УДК 546.214:547.7

П.Ю.Андреєв

РЕАКЦІЯ МЕТИЛПОХІДНИХ П'ЯТИЧЛЕННИХ ГЕТАРЕНІВ З ОЗОНОМ У РОЗЧИНІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Досліджено реакцію озонування метилпохідних піролу, фурану і тіофену в розчині оцтової кислоти. В якості первинних продуктів виявлено пероксидні сполуки, які, вірогідно, є димерами лінійної будови. Запропоновано механізм взаємодії озону з наведеними гетаренами. З'ясовано особливості окиснення 2-метилтіофену озоном. Досліджено кінетику озонолітичних реакцій метилпохідних п'ятичленних гетаренів, знайдено константи швидкості та експериментальні стехіометричні коефіцієнти за озоном.

ВСТУП. Для п'ятичленних гетаренів та їх алкілпохідних характерна висока активність у реакціях, які перебігають за електрофільним механізмом, що пояснюється розподілом між п'ятьма атомами шістьох π-електронів. Вони відносяться до групи π-електрононадлишкових гетероциклів [1]. Відомо, що первинна електрофільна атака може відбуватися як по гетероатому, так і по атому карбону в α-положенні та значно меншою мірою у β-положенні. Електрофільна атака по гетероатому послаблюється надлишком на ньому позитивного π-заряду. Переважна атака електрофіла по атому карбону в α-положенні пов'язана з істотно більшим значенням індексу вільної валентності у порівнянні з карбоном β-положення [2]. У роботах [1—4] докладно розглянуто реакції електрофільного заміщення алкілпохідних п'ятичленних гетаренів, однак є мало робіт з дослідження реакції цих сполук з таким електрофільним окислювачем, як озон. Нами вивчена реакція метилпохідних піролу, фурану і тіофену з озоном у розчині льодяної оцтової кислоти.

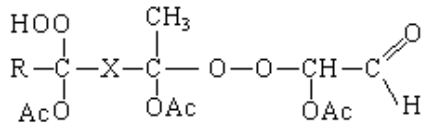
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Окиснення метилгетаренів проводили в термостатованому реакторі, що представляє собою скляну чотирьохгорлу колбу об'ємом 0.1 дм^3, забезпечену швидкохідною турбінною мішалкою, барботером і зворотним холодильником. У реактор завантажували 0.05 дм^3 льодяної оцтової кислоти, розрахункову кількість метилгетарену і подавали озоноповітряну суміш зі швидкістю $3.3\cdot10^{-3}$ дм^3/с. Кількість вихідних гетаренів у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі ЛХМ-80 з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці завдовжки 2 м, заповненої носієм — Chromaton N-AW з нанесеною на нього нерухомою фазою ПНФС-6. Пероксиди визначали йодометричним методом, що описаний у роботі [5]. Концентрацію тіофен-2-карбонової кислоти встановлювали лужним титруванням.

Для визначення концентрації озону в газовій фазі використовували спектрофотометричний метод, заснований на вимірюванні оптичної густини газового потоку УФ-області (254—290 нм). Кінетику витрачання озону вивчали за допомогою спектрофотометра Spektromom-202, у вимірювальну камеру якого поміщали проточну кювету з кварцевими вікнами. Матеріал кювети — тефлон. Вимірювання проводили в проточній кюветі. Чутливість приладу за озоном становила 10^{-7} моль/дм^3.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботах [6, 7] показано, що при озонуванні 2-метил- та 2,3-диметилфурану в хлороформі поглинається 1.5—1.7 моль озону на моль субстрату з утворенням гліоксалю, мурашиної, оцтової кислоти та метил- і диметилгліоксалю, при цьому відбувається значне осмолення реакційного розчину (таблиця). Утворення метил- і диметилгліоксалю, на думку авторів, пов'язано з дією озону на іонні структури 2-метил- та 2,3-диметилфурану.

Нами показано, що при окисненні 2-метил- (I), 2,5-диметилфурану (II), 2-метилпіролу (III) та 2-метилтіофену (IV) озоном у розчині оцтової кислоти при 290 К в якості первинних продуктів виявлені пероксидні сполуки, які, вірогідно, є димерами лінійної будови:

© П.Ю.Андреєв, 2012



де X — NH, O, S; R — H або CH_3.

При гідролізі наведеного пероксиду утворюються гліоксаль, мурашина і оцтова кислота та відсутні метил- і диметилгліоксаль. На відміну від даних робіт [6, 7] експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону $n_{екс}$ близький до 2 молів на моль сполук I–IV (таблиця).

