

УДК 546.214:547.7

*П.Ю. Андреев, Е.В. Потапенко, І.П. Ісаєнко***РЕАКЦІЇ АКРИДИНУ З ОЗОНОМ І ВПЛИВ АНЕЛЮВАННЯ БЕНЗЕНОВИХ ЦИКЛІВ НА ОЗОНОЛІЗ ПОХІДНИХ ПІРИДИНУ****Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля
Інститут хімічних технологій, м. Рубіжне**

Досліджено взаємодію акридину з озоном у оцтовій кислоті. У якості кінцевих продуктів ідентифіковано 2,3-хіноліндикарбонову кислоту та при вичерпному озонуванні у незначних кількостях 2,3,5,6-піридинтетракарбонову кислоту. Запропоновано механізм взаємодії озону з акридином. На першій стадії відбувається електрофільна атака озону на π -електронну систему одного з бензенових циклів з переважним подальшим його руйнуванням до дикарбонової кислоти. Незначною мірою відразу атакується й друге бензенове кільце з утворенням тетракарбонової кислоти. Встановлено, що кінетика витрачання озону та акридину описується кінетичним рівнянням для реакцій другого порядку і має перший порядок за кожним вихідним реагентом. Знайдено константи швидкості реакції та експериментальний стехіометричний коефіцієнт з озоном. Встановлено, що анелювання бензенових циклів до молекули піридину нівелює електронноакцепторний вплив атома нітрогену піридинового ядра та викликає збільшення константи швидкості озонулізу.

Ключові слова: акридин, озон, окиснення, оцтова кислота, озонуліз, 2,3-хіноліндикарбонова кислота, 2,3,5,6-піридинтетракарбонова кислота, піридин.

Вступ

Акридин (I) – гетарен, що є дибенз[b,e]-піридином за участю неподіленої пари електронів атома азоту проявляє слабкі основні властивості (в воді pK_a 5,6 при 20°C), з алкілгалогенідами, а також сильними мінеральними кислотами утворює солі [1,2]. Стійкий до дії більшості м'яких окислювачів. Окислення I перманганатом калію у лужному середовищі частково руйнує молекулу з утворенням 2,3-хіноліндикарбонової кислоти (акридинової кислоти), однак біхромат калію в оцтовій кислоті не руйнує циклічну структуру I та перетворює його в акридон. Встановлено, що при окисненні надкислотами (наприклад надбензойною) акридин, як і незаміщений піридин, утворює акридин-N-оксид [1–3].

Експериментальна частина

Окиснення гетарену I виконували в скляній колонці з дрібнопористою перетинкою для диспергування газової озono-повітряної суміші. У реактор завантажували 40 мл льодяної оцтової кислоти і розраховували кількість I, реактор термостатували і подавали газову суміш зі швидкістю $9,3 \cdot 10^{-3}$ дм³/с (концентрація озону у суміші

складала $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³).

Концентрацію I в розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці завдовжки 2 м×2 мм, заповненої носієм – Chromaton N - AW з нанесеною на нього нерухомою фазою ПНФС-6 в кількості 5% від маси носія при наступних умовах: температура випарника – 250°C, температура термостата – за програмою 100–200°C, швидкість газу носія (азот) – 1,8 дм³/год, швидкість водню – 18 дм³/год, швидкість кисню – 18 дм³/год.

Кількість пероксидів і концентрацію озону у рідкій фазі визначали йодометричним титруванням 0,05 н. розчином натрію тіосульфату описаному у [4].

Концентрацію карбонових кислот визначали лужним титруванням 0,05 н. розчином гідроксиду натрію після випаровування розчинника та методом газорідинної хроматографії у вигляді метилових естерів на колонці довжиною 1 м×2 мм, заповненій носієм – хромосорб W, з нанесеною на нього нерухомою фазою апіезону L у кількості 10% від маси носія при наступних умовах: температура випарника – 300°C, температура тер-

мостата – 180°C, швидкість газу носія (азот) – 1,8 дм³/год, швидкість водню – 1,8 дм³/год, швидкість повітря – 18 дм³/год. Естери отримували наступним методом: до проби реакційної маси в кількості 1 мл додавали 5 мл діетилового етеру та 4 мл 0,5 М розчину діазометану у діетиловому етері при кімнатній температурі, перемішували до появи слабо жовтого кольору. Для розкладання діазометану до розчину додавали 1 мл оцтової кислоти. Далі відганяли діетиловий етер, відбирали пробу в кількості 1 мкл і вводили в хроматограф.

