

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 546.214:547.7/8

РЕАКЦІЇ ІЗОМЕРНИХ МЕТИЛПІРИДИНІВ З ОЗОНОМ
У РІДКІЙ ФАЗІ

Андрєєв П. Ю., Потапенко Е. В., Погорєлова І. П.

THE REACTION OF ISOMERIC METHYLPYRIDINES WITH OZONE
IN LIQUID PHASE

Andreev P., Potapenko E., Pogorelova P.

Досліджено реакцію ізомерних метилпіридинів з озоном у розчині оцтової кислоти. Встановлено, що озон взаємодіє з піколінами за трьома напрямками: по гетероароматичному кільцю з утворенням пероксидних продуктів деструкції, по вільній парі електронів атому нітрогену з утворенням відповідних піколін-N-оксидів та по метильній групі з утворенням піколінових кислот. Реакція метилпіридинів з озоном підпорядковується бімолекулярному закону та має перший порядок по вихідних реагентах. Рис 1, Табл. 1, Джер. 14.

Ключові слова: озон, оцтова кислота, піколіни, нікотинова кислота, ізонікотинова кислота, окиснення, пероксиди.

Вступ. Рідиннофазне окиснення алкіларенів озоном досить давно розглядається як перспективний шлях отримання ароматичних карбонових кислот. Як правило, окиснення супроводжується деструкцією ароматичного кільця, і вихід продуктів окиснення по метильній групі коливається від 0 до 20% в залежності структури субстрату [1].

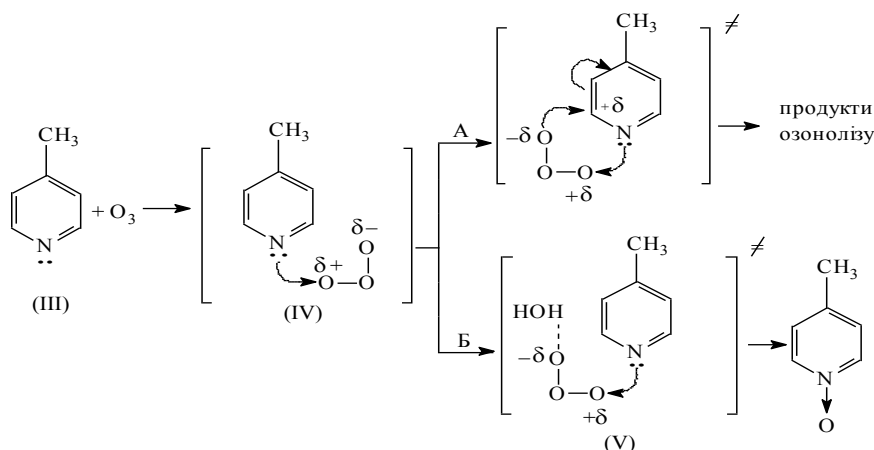
Відомо, що з усіх гетаренів похідні піридину найбільш схожі з алкіл бензолами. Вони досить

легко реагують з електрофілами по атому нітрогену та по гетероароматичному кільцю, але у більш жорстких умовах ніж толуен [2, 3]. Достатньо добре вивчено окиснення метилпіридинів молекулярним киснем та мінеральними окислювачами [2, 5 - 7], але майже не досліджено взаємодію піколінів з озоном у органічних розчинниках.

З метою розширення уявлень про процеси окиснення метилпохідних піридинів має інтерес дослідження положення метальної групи, кінетики та механізму реакції 2- (I), 3- (II) та 4-піколіну (III) з озоном в оцтовій кислоті.

Матеріали і результати дослідження. В роботі [8] на прикладі окиснення 4-піколіну (III) озоном у водному розчині показано, що основним продуктом реакції є 4-піколін-N-оксид з виходом 75,9 % на прореагований (III). Також у оксидаті ідентифіковано оцтову, мурашину кислоти та форміламід. На підставі складу продуктів та отриманих кінетичних даних у роботі [8] 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 (IV). Останній далі перетворюється за двома напрямками А і Б. Більш пріоритетним є напрям (Б), за яким селективність N-оксидування ізомерних піколінів складає 55 - 76% в залежності від положення метильної групи [8, 9]. Досить висока селективність N-оксидування пояснюється акцепторними властивостями розчинника, який за рахунок гідрогенового зв'язку стабілізує перехідний стан (V).

