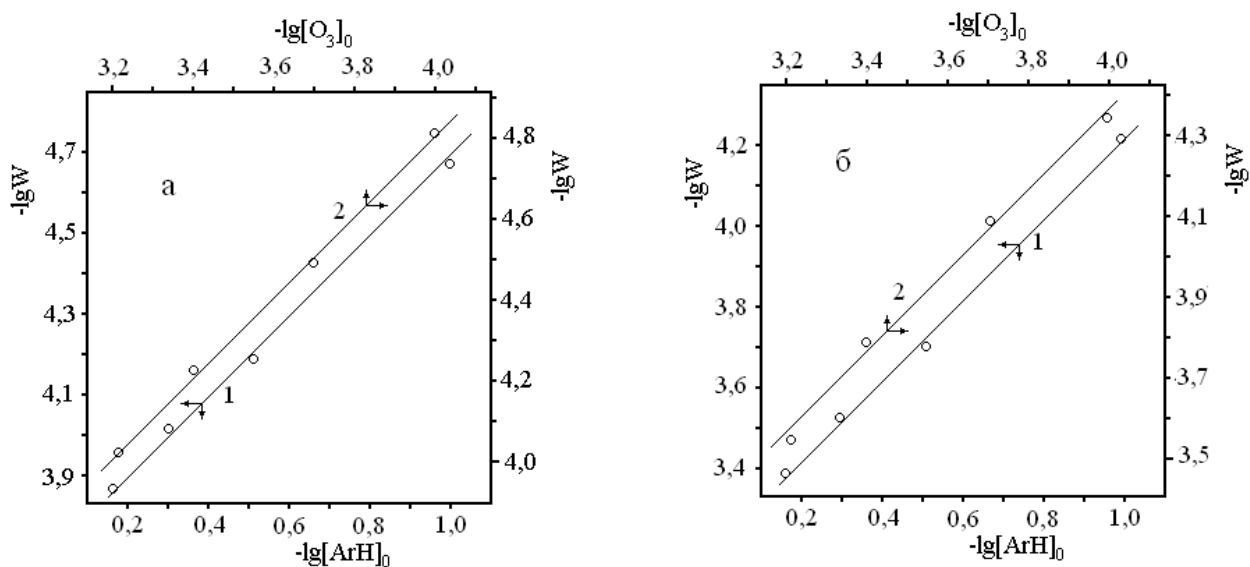
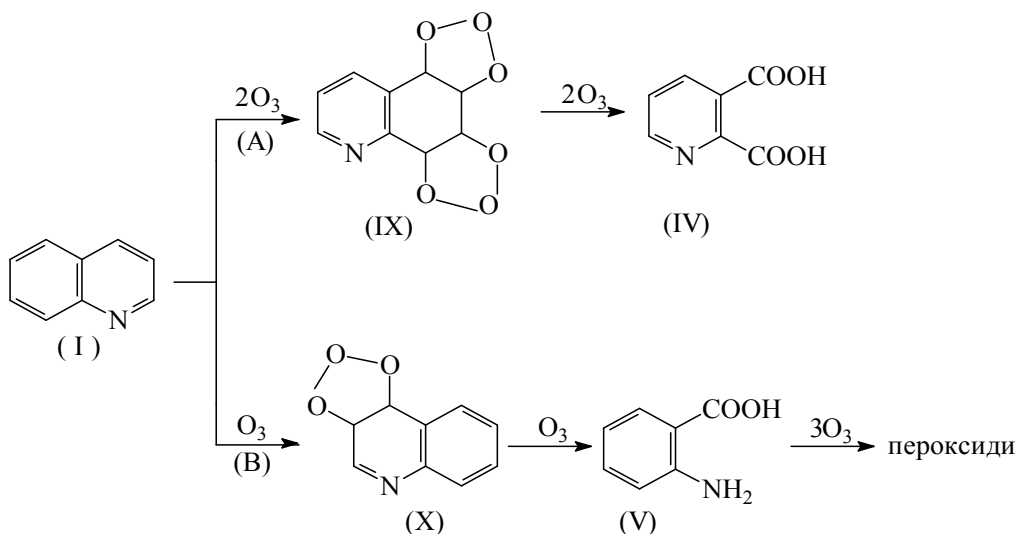


Рис. 3 Залежність початкової швидкості окиснення бензопхідних піридину I – (а), II – (б) від концентрації гетарену (1) та озону (2):
 T=293K ; W_{O₂}=9,5·10⁻³ дм³/с

