

УДК 546.214:547.7/8

**П. Ю. Андрєєв, І. П. Погорєлова, М. В. Шипідченко**

Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля

Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)

Кафедра загальнохімічних дисциплін

вул. Леніна, 31, Рубіжне, 93000

## ОКИСНЕННЯ 2-ПІКОЛІНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Вивчена реакція 2-піколіну з озоном у розчині оцтової кислоти. Встановлено, що озон взаємодіє з 2-піколіном по трьох напрямках: по гетероароматичному кільцю, по вільній парі електронів атому нітрогену та по металній групі. Основними продуктами деструктивного окиснення гетероароматичного кільця є пероксидні сполуки. Серед продуктів ароматичного характеру ідентифіковані 2-піколін-N-оксид та 2-піколінова кислота. Реакція 2-піколіну з озоном у розчині оцтової кислоти має перший порядок за кожним з вихідних реагентів.

**Ключові слова:** окиснення, озон, 2-піколін, оцтова кислота, 2-піколінова кислота, пероксидні сполуки.

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]. Дослідження реакцій алкілпохідних гетаренів у органічних розчинниках раніше не проводились. У зв'язку з цим для розширення уявлень про процеси окиснення алкілгетаренів представляє інтерес вивчити кінетичні закономірності та механізм реакції 2-піколіну з озоном в оцтовій кислоті.

### Матеріали та методи дослідження

Окиснення 2-піколіну проводили в скляній колонці з дрібнопористою перетинкою для диспергування газової суміші. У реактор завантажували 40 мл льодяної оцтової кислоти і розрахункову кількість 2-піколіну, реактор термостатували і подавали озono-повітряну суміш зі швидкістю  $9,3 \cdot 10^{-3}$  дм<sup>3</sup>/с (концентрація озону у суміші складала  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>).

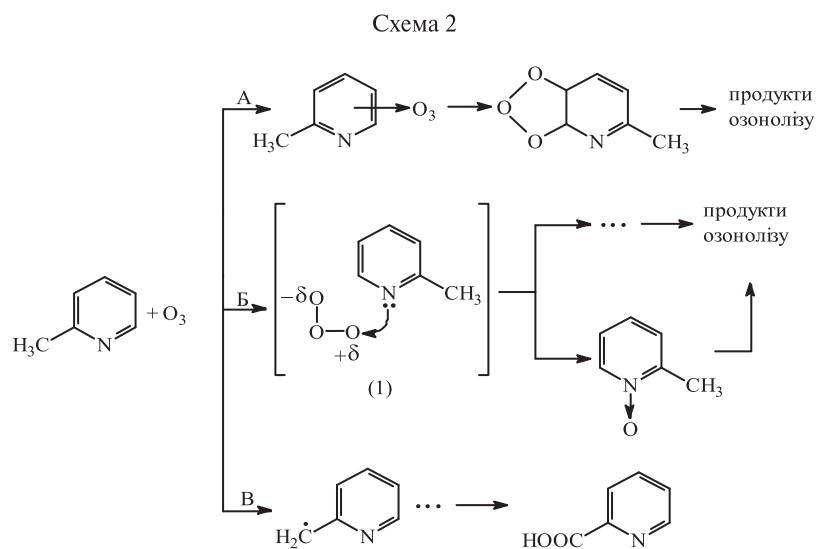
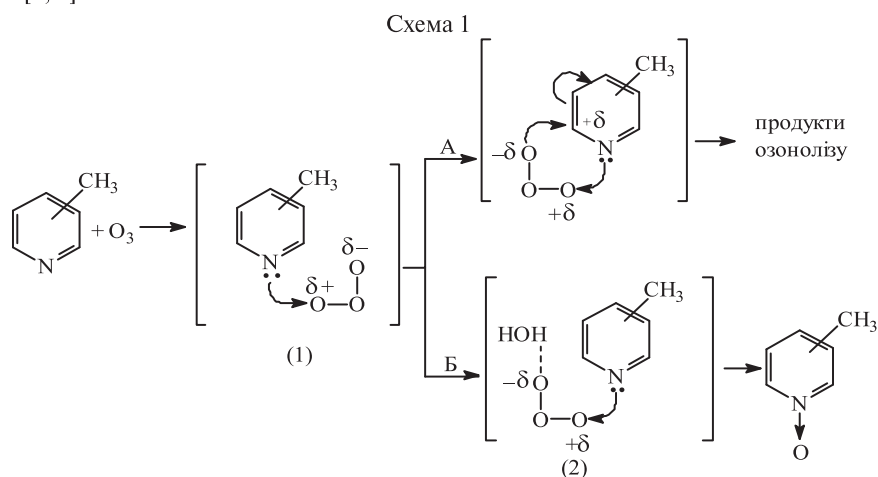
Озон отримували на лабораторному озонаторі, що представляє собою систему послідовно з'єднаних скляних елементів (U-подібні трубки), в які вмонтовані електроди у вигляді мідних стрижнів, наповнених 5% - ним розчином мідного купоросу. Озонатор розміщений у скляній посудині, через яку для охолодження озонатора циркулювала вода. Осушене повітря дозували на ротаметрі типу РС-3А та подавали на озонаторну установку. На електроди подавали напругу від трансформатора типу НОМ-10.