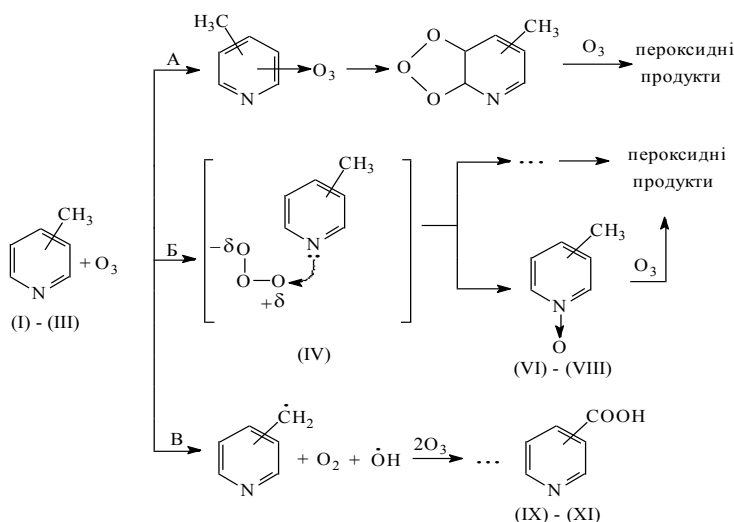
Нами досліджено реакцію метилпіридинів з озоном у розчині льодяної оцтової кислоти при температурі 293 К. Встановлено, що при озонуванні ізомерних піколінів (I) - (III) при 293 К озон відразу ж атакує гетарен по трьом конкуруючим напрямкам: по С – С зв'язках гетероароматичного кільця (А), по

неподіленій парі електронів атома нітрогену (Б) та по металній групі (В), що підтверджується співвідношенням продуктів реакції (схема 2).

Основними продуктами деструктивного окиснення гетероароматичного кільця є пероксидні сполуки. Серед продуктів ароматичного характеру в залежності від положення металної групи ідентифіковані 2- (VI), 3- (VII), 4-піколін-N-оксид (VIII) та 2-піколінова (IX), нікотина (X), ізонікотина кислота (XI). Продукти зі збереженою ароматичною структурою та продукти деструктивного озонлізу гетероароматичного кільця накопичуються паралельно.

З таблиці 1 видно, що основними продуктами окиснення сполук (I) - (III) є пероксидні сполуки, вихід яких складає 66,7 – 79,7% (схема 2, напрямок А).

Схема 2



Таблиця 1

Стехіометричні характеристики взаємодії озону в реакціях з метилпохідними піридинами (I – III) у льодяній оцтової кислоти при 293 К

$W = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{с}; [\text{ArH}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2};$
 $[\text{O}_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{дм}^3$

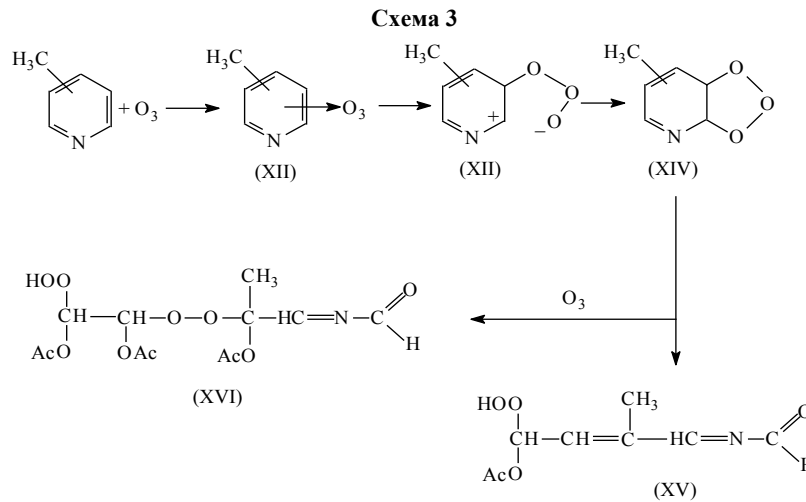
Метилгетарен	$\frac{n_{\text{екс}}}{\text{моль AgH}}$	Вихід продуктів реакції, %				$\frac{k_{\text{эф}}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$
		піколін-N-оксиди		пероксиди	карбонікислоти	
		ступінь конверсії 31%	ступінь конверсії 100%			
(I)	1,82	20,1	5,6	79,7	10,8	0,42
(II)	1,92	22,5	7,1	69,2	19,7	0,51
(III)	1,97	29,1	8,8	66,7	21,5	0,55

