

УДК 541.127:542.943

А.Г. Галстян, І.А. Зьома, А.С. Головченко

КІНЕТИКА ТА ПРОДУКТИ РІДКОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ 4-АМІНОТОЛУЕНУ ОЗОНОМ У ПРИСУТНОСТІ СТОП-РЕАГЕНТУ

Вивчено рідкофазне окиснення 4-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді в присутності мінеральних кислот. Показано, що в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти 4-амінотолуен швидко ацилюється вже в процесі приготування розчину для окиснення і реагує з озоном як 4-ацетиламінотолуен переважно за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів (70.0 %). Серед продуктів окиснення за метильною групою ідентифіковано 4-ацетиламінобензилацетат (7.5 %) та 4-ацетиламінобензилдендіацетат (20.5 %). В умовах вичерпного окиснення субстрату з'являється 4-ацетиламінобензойна кислота. Виявлено ланцюговий механізм витрати озону. Визначено ефективні константи швидкості реакції озону з 4-ацетиламінотолуеном при різних температурах.

У роботах [1,2] показано, що в оцтовій кислоті озонування 4-амінотолуену перебігає в основному за аміногрупою з утворенням смолоподібних сполук, толухінону та 4-нітротолуену. Попереднє ацилювання 4-амінотолуену дозволяє захистити аміногрупу від дії озону і спрямувати процес окиснення в присутності певних каталізаторів переважно за метильною групою з утворенням 4-ацетиламінобензойної кислоти. Виділити в цих умовах в якості кінцевих продуктів окиснення 4-ацетиламінобензиловий спирт і 4-ацетиламінобензальдегід неможливо через їх високу реакційну здатність. На нашу думку, це може статися в присутності у системі стоп-реагенту, наприклад, оцтового ангідриду, який є сильним ацилюючим агентом [3], спроможним перетворювати проміжні продукти – відповідні ароматичний спирт і альдегід, в момент їх появи в системі, у стійкі до дії озону сполуки.

Метою даної роботи є дослідження кінетики і продуктів окиснення 4-амінотолуену озоноповітряною сумішшю у розчині стоп-реагенту — оцтового ангідриду, в присутності мінеральної кислоти.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Кінетику окиснення 4-амінотолуену в оцтовому ангідриді досліджували за методикою, описаною у роботі [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 3 м і діаметром 4 мм, заповненою носієм Інертон АW-DMCS, обробленим 10 %-м розчином NaOH та нанесеною

нерухомою фазою Апіезон L у кількості 10 % від маси носія, за наступних умов: температура термостату — за програмою 100—240 °С 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 4-ацетиламінотолуеном і продуктами його окиснення розраховували за методикою, приведеною у роботі [4].

4-Амінотолуен в оцтовому ангідриді швидко

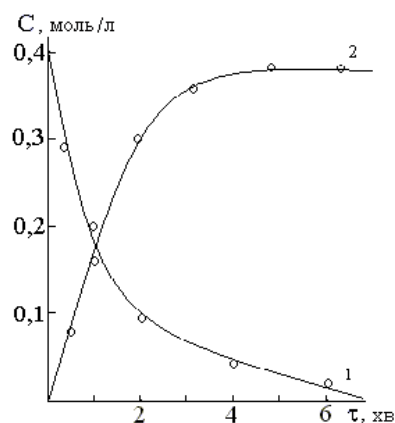
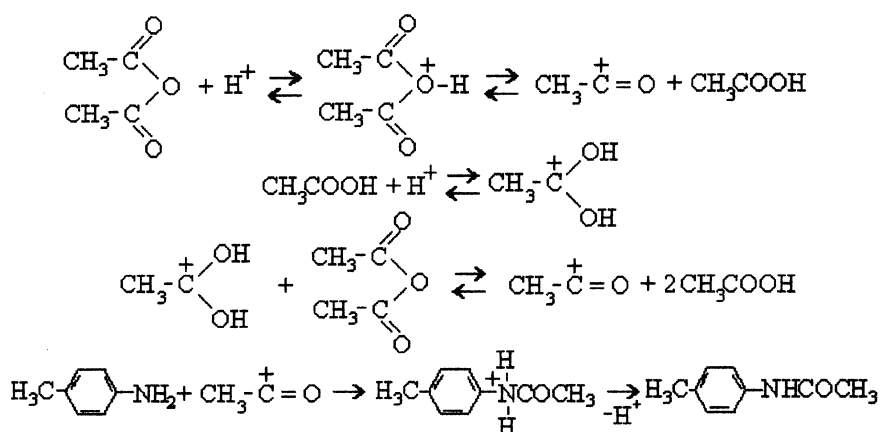


Рис. 1. Кінетика ацилювання 4-амінотолуену оцтовим ангідридом при 20 °С: 1 — втрата 4-амінотолуену; 2 — накопичення 4-ацетиламінотолуену. Тут і на рис. 1, 3, 4, 6 С — концентрація 4-ацетиламінотолуену і продуктів його перетворення, τ — час процесу.