Стехіометричні характеристики взаємодії озону з метилпохідними I–IV у льодяній оцтовій кислоті при 290 К ($[ArH]_o = 1.0 \cdot 10^{-2}$, $[O_3]_o = = 4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3

Метилгетарен	n, моль O / моль ArH		Концентрація пероксидів після витримки, моль/дм$^3 \cdot 10^2$,		$k_{еф}$, дм^3/моль·с
	[6, 7]	$n_{екс}$	1 год	10 год	
I	1.58	1.98	0.98	1.92	$1.7 \cdot 10^3$
II	1.53	1.89	0.95	1.85	$1.8 \cdot 10^3$
III	—	1.96	1.05	1.98	$2.6 \cdot 10^3$
IV	—	2.12	0.92	1.77	48.8
2,3-Диметилфуран	1.68	—			
2,4-Диметилфуран	1.62	—			

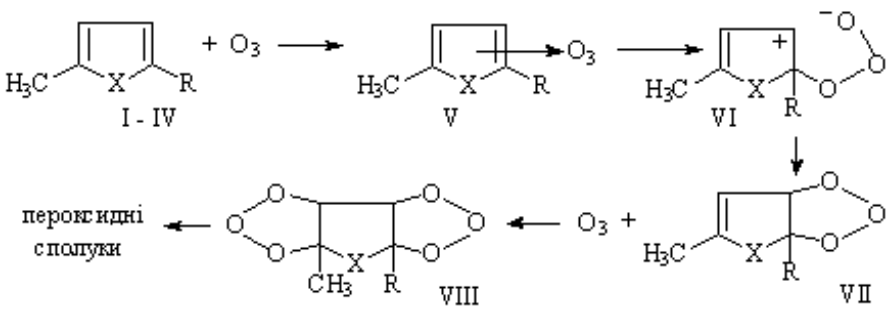
Досліджувані пероксиди реагують з йодистим калієм у дві стадії: протягом першої, швидкої (тривалість 1 год), виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентній одній кінцевий гідропероксидній групі, а протягом другої, повільної (протягом 10 год) — ще однієї (таблиця). Відповідно до літературних даних [8] легше вступають у рекцію з йодистим калієм гідропероксідні групи, значно важче відновлюються пероксидні групи, за своєю природою відповідні діалкілпероксидам. При лужному гідролізі пероксидних сполук, отриманих при озонолізі сполуки III, виділяється аміак, вихід якого близький до кількісного відносно прореагованої сполуки III. Наведені факти підтверджують будову пероксиду та продуктів його гідролізу.

На відміну від I–III при окисненні озоном IV поряд з продуктами озонолізу гетероароматичного кільця було ідентифіковано тіофен-2-карбонову кислоту з виходом близько 9 % відносно прореагованої сполуки IV.

Озон у реакції з гетаренами I–IV проявляє себе типовим електрофілом і реагує з ними по ароматичному кільцю з утворенням продуктів руйнування ароматичної системи — пероксидів, що відповідає даним робіт [7, 9], в яких показано, що озон, як специфічний агент подвійного зв'язку, атакує зв'язок ароматичної системи, що володіє найменшою енергією локалізації.

Виходячи з викладеного вище, можна припустити, що взаємодія озону з гетаренами I—IV може бути представлена у вигляді схеми 1, згідно з якою реакція перебігає відповідно до класичного механізму, що включає стадію утворення π-комплексу (V), далі відбувається первинна атака озону по незаміщеному атому карбону в α-положенні з утворенням σ-комплексу (VI), який переходить в озонід (VII). Отриманий озонід VII приєднує ще одну молекулу озону та трансформується в діозонід (VIII) і потім, з розкриттям циклу, — у димерний пероксид лінійної будови, описаний вище. Вірогідність первинної атаки озону на атом карбону в α- або β-положенні диметилпохідного II нами не розглядалась, тому що це не впливає на будову озоніду VII. Так само, як і можливість приєднання в α- або β-положення до озоніду VII другої молекули озону (схема 1).

Ідентифікація при окисненні озоном сполуки IV, поряд з продуктами озонолізу гетеро-



X : O (I,II), NH (III), S (IV); R : H (I,III,IV) або CH_3 (II).