Продуктом атаки озону по парі електронів нітрогену є ізомерні піколін-N-оксиди (VI) - (VIII), концентрація яких проходить максимум і далі знижується з утворенням продуктів озонлізу (схема 2, напрямок Б), що добре узгоджується з літературними даними (відомо, що константа

швидкості окиснення N-оксидів на порядок вища за вихідні гетарени [10]). Максимальний вихід піколін-N-оксидів не складає 20,1 – 29,1% в залежності від положення металної групи, розраховуючи на прореагований гетарен, при ступеню його конверсії близько 31%. Як видно з таблиці 1, у якості продуктів окиснення метилпіридинів (I) – (III) по металній групі ідентифіковано 2-піколінова (IX), нікотина (X), ізонікотина кислота (XI) (схема 2, напрямок В).

Відомо, що озон атакує виключно карбон-карбонів зв'язки ароматичного кільця, не зачіпаючи карбон-нітрогенового зв'язку піколінів. У відповідності з експериментальними та літературними [11 - 13] даними атака озону по С – С зв'язках гетаренів (I) – (III) (напрямок А у схемі 2) може бути більш детально представлено схемою 3, згідно з якою реакція перебігає через утворення π-(XII) та σ-комплексу (XIII), який трансформується у озонід (XIV) і далі у мономерний гідрпероксид

(XV), або з приєднанням ще однієї молекули озону у димерний пероксид лінійної будови (XVI):



Найвірогідніше, утворені пероксиди являють собою мономери чи димери лінійної будови. Присутність мономерних та димерних пероксидів підтверджується наступними даними. Експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону $n_{\text{екс}}$ складає 1,82 - 1,97 на моль гетероароамтичного субстрату. Досліджувані пероксиди реагують з йодистим калієм у дві стадії: протягом першої, швидкої (протягом години), виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентній одній кінцевий гідропероксидній групі; протягом другої, повільної (12 години) - ще однієї, але близько 40 - 45% від кількості вихідного гетарену (I) - (III). Відповідно до літературних даних [14] легше вступають в реакцію з йодистим калієм гідропероксидні угруповання, значно важче відновлюються пероксидні групи, по своїй природі відповідні діалкилпероксидам.

Додатковим підтвердженням запропонованої схеми взаємодії метилпіридинів з озonom за трьома напрямками є отримані кінетичні дані. Нами встановлено, що реакція сполук (I) - (III) з озonom у розчині оцтової кислоти має перший порядок за кожним з вихідних реагентів (рис. 1) та виражається наступним рівнянням:

$$W = k_{\text{сф}} \cdot [\text{ArH}]_0 \cdot [\text{O}_3]_0 \quad (1)$$

Озон витрачається за неланцюговим механізмом. Припинення подачі озону до реакційної маси повністю зупиняє окиснення. Ефективна константа швидкості окиснення (I) - (III) озonom у оцтовій кислоті (з урахуванням усіх можливих перетворень) була розрахована по початкових швидкостях витрачання гетаренів.

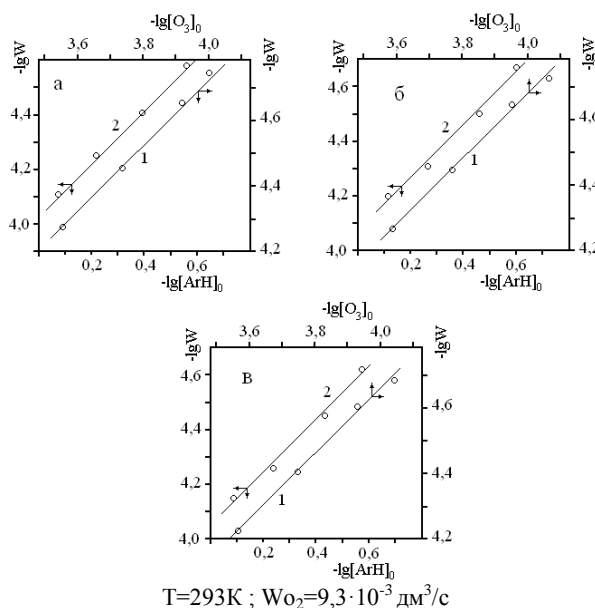


Рис. 1. Залежність початкової швидкості окиснення метилпіридинів I - (а), II - (б), III - (в) від концентрації озону (1) та гетарену (2)