ацилюється вже в процесі приготування розчину для окиснення і тому реагує з озоном як 4-ацетиламінотолуен (рис. 1) [3]:



При температурі 20 °С 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 озоноповітряною сумішшю: при 20 °С 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 метильна група переважно перетворюється у 4-ацетиламінобензилацетат (3.5 %), 4-ацетиламінобензилідендіацетат (10.5 %) та 4-ацетиламінобензойну ки-

Т а б л и ц я 1

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

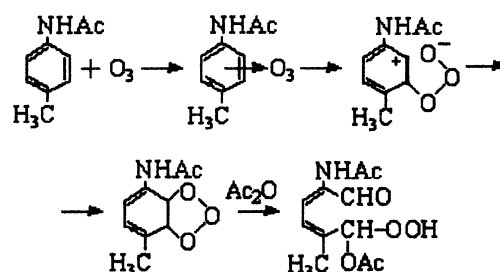
Продукти окиснення	Вихід, % (каталізатор [H ₂ SO ₄], моль/л)	
	—	0.8
Пероксиди	70.0	70.0
4-Ацетиламінобензил-ацетат	3.5	7.5
4-Ацетиламінобензиліден-діацетат	10.5	20.5
4-Ацетиламінобензойна кислота	14.3	—
Неідентифіковані продукти	1.7	2.0

* [ArCH₃]₀ = 0.4; [O₃]₀ = 4·10⁻⁴ моль/л; об'єм розчину 0.03 л.

слоту (14.3 %), причому продукти утворюються по-слідовно (табл. 1). В присутності каталітичних до-бавок сульфатної кислоти у системі накопичується 4-ацетиламінобензилацетат (7.5 %) та 4-ацетиламінобензилідендіацетат (20.5 %) (табл. 1). 4-Аце-тиламінобензойна кислота з'яв-ляється у системі лише після ви-черпного окиснення субстрату.

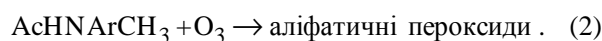
Щодо пероксидів, утворених у системі, необхідно зауважити їх досить високу стійкість до дії озону, що сприяє їх накопиченню з високим виходом (табл. 1). Вони добре розчиняються в оцтовій кислоті і оцтовому ангідриді, з високою швидкістю реагують з йодидом калію, при цьому протягом 1 год і 24 год утворюється одна і та ж кількість молекулярного йоду, яка відповідає одній гідропероксидній групі. Цей факт, а також стехіометричний коефіцієнт за озоном (при 20 °С $n = \Delta\text{O}_3/\Delta\text{ArCH}_3 \approx 1$) (табл. 2) дозволяють припустити, що кінцевий продукт окиснення 4-ацетиламінотолуену за арома-тичним кільцем містить одну гідропероксидну групу.

Відповідно до [5, 6], при таких витратах озону їх утворення може перебігати за схемою:



Отримані пероксиди при кімнатній температу-рі досить стійкі, термічний розклад їх стає помітним лише при температурах вище 30 °С (рис. 2). З під-вищенням температури швидкість термічної дест-рукції зростає, в системі з'являються алифатичні спи-р ти, альдегіди та кислоти [7].

Таким чином, отримані експериментальні да-ні свідчать про окиснення 4-ацетиламінотолуену озо-ном в оцтовому ангідриді за двома напрямками:



При цьому переважною є реакція (2).

Т а б л и ц я 2

Залежність стехіометричного коефіцієнта (n) озону від концентрації реагуючих речовин при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$C, \text{ моль/л}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	$C, \text{ моль/л}$	n
30	0.5	1.15	40	2.7	2.75
	1.8	1.20		3.6	3.50
	2.7	1.20	50	0.4	3.70
	3.6	1.22		1.0	4.00
40	0.5	2.00	1.5	4.80	
	1.8	2.25	2.3	5.85	

П р и м і т к и. Концентрація $([\text{O}_3]_0/[\text{ArCH}_3]_0)^{0.5} \cdot 10^2$, моль/л; $n = \Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{ArCH}_3]$.