Кількість 2-піколіну визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі "ЛХМ-80" з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 2м, заповненою носієм — хроматоном 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 л·год<sup>-1</sup>, швидкість кисню 18 л·год<sup>-1</sup>. Кількість 2-піколін-N-оксиду визначали ваговим методом. Для виділення 2-піколін-N-оксиду з реакційної маси відганяли розчинник та непрореагований 2-піколін, потім екстрагували толуолом, відганяли, а погон охолоджували. 2-Піколін-N-оксид, який випадав у осад фільтрували та сушили над CaCl<sub>2</sub>. Кількість пероксидних сполук та концентрацію озону у рідкій фазі визначали йодометричним титруванням 0,05 N розчином натрію тіосульфату. Концентрацію 2-піколінової кислоти знаходили лужним титруванням 0,05 N розчином гідроксиду натрію, після випарування розчинника.

### Результати дослідження та їх аналіз.

Раніше, на прикладі озонування гомологів піридину у водному розчині показано, що основним напрямом є атака озону на вільну пару електронів атома нітрогену відповідно до схеми 1 [1, 2]:



Атака озону на вільну пару електронів атома нітрогену перебігає з утворенням перехідного стану (1), який далі перетворюється за двома напрямками. Більш пріоритетним є напрям (Б), за яким селективність N-окисдування ізомерних піколінів складає 55 - 75% в залежності від положення метальної групи. Ці дані пояснюються акцепторними властивостями розчинника який за рахунок гідрогенового зв'язку стабілізує перехідний стан (2).

Нами досліджено реакцію 2-піколіну з озоном у розчині льодяної оцтової кислоти. Встановлено, що при озонуванні 2-піколіну при 293 К озон відразу ж атакує гетарен по трьом конкуруючим напрямкам: по С – С зв'язках гетероароматичного кільця (А), по неподіленій парі електронів атому нітрогену (Б) та по метальній групі (В), що підтверджується співвідношенням продуктів реакції. (схема 2)

Основними продуктами деструктивного окиснення гетероароматичного кільця є пероксидні сполуки. Серед продуктів ароматичного характеру ідентифіковані 2-піколін-N-оксид та 2-піколінова кислота (рис. 1). Продукти зі збереженою ароматичною структурою та продукти деструктивного озонолізу гетероароматичного кільця накопичуються паралельно.

З рисунку 1 видно, що основними продуктами окиснення 2-піколіну є пероксидні сполуки, вихід яких складає понад 79% (схема 2, напрямок А). Продуктом атаки озону по парі електронів нітрогену є 2-піколін-N-оксид, концентрація якого проходить максимум і далі знижується (рис. 1) з утворенням продуктів озонолізу (схема 2, напрямок Б), що добре узгоджується з літературними даними (відомо що константа швидкості окиснення N-оксидів на порядок вища за вихідні гетарени [3]). Максимальний вихід 2-піколін-N-оксиду не перевищує 21,1%, розраховуючи на прореагований гетарен, при ступеню його конверсії близько 26%. У якості продуктів окиснення 2-піколіну по метальній групі ідентифіковано 2-піколінову кислоту (схема 2, напрямок В), вихід якої не перевищує 10,8% (рис. 1).