Попередніми дослідженнями нами було встановлено, що ефективна константа швидкості реакції піридину з озоном складає $0,23 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ [15]. У порівнянні з даними таблиці 1 впливає, що при введенні метильної групи у молекулу піридину константа швидкості збільшується у 2-3 рази. Це пов'язано з електронодонорними властивостями та перебігом паралельних реакцій окиснення металльної групи, а також додатково підтверджує електрофільну природу атаки озону. Константа швидкості у реакції з ізомерними піколінами знижується в ряді: (III) > (II) > (I). У тій же послідовності знижується ступінь перетворення метилпіридинів по метильній групі, про що свідчить вихід відповідних карбонових кислот та ступінь N-оксидування (табл. 1).

Ступінь деструктивного окиснення метилпіридинів знижується у зворотньому порядку: (I) > (II) > (III), що впливає з виходу пероксидних сполук (табл. 1). Низький ступінь N-оксидування та окиснення за метильною групою 2-піколіну (I) у порівнянні з ізомерами (II) та (III) вірогідно пов'язаний з взаємним впливом стеричного ефекту гетероатома нітрогену та метильної групи у орто-положенні.

Експериментальна частина. Окиснення метил піридинів (I) - (III) проводили в скляній колонці з дрібнопористою перетинкою для диспергування газової суміші. У реактор завантажували 40 мл льодяної оцтової кислоти і розраховували кількість метилпохідних гетаренів, реактор термостатували і подавали озono-повітряну суміш зі швидкістю $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{с}$ (концентрація озону у суміші складала $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{дм}^3$).

Кількість вихідних гетаренів визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі "ЛХМ-80" з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 2м, 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) – $1,8 \text{ л}\cdot\text{год}^{-1}$, швидкість кисню $18 \text{ л}\cdot\text{год}^{-1}$. Кількість 2-, 3- та 4-піколін-N-оксидів визначали ваговим методом. Для виділення піколін-N-оксидів з реакційної маси відганяли розчинник та непрореаговані сполуки (I) - (III), потім піколін-N-оксиди екстрагували толуеном, надалі надлишковий толуен відганяли, а остаток після відгонки охолоджували. Піколін-N-оксиди, що випадають в осад, фільтрували та сушили під вакуумом над CaCl_2 . Кількість пероксидних сполук та концентрацію озону у рідкій фазі визначали йодометричним титруванням $0,05 \text{ N}$ розчином натрію тіосульфату. Концентрацію 2-піколінової, нікотинової та ізонікотинової кислоти визначали лужним титруванням $0,05 \text{ N}$ розчином гідроксиду натрію після випаровування розчинника.

Висновки. Первинними продуктами деструктивного окиснення гетероароматичного кільця ізомерних метилпіридинів є пероксидні сполуки. Утворені пероксиди являють собою мономери чи димери лінійної будови. Серед

продуктів зі збереженою ароматичною структурою знайдено відповідні піколін-N-оксиди і ізомерні піколінова, нікотинова та ізонікотинова кислоти.

Озон атакує метилгетарени за трьома конкуруючими напрямкам: по гетероароматичному кільцю, вільній парі електронів атому нітрогену та метильній групі. У досліджених умовах більш пріоритетним є напрям атаки по гетероароматичному кільцю. Вірогідність атаки озону за неподіленою парою електронів нітрогену вища за можливість атаки металльної групи, але піколін-N-оксиди є проміжними продуктами і далі окислюються озоном у пероксиди.

Реакція метилпіридинів з озоном у розчині оцтової кислоти підпорядковується бімолекулярному закону і має перший порядок за кожним з вихідних реагентів.