Швидкість, селективність і склад продуктів озонування 4-ацетиламінотолуену в оцтовому ангідриді залежать від температури (рис. 3). З її ростом вміст пероксидів стає меншим (рис. 3, б), це можна пояснити їхньою термічною нестабільністю (рис. 2). Вихід 4-ацетиламінобензилідендіацетату теж знижується (рис. 3, в), але зростає вміст відповідної бензойної кислоти (рис. 3, г), що підтверджує послідовне утворення продуктів реакції і зростання реакційної здатності ацильованого альдегіду з ростом температури.

Роль сульфатної кислоти як катализатора ацилювання показана на рис. 4. Зміна її концентрації не впливає на швидкість та селективність окиснення 4-ацетиламінотолуену, проте впливає на склад продуктів реакції. По мірі збільшення в системі концентрації сульфатної кислоти зростає вміст 4-ацетиламінобензилідендіацетату, а вихід 4-ацетиламінобензойної кислоти є максимальним за відсутності мінеральної кислоти (рис. 4), оскільки ацилювання 4-ацетиламінобензальдегіду в цих умовах сповільнюється і він досить швидко перетворюється у 4-ацетиламінобензойну кислоту.

Реакція озону з 4-амінотолуеном в оцтовому ангідриді при температурах до 30°C має перший порядок по реагентах (рис. 5):

$$r_{\text{еф}} = k_{\text{еф}} [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0 \quad (3)$$

Стехіометричний коефіцієнт за озonom не залежить від концентрації реагуючих речовин і близький до 1 (табл. 2). Стехіометричний коефіцієнт визначався за співвідношенням $n = \Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{ArCH}_3]$,

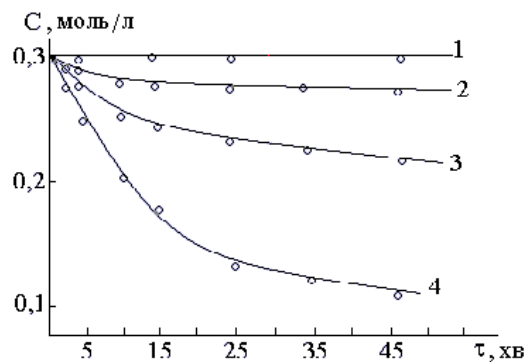


Рис. 2. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів 4-ацетиламінотолуену при 20 (1); 30 (2); 40 (3); 50°C (4).

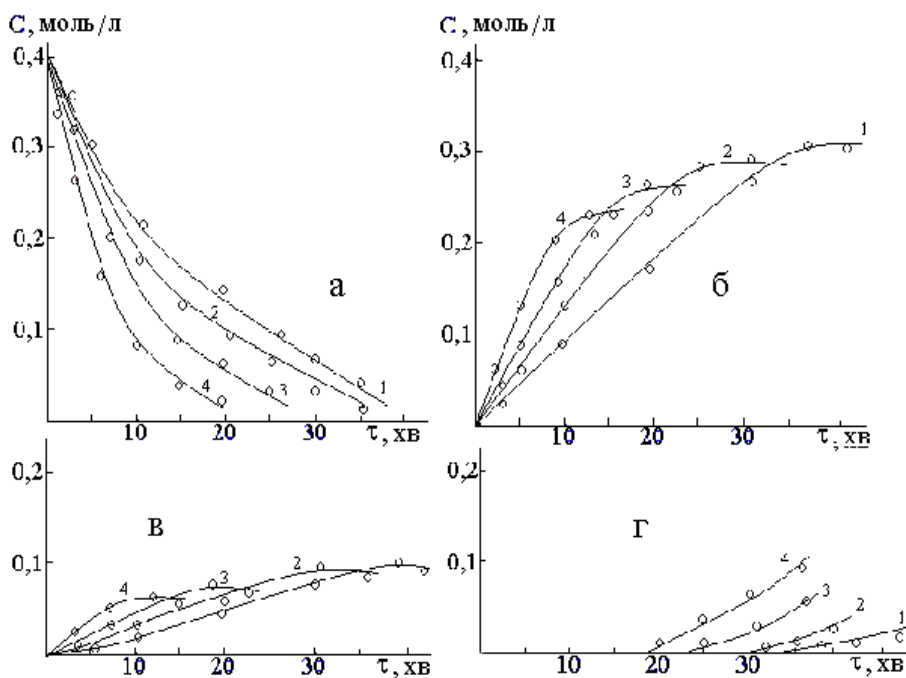


Рис. 3. Вплив температури на кінетику окиснення 4-ацетиламінотолуену в оцтовому ангідриді ($[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$; $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.8$ моль/л): 1 — 10 ; 2 — 20 ; 3 — 30 ; 4 — 40°C . а — витрата 4-ацетиламінотолуену; б — накопичення пероксидів; в — накопичення 4-ацетиламінобензилідендіацетату; г — накопичення 4-ацетиламінобензойної кислоти.