Схема 1



Для отримання додаткової інформації про механізм досліджуваних реакцій були вивчені кінетичні особливості реакцій (I) та (II) з озоном в середовищі льодяної оцтової кислоти при 293 К. Визначено, що кінетика витрачання озону у реакціях з гетаренами (I) та (II) підпорядковується бімолекулярного закону (рис. 3) і має перший порядок по кожному з вихідних реагентів:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{\text{еф}} \cdot [ArCH_3]_0 \cdot [O_3]_0 \quad (1)$$

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

Встановлено що, озон витрачається за неланцюговим механізмом. Припинення подачі озону до реакційної маси повністю зупиняє

окиснення. Ефективна константа швидкості окиснення (I) та (II) озоном у оцтовій кислоті (з урахуванням усіх можливих перетворень) була розрахована по початкових швидкостях витрачання гетаренів (табл.).

Аналіз первинних та кінцевих продуктів, а також кінетичних особливостей реакції гетарену (I) з озоном дозволив запропонувати механізм озонлізу, що відповідає схемі 1.

Відповідно до схеми 1 на першій стадії перебігає швидка електрофільна атака озону на π-електронну систему гетарену (I), як по карбоциклу (напряма А) з утворенням діозоніду (IX), так і по гетероциклу (напряма В) з утворенням моноозоніду (X). Вірогідність атаки озону по подвійних зв'язках (3-4, 5-6 та 7-8) підтверджується квантово-

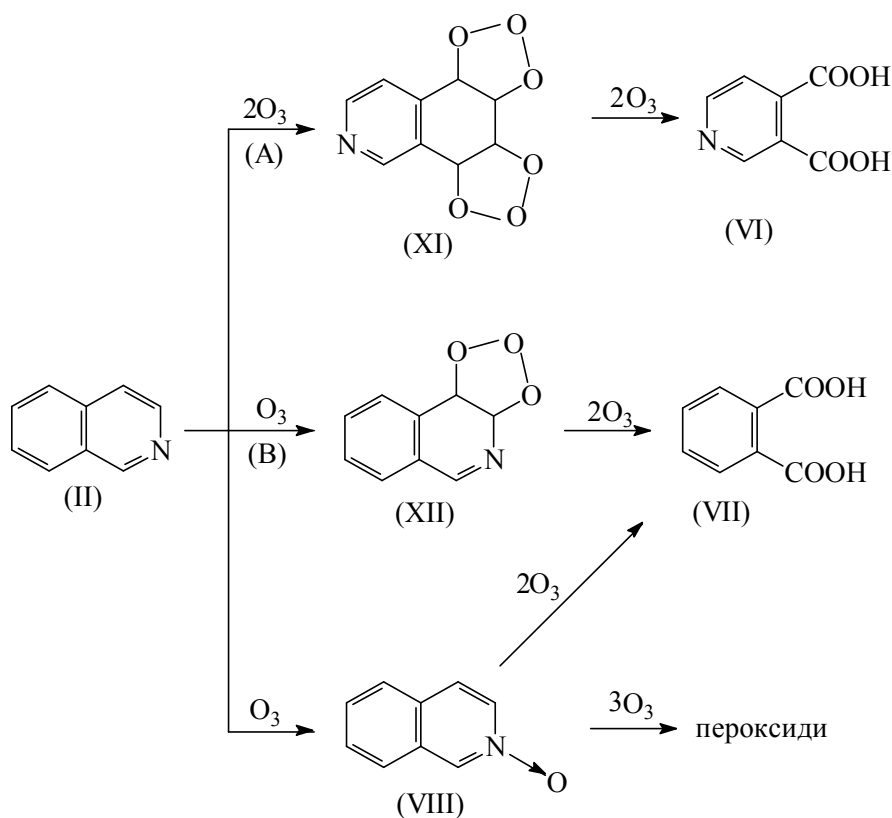
хімічними розрахунками згідно літературних даних [10], які свідчать, що саме ці зв'язки найбільш близькі за характером до подвійних. Надалі відбувається розкриття циклів з утворенням хінолінової (IV) та антранілової кислоти (V). Співвідношення напрям окисації у початковій періоді А:В = 3:1 (табл.). Антранілова кислота (V) в умовах експерименту є нестійкою та трансформується з розкриттям циклу і утворенням пероксидних продуктів (схема 1, напрям В). На користь такого саме такого припущення свідчать наступні факти: по-перше пероксиди з'являються у системі після 1 – 1,5 годин озонування, що співпадає з максимальною концентрацією (V), по-друге їх подальше накопичення відповідає зменшенню (V) (рис. 1), по-третє з літературних даних відомо, що константа швидкості озонування ароматичних амінів на декілька порядків вища за карбонові кислоти [11].