Константа швидкості у реакції з піколінами знижується в ряді: (III) > (II) > (I). У тій ж послідовності знижується ступінь перетворення метилпіридинів по метильній групі та ступінь N-оксидування. Низький ступінь N-оксидування та окиснення за метильною групою 2-піколіну (I) у порівнянні з ізомерами (II) та (III) вірогідно пов'язано з взаємним впливом стеричного ефекту гетероатома нітрогену та метильної групи у орто-положенні.

Л і т е р а т у р а

1. 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.
2. Эльдерфилд Р. Гетероциклические соединения. В 8 т. Т. 1 : пер. с англ. / Р. Эльдерфилд. – М. : Изд-во иностран. лит., 1953. - 556 с.
3. Джоуль Дж.. Основы химии гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, Г. Смит. – М. : Мир, 1975. – 398 с.
4. Катрицкий А. Химия гетероциклических соединений / А. Катрицкий, Дж. Лаговская. – М. : Изд-во иностран. лит., 1963. – 288 с.
5. Chudoba Jan. Kinetika oxidace nizsich alifatickych aminu a pyridinovyh derivatu dvojchromanovou metodou / Chudoba Jan, Zeis Karel // Sb. VSCHT Praze. – 1974. – № 19. – P. 159–179.
6. Уставщиков Б. Ф. Окисление алкилпиридинов разбавленной азотной кислотой / Уставщиков Б. Ф., Фарберов М. И., Титова Т. С. // Докл. АН СССР. – 1969. - Т. 188, № 6. – С. 1311–1314.
7. Drillat J. Contribution a l'etude de l'oxydation des heterocycles par l'oxygene moleculaire. Heterocycles azotes aromatiques / Drillat J., Torres L., Bordier E. // C.-r. Acad. sci. – 1968. – № 18. – P. 1381–1384.
8. Тюпало Н. Ф. Исследование реакции гомологов пиридина в водных растворах / Тюпало Н. Ф., Бернашевский Н. В. // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 253, № 4. – С. 890-894.
9. Тюпало Н. Ф. Исследование реакции озона с гетаренами // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по химии озона. – Тбилиси, 1981. – С. 27.
10. Якоби В. А. Озонирование ароматических соединений / Якоби В. А. // Сб. трудов МХТИ им. Д. И. Менделеева. - М., 1978 - № 103 : Реакционная способность органических соединений. - С. 66–92.

11. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic Compounds. / Bailey P. S. - N-Y : L. Academic Press., 1982. - 497p.
12. Bailey P. S. Hornish Complexes of ozone with carbon π -systems / Bailey P. S., Ward J. W. // J. Amer. Chem. Soc. - 1971. - V. 93. - P. 3552-3555.
13. Bailey P. S. Studies conceiving complexes of ozone with carbon system / Bailey P. S., Ward J. W., Carter T. P., Nich Jr. E., Ficher C. M., Khashab A-I. Y. // J. Amer. Chem. Soc. -1974. - V. 96, № 14. - P. 6136-6140.
14. Эмануэль Н. М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. / Эмануэль Н. М. - М. : Химия, 1969. - 495 с.
15. Реакція піридину з озоном у рідкій фазі / Андреев П. Ю., Тьупало М. Ф., Потепенко Е. В., Погорелова І. П., Шипідченко М. В. // Вісник Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля. – 2011. - № 15 (169), ч. 2. – С. 37 – 42.