Результати та їх обговорення

Раніше було встановлено, що у розчині льодяної оцтової кислоти озон взаємодіє з піридином (II) за двома конкуруючими напрямками: за C–C зв'язками піридинового кільця з утворенням пероксидних сполук (вихід пероксидів при вичерпному окисненні – 92%) і за вільною парою електронів атома нітрогену з утворенням піридин-N-оксиду, максимальний вихід якого не перевищує 17% при ступеню конверсії (II) близько 20% [5,6]. Також при дослідженні озонолізу хіноліну (III) у розчині оцтової кислоти нами було показано, що у початковий період озон взаємодіє з π -електронною системою гетарену, як за карбоциклом з утворенням хінолінової кислоти (вихід при вичерпному озонуванні – 71%), так і за гетероциклом з утворенням антранілової кислоти (вихід не перевищує 19% на прореагований I та є максимальним при ступені конверсії 52%). [7]. Антранілова кислота в умовах експерименту є нестійкою та продуктах реакції при вичерпному озонолізі не знайдена (згідно літературними даними з озонолізу ароматичних амінів [8,9]) вона трансформується у пероксидні продукти з виходом близько 25% [7].

Нами встановлено, що при озонуванні акридину в льодяній оцтовій кислоті при температурі 293 К основним продуктом реакції є 2,3-хіноліндикарбонова кислота (IV) вихід якої складає близько 78%. При вичерпному озонуванні в якості побічного продукту в незначних кількостях знайдена 2,3,5,6-піридинтетракарбонова кислота (V) з виходом не вище 14% (рис. 1). На відміну від озонолізу II [5,6], продукт атаки озону по вільній парі електронів атома нітрогену – акридин-N-оксид при озонуванні I нами не знайдено, як і у випадку з хіноліном (III) [7]. Акридон, можливість утворення якого наведена у літературних даних [1–3], на всіх стадіях озонування I у реакційній масі нами не ідентифіковано.

З рис. 1 видно, що продукти озонування IV та V в системі накопичуються паралельно.

Відсутність V у перші 5 хв вірогідно пов'язана з неможливістю визначення її незначної концентрації.

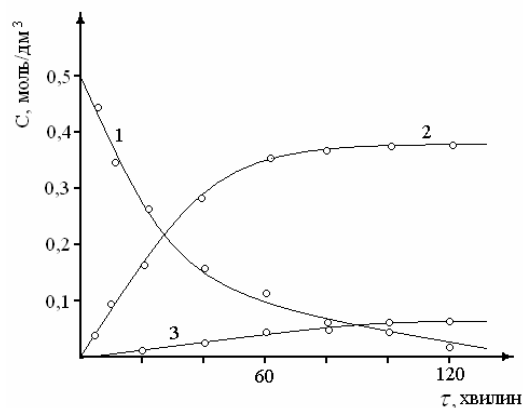


Рис. 1. Окиснення (I) озonom у розчині оцтової кислоти при 293 К. $W_{O_2}=9,5 \cdot 10^{-3}$ дм³/с; $[ArH]_0=0,5$; $[O_3]_0=2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. 1 – (I), 2 – (IV), 3 – (V)

Досліджені кінетичні особливості реакції I з озном в середовищі льодяної оцтової кислоти при 293 К дозволили отримати додаткову інформацію про механізм реакції. Визначено, що кінетика витрачання озону у реакціях з дибензопохідним I підпорядковується бімолекулярному закону (рис. 2) і має перший порядок по кожному з вихідних реагентів:

$$-\frac{d[O_3]}{d\tau} = k_{\text{еф}} \cdot [ArH]_0 \cdot [O_3]_0,$$

де $k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості реакції озону з I, що враховує всі види взаємодії реагентів, дм³/моль·с.

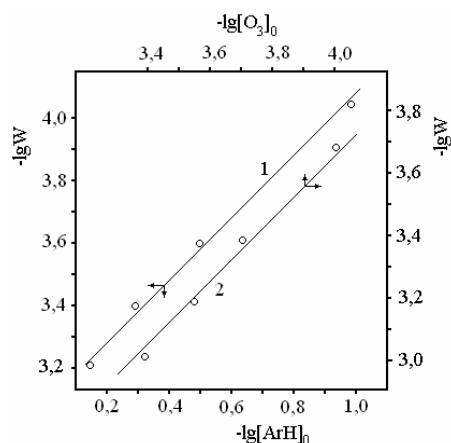


Рис. 2. Залежність початкової швидкості озонування (I) від концентрації гетарену (1) та озону (2). $T=293$ К; $W_{O_2}=9,5 \cdot 10^{-3}$ дм³/с

Встановлено що, озон витрачається за неланцюговим механізмом. Припинення подачі озону до реакційної маси повністю зупиняє окиснення. Ефективна константа швидкості окиснення I озonom у оцтовій кислоті (з урахуванням усіх можливих перетворень) була розрахована за початковими швидкостями витрачання гетарену (таблиця). Сумарний експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону $n_{\text{окс}}=4,62$ (таблиця).