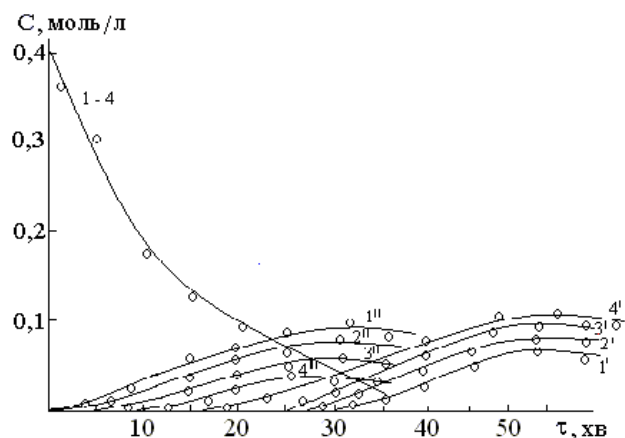


Рис. 4. Вплив концентрації сульфатної кислоти на склад продуктів окиснення: 1 — 0.8; 2 — 0.6; 3 — 0.4; 4 — 0.2 моль/л. Позначки без штриху — витрачання 4-ацетиламінотолуену, зі штрихом — накопичення 4-ацетиламінобензойної кислоти, з подвійним штрихом — накопичення 4-ацетиламінобензилідендіацетату.

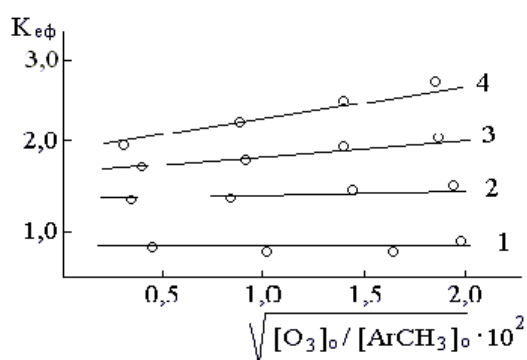


Рис. 5. Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і 4-ацетиламінотолуену при температурах 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 °C (4).

де ΔO_3 і $\Delta ArCH_3$ — витрати озону та 4-амінотолуену за 60 хв у молях.

Витрати субстрату визначали методом газорідинної хроматографії (див. вище) (рис. 6), витрати озону — за озонограмою (рис. 6) за формулою:

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

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

При температурах вище 30 °C ефективна константа швидкості витрати озону в умовах дослідів

лінійно залежить від $([O_3]_0/[ArCH_3]_0)^{0.5}$. Відповідно до даних рис. 5

$$k_{\text{эф}} = k' + k''([O_3]_0/[ArCH_3]_0)^{0.5}; \quad (5)$$

$$r_{\text{эф}} = k'[ArCH_3]_0[O_3]_0 + k''[ArCH_3]_0^{1.5}[O_3]_0^{0.5}, \quad (6)$$

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]:

$$r_{O_3}'' = k''[ArCH_3]_0^{1.5}[O_3]_0^{0.5}. \quad (7)$$

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] ($r_{O_3} = k''[O_3]r_i^{0.5}$, де $r_i \sim [ArCH_3]_0[O_3]_0$ — швидкість ініціювання процесу). На наявність ланцюгового механізму при температурі вище 30 °C також вказує залежність величини стехіометричного коефіцієнта озону від концентрації реагуючих речовин (табл. 2).

Характерно, що в умовах ланцюгового механізму витрачання озону 4-ацетиламінотолуен окиснюється неланцюговим шляхом. Про це свідчить декілька фактів: експериментальний вираз для швидкості окиснення 4-ацетиламінотолуену ($r = k_{\text{эф}}[ArCH_3]_0[O_3]_0$); константа швидкості окиснення 4-ацетиламінотолуену у вивченому температурному інтервалі (20—50 °C) не залежить від концентрації реагентів (при 40 °C і $[ArCH_3]_0 = 0.1\text{—}0.5$; $[O_3]_0 =$