Відомо, що озон атакує виключно карбон-карбонів зв'язки ароматичного кільця 2-піколіну, не зачіпаючи карбон-нітрогенового зв'язку. У відповідності з експериментальними та літературними [4 - 6] даними атака озону по С – С зв'язках 2-піколіну (напрямок А у схемі 2) може бути більш детально представлено схемою 3, згідно з якою реакція перебігає через утворення  $\pi$ - (1) та  $\sigma$ -комплексу (2), який трансформується у озонід (3) і далі у мономерний

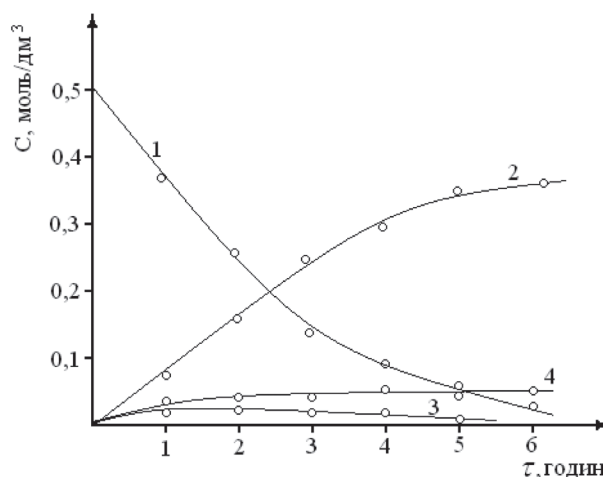
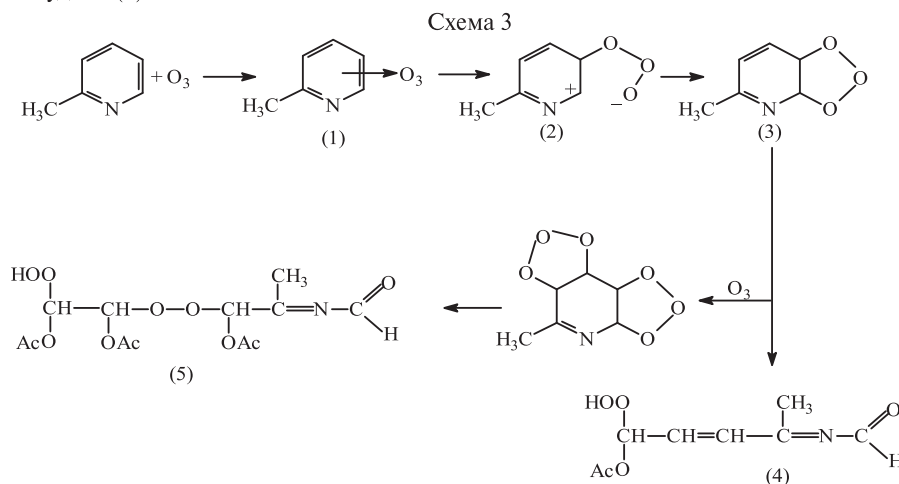


Рис. 1 Окиснення 2-піколіну озonom у розчині оцтової кислоти при 293 К.

$$W_{O_2} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{с}; [ArH]_0 = 0,5; [O_3]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

1 – 2-піколін, 2 – пероксиди, 3 – 2-піколін-N-оксид, 4 – 2-піколінова кислота

гідропероксид (4), або з приєднанням ще однієї молекули озону у димерний пероксид лінійної будови (5):



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 1,8 моль на моль 2-піколіну. Досліджувані пероксиди реагують з йодистим калієм у дві стадії: протягом першої, швидкої (протягом години), виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентній одній кінцевій гідропероксидній групі; протягом другої, повільної (12 години) - ще однієї, але близько 45% від кількості вихідного 2-піколіну. Відповідно до літературних даних [7] легше вступають в реакцію з йодистим калієм гідропероксидні угруповання, значно важче відновлюються пероксидні групи, по своїй природі відповідні діалкілпероксидам.

Наведені експериментальні та літературні дані свідчать, що частина мольозоніду (3) з розкриттям циклу переходить у мономерний гідропероксид (4), а частина приєднує ще одну молекулу озону і утворює діозонід і далі димерний пероксид лінійної будови (5). Додатковим підтвердженням запропонованої схеми взаємодії 2-піколіну з озonom за трьома напрямками є отримані кінетичні дані. Нами встановлено, що реакція 2-піколіну з озonom у розчині оцтової кислоти має перший порядок за кожним з вихідних реагентів (рис. 2) та виражається наступним рівнянням:

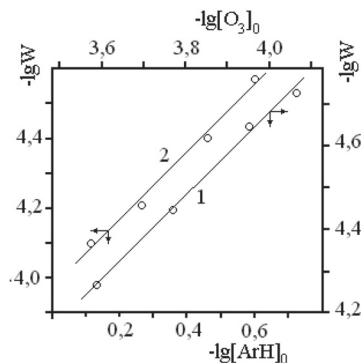


Рис. 2 Залежність початкової швидкості окиснення 2-піколіну від концентрації озону (1) та 2-піколіну (2).  $T=293\text{K}$ ;  $W_{O_2}=9,5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{с}$

Озон витрачається за неланцюговим механізмом. Припинення подачі озону до реакційної маси повністю зупиняє окиснення. Ефективна константа швидкості окиснення 2-піколіну озonom у оцтовій кислоті (з урахуванням усіх можливих перетворень) дорівнює  $k_{\text{ef}} = 0,42$  л/(моль×с). Ефективну константу швидкості розраховували по початкових швидкостях витрачання 2-піколіну.