Схема 1

ароматичного кільця близько 9 % тіофен-2-карбонової кислоти (X) свідчить про взаємодію озону з IV за двома конкуруючими напрямками: по гетероароматичному кільцю (А) та по метальній групі (Б), відповідно до схеми:

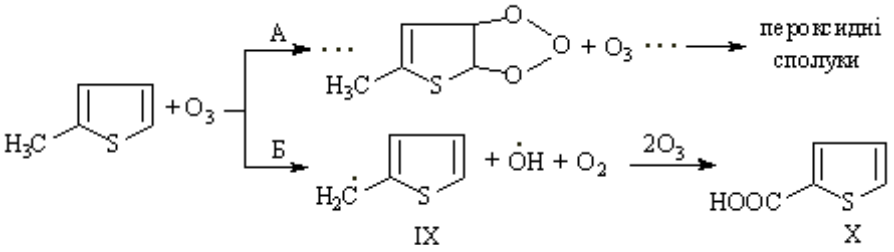


Схема 2

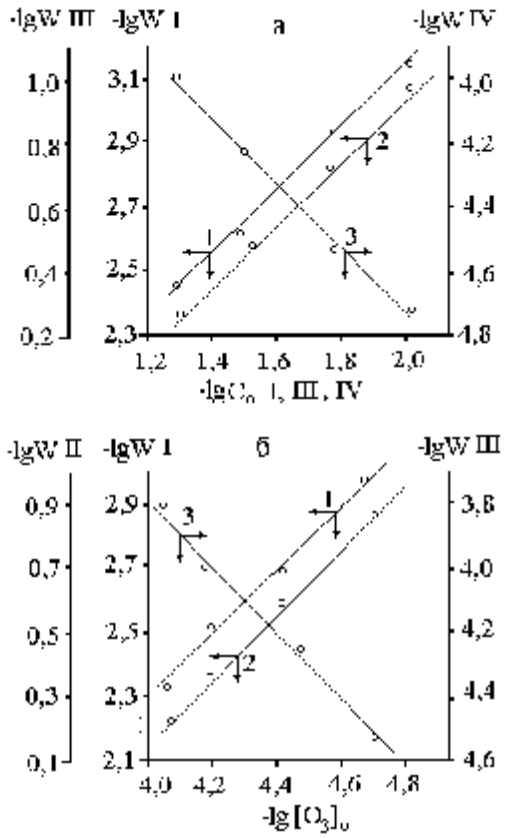
Напрям А схеми 2, для якого кінцевими є продукти деструкції гетероароматичного кільця (пероксидні сполуки), докладно описаний схемою 1. У відповідності з літературними [10] та експериментальними даними взаємодія озону по метальній групі сполуки IV відбувається з утворенням радикальних продуктів IX, які приєднують ще два молі озону та переходять у X. Вірогідність перебігу озонолітичного перетворення IV за схемою 2 також підтверджується значенням експериментально знайденого стехіометричного коефіцієнту за озоном ($n_{екс}$>2) та дещо нижчим вмістом пероксидних продуктів (таблиця) у порівнянні з I–III. Основним у реакції сполуки IV з озоном є напрям А.

Можливість окиснення IV по метальній групі на відміну від сполук I–III пов'язано з більшою стійкістю тіофенового кільця та максимальною схожістю його властивостей з бензеном [3]. Тобто за аналогією властивості IV наближаються до толуену, а з літературних джерел відомо, що селективність окиснення толуену озоном по метальній групі складає 16 % [11].

Для отримання додаткової інформації про механізм досліджуваних реакцій були вивчені кінетичні особливості реакцій метилпохідних I–IV з озоном у середовищі льодяної оцтової кислоти при 290 К. Кінетику реакції вивчали, вимірюючи початкові швидкості витрачання озону на виході з реактора в газовій фазі [12]. Поточну концентрацію озону в рідкій фазі у реакції зі сполуками I–IV визначали на спектрофотометрі Spektromom-202 за допомогою безградієнтного по газовій фазі реактора типу "каталітична качка", в якому змішування газової і рідкої фаз досягалося за рахунок його струшування зі швидкістю, що дозволяє працювати в кінетичній області. На відміну від барботажного методу поточна концентрація озону в газовій фазі залишалася постійною по всій довжині реактора, рівною концентрації озону в газовій фазі на виході з реактора.