На підставі отриманих експериментальних та літературних даних на схемі 2 запропоновано наступний механізм озонування ізохіноліну (II).

Згідно аналізу продуктів реакції, кінетичних залежностей (рис. 2) та літературних даних [10] первинна атака озону на (II) відбувається по трьох конкуруючих напрямках: по зв'язках (5-6, 7-8)

карбоциклу з утворенням діозоніду (XI) (напряв А), по зв'язку (3-4) гетероциклу з утворення озоніду (XII) (напряв В) та по вільній парі електронів атома нітрогену з утворенням (VIII) (схема 2). Основними кінцевими продуктами озонування (II) є дикарбонові кислоти (VI) та (VII) з виходом 36,8% та 47,5% відповідно (табл.). Ізохінолін-N-оксид (VIII) є проміжним продуктом, концентрація якого проходить через максимум і надалі знижується (крива 4, рис. 2), що узгоджується з наведеними вище літературними даними щодо констант швидкості окиснення N-оксидів та вихідних гетаренів [8, 9]) Продукт N-оксидування (VIII) імовірно приєднує ще три молекули озону та перетворюється на пероксидні продукти, про що свідчить характер кінетичних кривих (крива 4, та 5, рис. 2). Згідно схеми 2 нами не виключається й можливість часткової трансформації (VIII) у кінцевий продукт окиснення гетероцикла (VII) на що може вказувати деяке збільшення виходу (VII) у кінцевих продуктах в порівнянні з виходом у початковий період (табл.) та аналіз кінетичних кривих накопичення (VI) і (VII) (крива 2 і 3, рис. 2) у початковий період та на більш глибоких стадіях після досягнення максимуму концентрації (VIII) (крива 4, рис. 2)

Схема 2



Висновки

1. Встановлено, що у початковий період озон взаємодіє з π -електронною системою хіноліну, як по карбоциклу з утворенням хінолінової кислоти, так і по гетероциклу з утворенням антранілової кислоти. Антранілова кислота в умовах експерименту є нестійкою та трансформується у пероксидні продукти.

2. Показано, що первинна атака озону на ізохінолін відбувається по трьох конкуруючих напрямках: по карбоциклу з утворенням цинхомерової кислоти, по гетероциклу з утворення фталевої кислоти та по вільній парі електронів атома нітрогену з утворенням хінолін-N-оксиду, який є проміжним продуктом і перетворюється на пероксидні продукти та частково на кінцевий продукт окиснення гетероцикла.

3. Визначено, що кінетика витрачання озону у реакціях з гетаренами (I) та (II) підпорядковується бімолекулярного закону (рис. 3) і має перший порядок по кожному з вихідних реагентів.

Литература

1. Дж. Джоуль, Г. Смит. Основы химии гетероциклических соединений / Пер. с англ. Е. С. Головчинская. – М.: Мир. – 1975. – 398 с.
2. Л. Пакет. Основы современной химии гетероциклических соединений / Пер. с англ. Р.Г. Глушкова. – М.: Мир. – 1971. – 352 с.
3. А. Катрицкий, Дж. Лаговская. Химия гетероциклических соединений. – М.: Изд-во иностранной литературы. – 1963. – 288 с.
4. Гетероциклические соединения. Т 1 / Под ред. Р. Эльдерфильда, (пер. с англ. И.Ф. Луценко, О.А. Реутов, Н.А. Кочеткова). – М.: Издательство иностранной литературы. – 1953. – 556 с.
5. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фарахова Г.Н., Денисов Е.Т. Цепное разложение озона в системе $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$ / Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1979. – № 6. – С. 1205-1212.
6. П.Ю. Андреев, М.Ф. Тюпало, Е.В.Потапенко, И.П. Погорелова, М.В. Шипидченко. Реакция пиридина с озоном у рідкій фазі / Вісник СХУ ім. В. Даля., № 15 (169), частина 2, 2011. – с. 37-42.
7. Andreev P.Yu., Potapenko E.V., Pogorelova I.P. Reaction of pyridine with ozone in acetic acid / Modern problem of physical chemistry: V International Conference. Conference proceedings. Donetsk, Ukraine, 5 – 8 September 2011. – P. 104-105.
8. Якоби В. А. Озонирование ароматических соединений / Якоби В. А. - Реакционная способность органических соединений: Сб. труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1978. - № 103. – С. 66 – 92.
9. Тюпало Н.Ф., Бернашевский Н.В. Исследование реакции гомологов пиридина в водных растворах / Док. АН СССР. – 1980. – Т. 253. - № 4. – С. 890-894.
10. Машченко Б.Ф. Молекулярные диаграммы органических соединений (Справочник) / К. – Наукова думка. – 1982. – 228 с.
11. Галстян А. Г. Дослідження реакції селективного окиснення аренів озонівмісними газами у рідкій фазі: Дис...док. хім. наук. / Донецьк: – I, –1992. – 368 с.