## Висновки

1. Встановлено, що при озонуванні 2-піколіну при 293 К атакує гетарен по трьом конкуруючим напрямкам: по С – С зв'язках гетероароматичного кільця, по неподіленій парі електронів атому нітрогену та по металній групі.

2. Основними продуктами окиснення 2-піколіну є мономерні чи димерні пероксидні сполуки лінійної будови, вихід яких складає понад 79%. Продуктом атаки озону по парі електронів нітрогену є 2-піколін-N-оксид, концентрація якого проходить максимум і далі знижується (вихід 2-піколін-N-оксиду не перевищує 21,1%, при ступеню конверсії 2-піколіну 26%). У якості продуктів окиснення 2-піколіну по металній групі ідентифіковано 2-піколінову кислоту з виходом 10,8%.

3. Реакція 2-піколіну з озonom у розчині оцтової кислоти має перший порядок за кожним з вихідних реагентів. Ефективна константа швидкості окиснення 2-піколіну озonom у оцтовій кислоті дорівнює  $k_{\text{ef}} = 0,42$  л/(моль×с).

## Література.

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями в жидкой фазе – Луганск: ВНУ им. В. Даля – 2004. – 272 с.
2. Тюпало Н.Ф., Бернашевский Н.В. Исследование реакции гомологов пиридина в водных растворах // Док. АН СССР. – 1980. – Т. 253. – № 4. – С. 890-894.
3. Якоби В.А. Озонирование ароматических соединений // Реакционная способность органических соединений: Сб. труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1978. – № 103. – С. 66 – 92.
4. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic Compounds.// N-Y, L. Academic Press.- 1982.- 497p.
5. Bailey P. S., Ward J. W. Complexes of ozone with carbon  $\pi$ -systems // J. Amer. Chem. Soc. - 1971. - V. 93. - P. 3552-3555.
6. Bailey P. S., Ward J. W., Carter T. P., Nich Jr. E., Ficher C. M., Khashab A-I. Y. Studies conceiving complexes of ozone with carbon system // J. Amer. Chem. Soc. -1974. - V. 96, №14. - P. 6136-6140.
7. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. - М.: Химия.-1969.- 495с.

**П. Ю. Андреев, И. П. Погорелова, М. В. Шипидченко**

Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля

Институт химических технологий (г. Рубежное)

Кафедра общехимических дисциплин

ул. Ленина, 31, Рубежное, 93000

## ОКИСЛЕНИЕ 2-ПИКОЛИНА ОЗОНОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

### Резюме

Изучена реакция 2-пиколина с озonom в растворе уксусной кислоты. Установлено, что озон взаимодействует с 2-пиколином по трем направлениям: по гетероароматическому кольцу, по свободной паре электронов атома азота и по метильной группе. Основными продуктами деструктивного окисления гетероароматического кольца являются пероксидные соединения. Среди продуктов ароматического характера идентифицированы 2-пиколин-N-оксид и 2-пиколинова кислота. Реакция 2-пиколина с озonom в растворе уксусной кислоты имеет первый порядок по каждому из исходных реагентов.

**Ключевые слова:** окисление, озон, 2-пиколин, уксусная кислота, 2-пиколинова кислота, пероксидные соединения.

**P. Yu. Andreev, I. P. Pogorelova, M. V. Shipidchenko**

The East-Ukrainian National University named after V. Dal'

Institute of Chemical Technology (Rubizhne)

st. Lenina, 31, Rubezhnoe, 93000

## OXIDATION OF 2-PICOLINE OF OZONE IN THE LIQUID PHASE

### Summary

Study of the reactions of 2-picoline with ozone in acetic acid solution. It is established that ozone reacts with 2-picoline in three ways: by heteroaromatic ring, a free pair of electrons on the nitrogen atom and the methyl group. The main products of destructive oxidation of heteroaromatic rings are peroxide compounds. Among the products of aromatic character identified 2-picoline-N-oxide and 2-picolinic acid. Reaction of 2-picoline with ozone in acetic acid solution is first order in each of the initial reagents.

**Key words:** oxidation, ozone, 2-picoline, acetic acid, 2-picolinic acid, peroxide compounds.