References

1. Galstjan G. A. Ozon i ego reakcii s organichesкими soedinenijami v zhidkoj faze / Galstjan G. A., Tjupalo N. F., Razumovskij S. D. – Lugansk : VNU im. V. Dalja, 2004. – 272 s.
2. Jel'derfeld R. Geterociklicheskie soe-dinenija. V 8 t. T. 1 : per. s angl. / R. Jel'derfeld. – M. : Izd-vo inostran. lit., 1953. - 556 s.
3. Dzhoul' Dzh.. Osnovy himii geterocikli-cheskih soedinenij / Dzh. Dzhoul', G. Smit. – M. : Mir, 1975. – 398 s.
4. Katrickij A. Himija geterociklicheskih soedinenij / A. Katrickij, Dzh. Lagovskaja. – M. : Izd-vo inostran. lit., 1963. – 288 s.
5. Chudoba Jan. Kinetika oxidace nizsich alifatickych aminu a pyridinovyh derivatu dvojchromanovou metodou / Chudoba Jan, Zeis Karel // Sb. VSCHT Praha. – 1974. – № 19. – R. 159–179.
6. Ustavshhikov B. F. Okislenie alkilpiri-dinov razbavlennoj azotnoj kislotoj / Ustavshhikov B. F., Farberov M. I., Titova T. S. // Dokl. AN SSSR. – 1969. - T. 188, № 6. – S. 1311—1314.
7. Drillat J. Contribution a l'etude de l'oxydation des heterocycles par l'oxygene moleculaire. Heterocycles azotes aromatiques / Drillat J., Torres L., Bordier E. // C.-r. Acad. sci. – 1968. – № 18. – P. 1381–1384.
8. Tjupalo N. F. Issledovanie reakcii go-mologov piridina v vodnyh rastvorah / Tjupalo N. F., Bernashevskij N. V. // Dokl. AN SSSR. – 1980. – T. 253, № 4. – S. 890-894.
9. Tjupalo N. F. Issledovanie reakcii ozo-na s getarenami // Tezisy dokladov Vsesojuznoj konferencii po himii ozona. – Tbilisi, 1981. – S. 27.
10. Jakobi V. A. Ozonirovanie aromatches-kih soedinenij / Jakobi V. A. // Sb. trudov MHTI im. D. I. Mendeleeva. - M., 1978 - № 103 : Reakcionnaja sposobnost' organicheskih soedinenij. - S. 66–92.
11. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic Compounds. / Bailey P. S. - N-Y : L. Academic Press., 1982. - 497p.
12. Bailey P. S. Hornish Complexes of ozone with carbon π -systems / Bailey P. S., Ward J. W. // J. Amer. Chem. Soc. - 1971. - V. 93. - P. 3552-3555.
13. Bailey P. S. Studies conceiving complexes of ozone with carbon system / Bailey P. S., Ward J. W., Carter T. P., Nich Jr. E., Ficher C. M., Khashab A-I. Y. // J. Amer. Chem. Soc. -1974. - V. 96, № 14. - P. 6136-6140.
14. Jemanujel' N. M. Uspehi himii organiches-kih perekisnyh soedinenij i autookislenija. / Jema-nujel' N. M. - M. : Himija, 1969. - 495 s.
15. Reakcija piridinu z ozonom u ridkij fazi / Andreev P. Ju., Tjupalo M. F., Potapenko E. V., Pogo-relova I. P.,

Shipidchenko M. V. // Visnik Shidnoukr. nac. un-tu im. V. Dalja. – 2011. - № 15 (169), ch. 2. – S. 37 – 42.

Андреев П. Ю., Потепенко Е. В., Погорелова И. П. Реакции изомерных метилпиридинов с озоном в жидкой фазе.

Исследованы реакции изомерных метилпиридинов с озоном в растворе уксусной кислоты. Установлено, что озон взаимодействует с пиколинами по трем направлениям: гетероароматическое кольцо с образованием пероксидных продуктов деструкции, по свободной паре электронов атома азота с образованием соответствующих пиколин-N-оксидов и по метильной группе с образованием пиколиновых кислот. Реакция метилпиридинов с озоном подчиняется биомолекулярному закону и имеет первый порядок по исходным реагентам. Рис 1, Табл. 1, Ист. 14.

Ключевые слова: озон, уксусная кислота, пиколины, никотиновая кислота, изоникотиновая кислота, окисление, пероксиды.

Andreev P., Potapenko E., Pogorelova I. The reaction of isomeric methylpyridines with ozone in liquid phase.

Study of the reactions isomeric methylpyridines with ozone in acetic acid solution. Found that ozone reacts with picolines in three ways: a heteroaromatic ring to form a peroxide decomposition products, in the free electron pair of the nitrogen atom to form the corresponding picoline-N-oxide and the methyl group to form a picolinic acid. Methylpyridines reaction with ozone is subject to the law of biomolecular and is first order in the initial reactants. Figure 1, Table. 1 Sources. 14.

Key words: ozone, acetic acid, picolines, nicotinic acid, isonicotinic acid, oxidation, peroxide compounds.

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

Потепенко Едуард Володимирович – к.х.н., доцент, директор, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне).

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

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

Статья подана 04.11.2013