Визначено, що кінетика витрачання озону в реакціях з гетаренами I–IV підпорядковується бімолекулярному закону (рисунок) і має перший порядок по кожному з вихідних реагентів:

$$-\frac{d[O_3]}{d\tau} = k_{еф}\cdot[ArCH_3]_0\cdot[O_3]_0\,, \qquad (1)$$



Залежність швидкості окиснення (W) від початкової концентрації гетаренів I, III, IV (*а*) та O_3 (*б*) у логарифмічних координатах при 290 К: *1* — I, *2* — III, *3* — IV. V_{O_2} = 3.3·10^{-3} дм^3/с, $[O_3]_0$ = 4.0·10^{-5} моль/дм^3 (*а*), $[ArH]_0$ = 0.03 моль/дм^3 (*б*).

де $k_{еф}$ — ефективна константа швидкості реакції озону зі сполуками I–IV, що враховує всі види взаємодії реагентів, дм^3/моль·с.

Встановлено, що озон витрачається за неланцюговим механізмом. Припинення подачі озону до реакційної маси повністю зупиняє окиснення. Як видно з даних таблиці, швидкість окиснення сполук I–IV значною мірою визначається природою гетероатома в ароматичному кільці. Ефективна константа швидкості знижується в ряду: III > II > I > IV.

ВИСНОВКИ. Показано, що при окисненні сполук I–IV озоном у розчині оцтової кислоти при 290 К в якості первинних продуктів ідентифіковано димерні пероксиди лінійної будови, а у випадку IV поряд з пероксидами – тіофен-2-карбонову кислоту з виходом близько 9 %.

Механізм реакції озону з гетаренами I–IV включає стадію утворення π- і σ-комплексу, що переходить в озонід, який приєднує ще одну молекулу озону і трансформується в діозонід, а потім, з розкриттям циклу, — у пероксидні сполуки. Реакція озону з IV перебігає за двома конкуруючими напрямками: по гетероароматичному кільцю та по метальній групі. Реакція сполук I–IV підпорядковується бімолекулярному закону і має перший порядок по кожному з реагуючих речовин. Ефективна константа швидкості знижується в ряду: III > II > I > IV.

РЕЗЮМЕ. Исследована реакция озонирования метилпроизводных пиррола, фурана и тиофена в растворе уксусной кислоты. В качестве первичных продуктов обнаружены пероксидные соединения, которые, вероятно, являются димерами линейного строения. Предложен механизм взаимодействия озона с приведенными гетаренами. Выяснены особенности окисления 2-метилтиофена озоном. Исследована кинетика озонолитических реакций метилпроизводных пятичленных гетаренов, найдены константы скорости, экспериментальные стехиометрические коэффициенты по озону.

SUMMARY. Study of the reaction of ozone methyl derivatives of pyrrole, furan and thiophene in acetic acid solution. The primary products observed peroxy compounds which are probably a dimer of a linear structure. A mechanism of interaction of ozone with the above getarenami. Clarify the features of the oxidation of 2-methylthiophene ozone. The kinetics of the reactions ozonolityc of methyl derivatives of five-membered getarenov found the rate constant, the experimental stechiometric coefficients for ozone.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Джоуль Дж., Смит Г.* Основы химии гетероциклических соединений. -М.: Мир, 1975.
2. *Пакет Л.* Основы современной химии гетероциклических соединений. -М.: Мир, 1971.
3. *Эльдерфилд Р.* Гетероциклические соединения / Пер. с англ. -М.: Изд-во иностр. лит., 1953. -Т. 1.
4. *Катрицкий А., Лаговская Дж.*. Химия гетероциклических соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. *Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т.* // Изв. АН СССР. Сер.хим. -1979. -№ 6. -С. 1205—1212.
6. *Wibaut J.P.* // J. Chem. phys. at phys.-chem. biol. -1956. -№ 1. -P. 111—118.
7. *Jibben B.P., Wibaut J.P.* // Rec. trav. chim. -1960. -**79**, № 4. -P. 342—360.
8. *Эмануэль Н.М.* Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. -М.: Химия,1969.
9. *Bailey P.S.* // Chem. Rev. -1958. -**58**, № 4. -P. 925—1010.
10. *Pryor W.P., Gleicher G.J., Churk D.F.* // J. Org. Chem. -1983. -**48**, № 23. -P. 4198.
11. *Галстян Г.А., Плужник И.М.* // Вісн. Східноукраїнського держ. ун-ту. -1999. -**20**, № 4. -С. 18—19.
12. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.

Інститут хімічних технологій
Східноукраїнського університету ім. В.Даля, Рубіжне

Надійшла 30.01.2012