References

1. Dzh. Dzhoul', G. Smit. Osnovy himii geterocik-licheskih soedinenij / Per. s angl. E. S. Golovchinskaya. – M.: Mir. – 1975. – 398 s.
2. L. Paket. Osnovy sovremennoj himii getero-ciklicheskih soedinenij / Per. s angl. R.G. Glushkova. – M.: Mir. – 1971. – 352 s.
3. A. Katrickij, Dzh. Lagovskaya. Himiya getero-ciklicheskih soedinenij. – M.: Izd-vo inostranoj literatury. – 1963. – 288 s.
4. Geterociklicheskie soedineniya. T 1 / Pod red. R. Ehl'derfil'da, (per. s angl. I.F. Lucenko, O.A. Reutov, N.A. Kochetkova). – M.: Izdatel'stvo inostranoj lite-ratury. – 1953. – 556 s.
5. Komissarov V.D., Komissarova I.N., Farahova G.N., Denisov E.T. Cepnoe razlozhenie ozona v sisteme $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$ / Izv. AN SSSR. Ser. him. – 1979. – № 6. – S. 1205-1212.
6. P.Yu. Andreev, M.F. Tiupalo, E.V.Potapenko, I.P. Pohorielova, M.V. Shypidchenko. Reaktsiia pirydynu z ozonom u ridkii fazi / Visnyk SNU im. V. Dalia., № 15 (169), chastyna 2, 2011. – s. 37-42.
7. Andreev P.Yu., Potapenko E.V., Pogorelova I.P. Reaction of pyridine with ozone in acetic acid / Modern problem of physical chemistry: V International Conference. Conference proceedings. Donetsk, Ukraine, 5 – 8 September 2011. – P. 104-105.
8. YAkobi V. A. Ozonirovanie aromaticshekikh soe-dinenij / YAkobi V. A. - Reakcionnaya sposobnost' orga-nicheskih soedinenij: Sb. trudy MHTI im. D. I. Men-deleeva. – 1978. - № 103. – S. 66 – 92.
9. Tyupalo N.F., Bernashevskij N.V. Issledovanie reakcii gomologov piridina v vodnyh rastvorah / Dok. AN SSSR. – 1980. – Т. 253. - № 4. – С. 890-894.
10. Mashchenko B.F. Molekulyarnye diagrammy organicheskih soedinenij (Spravochnik) / K. – Naukova dumka. – 1982. – 228 s.
11. Halstian A. H. Doslidzhennia reaktsii selektyvnoho okysnennia areniv ozonovmisnymy hazamy u ridkii fazi: Dys...dok. khim. nauk. / Donetsk: – I, –1992. – 368 s.

Андреев П.Ю., Потапенко Э.В., Исаенко И.П. Реакции монобензпроизводных пиридина с озоном в растворе уксусной кислоты.

Исследованы реакции озонирования бензпроизводных пиридина в растворе уксусной кислоты. В качестве конечных продуктов идентифицированы дикарбоновые кислоты как бензольного, так и гетероцикла. Предложен механизм взаимодействия озона с приведенными гетаренами. Исследована кинетика озонолитических реакций хинолина и изохинолина, найдены константы скорости, экспериментальные стехиомет-ческие коэффициенты по озону.

Ключевые слова: хинолин, изохинолин, озон, окисление, уксусная кислота, озонлиз, хинолиновая кислота, фталева кислота, пероксиды.

Andreev P.Yu., Potapenko E.V., Isaienko I.P. The reaction of pyridine monobenzoderivatives with ozone in acetic acid

Investigated the reactions of ozonation benzoderivatives of pyridine in acetic acid. As of end-products identified dicarboxylic acids as benzene and heterocycle. Proposed a mechanism of interaction of ozone with the above hetarenes. The kinetics of reactions ozonolitichekikh quinoline and

isoquinoline, found the rate constants, experimental stehiomet-cal co-coefficients of ozone.

Key words: *quinoline, isoquinoline, ozone, oxidation-tion, acetic acid, ozonolysis, quinoline acid, phthalic acid, peroxides.*

Андрєєв Павло Юрійович – к.х.н., доцент, доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне).

e-mail: panyaa1979@gmail.com, panyaa@rambler.ru

Потапенко Едуард Володимирович - д.х.н., доцент, проректор з наукової роботи Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля.

Ісаєнко Ірина Петрівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне).

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

Стаття подана 25. 06. 2016