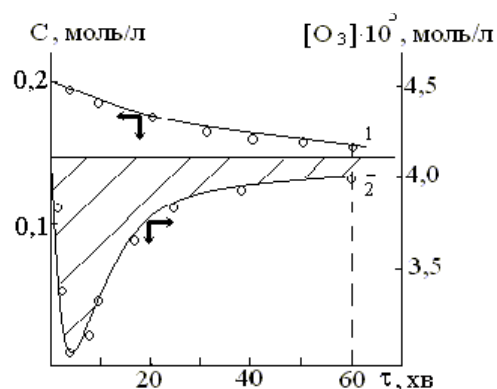


Рис. 6. Кінетика окиснення 4-ацетиламінотолуену в оцтовому ангідриді при 20 °C ($[ArCH_3]_0 = 0.2$; $[O_3]_0 = 4.2 \cdot 10^{-5}$; $[H_2SO_4]_0 = 0.8$ моль/л): 1 — зміна концентрації 4-ацетиламінотолуену, 2 — озону у газовій фазі.

$= (0.07 - 5.70) \cdot 10^{-5}$ моль/л; $k_{\text{ArCH}_3} = 1.58$ л/моль·с; при 50°C $k_{\text{ArCH}_3} = 1.88$ л/моль·с).

Неланцюгове окиснення 4-ацетиламінотолуєну вказує на те, що озон витрачається за ланцюговим механізмом у 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. 2). Це може свідчити про те, що ланцюгове витрачання озону є результатом його реакції з низькомолекулярними кисневмісними сполуками — продуктами термічного розкладу пероксидів, наприклад, аліфатичними альдегідами, що, як правило, окиснюються за ланцюговим механізмом [8].

Таким чином, показано, що у розчині оцтового ангідриду 4-амінотолуєн реагує з озоном як 4-ацетиламінотолуєн. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання оцтовим ангідридом, яке в умовах дослідження завершується в процесі розчинення 4-амінотолуєну. В присутності мінеральної 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-амінотолуєну озоном в оцтовому ангідриді перебігає за іонно-радикальним механізмом, відповідно до якого 4-ацетиламінотолуєн окиснюється за неланцюговим механізмом, а озон витрачається за двома механізмами: при температурі до 30°C 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.

РЕЗЮМЕ. Изучено жидкофазное окисление 4-аминотолуэна озоном в уксусном ангидриде в присутствии минеральных кислот. Показано, что в уксусном ангидриде в присутствии сульфатной кислоты 4-аминотолуэнон быстро ацилируется уже в процессе приготовления раствора для окисления и реагирует с озоном как 4-ацетилами-

нолуэнон преимущественно по ароматическому кольцу с образованием алифатических пероксидов (70.0 %). Среди продуктов окисления по метильной группе идентифицированы 4-ацетиламинобензилацетат (7.5 %) и 4-ацетиламинобензилдиацетат (20.5 %). В условиях исчерпывающего окисления субстрата появляется 4-ацетиламинобензойная кислота. Обнаружен цепной механизм расхода озона. Определены эффективные константы скорости реакции озона с 4-ацетиламинотолуэном при различных температурах.

SUMMARY. The liquid phase oxidation of 4-aminotoluene by ozone acetic anhydride in the presence of mineral acids is studied. In acetic anhydride in the presence of sulfuric acid 4-aminotoluene quickly acetylated during preparative of the solution for oxidation and reacts with ozone as a 4-acetylaminotoluene preferably on the aromatic ring with formation of aliphatic peroxides (70.0 %). Among the products of oxidation of methyl groups were identified the 4-acetylaminobenzylacetate (7.5 %) and 4-acetylaminobenzylidendiacetate (20.5 %). Under conditions of exhaustive oxidation of the substrate in system was accumulated 4-acetylaminobenzoic acid. A chain mechanism cost of ozone was discovered. The effective rate constant of reaction of ozone with 4-acetyl-aminotoluene at different temperatures was determined.

1. Галстян А.Г., Бушуев А.С., Соломянный Р.Н. // Журн. прикл. химии. -2008. -**81**. -Вып. 7. -С. 1120—1123.
2. Галстян А.Г., Бушуев А.С., Солом'яний Р.М., Галстян Г.А. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 7. -С. 57—61.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. -М.: Мир, 1973.
4. Седых А.А., Галстян А.Г. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, № 1. -С. 125—128.
5. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. -Луганськ: СУДУ, 2000.
6. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Non-olefinic Compounds. -New-York; London: Academic Press, 1982. -Vol. 2.
7. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. -М.: Химия, 1969.
8. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1979. -№ 6. -С. 1205—1212.
9. Барышников С.В., Медведев Р.Б., Фиалков Ю.Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии -Киев.: Виц. шк., 1986.