Стехіометричні та кінетичні характеристики взаємодії озону з піридином (II) та його бензпохідними I та III у льодяній оцтовій кислоті при 293 К. $[\text{ArH}]_0=0,5$; $[\text{O}_3]_0=2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

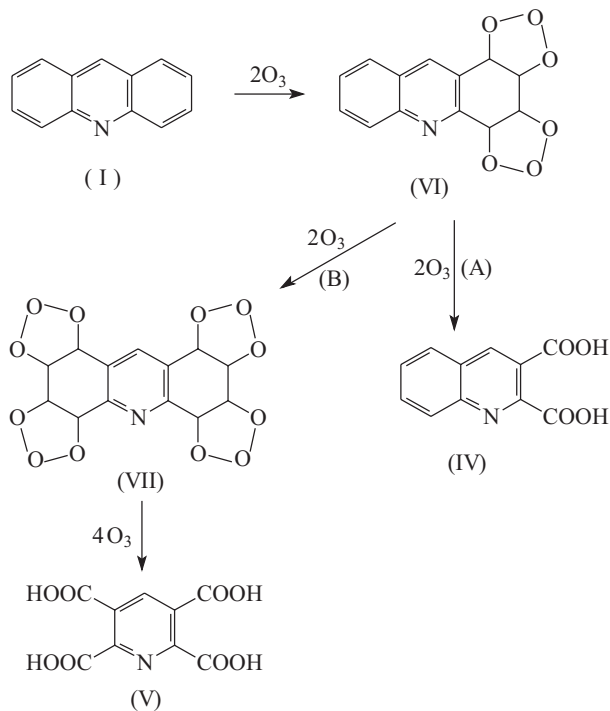
Вихідні гетарени	$n_{\text{окс}}$, моль O_3 /моль ArH	$k_{\text{эф}}$, дм ³ /моль·с	pK _a
(I)	4,62	4,12	5,60
(III)	4,16	0,292	4,90
(II)	1,70	0,230	5,17

На підставі отриманих даних стосовно складу продуктів, а також кінетичних особливостей реакції гетарену I з озonom запропоновано механізм озонолізу, що відповідає схемі.

Відповідно до схеми на першій стадії перебігає швидка електрофільна атака озону на π -електронну систему гетарену I, по одному з анелюваних бензенових циклів з утворенням діозоніду (VI). Трансформація діозоніду VI може здійснюватися за двома напрямками: руйнування карбоциклу, що був атакований озonom з подальшим приєднання 2 молів озону та утворенням дикарбонової кислоти (IV) (напрямок А); електрофільна атака озону на друге неоксидоване бензенове кільце VI з утворенням тетраозоніду (VII). Тетраозонід VII надалі перетворюється з деструкцією обох бензенових циклів та приєднує ще 4 молі озону з утворенням тетракарбонової кислоти (V).

Як видно з рис. 1, основним є напрям (А) – утворення дикарбонової кислоти IV, тобто руйнування VI відбувається зі значно більшою швидкістю ніж атака озonom на друге неоксидоване бензенове кільце VI. Нами встановлено, що константа швидкості реакції озону з IV на два порядки нижча за ефективну константу швидкості реакції озону з I, що враховує всі види взаємодії реагентів. Ці дані співпадають з результатами з озонування III [7] та електроноакцепторними властивостями карбоксильних груп, які згідно з літературними даними [10] знижують можливість електрофільної атаки озonom на π -електронну

систему, тому вірогідність перетворення IV у тетракарбонову кислоту V через атаку озonom неоксидованого бензенового кільця сполуки IV нами не розглядалось.



Схема

Як видно з таблиці, введення у молекулу сполуки II конденсованого з ним бензенового ядра у положення 2,3 призводить до незначного підвищення реакційної здатності та збільшення константи швидкості при озонуванні приблизно у 1,3 рази для бензпохідного III. Подальше анелювання другого бензенового циклу у положення 5,6 викликає збільшення константи швидкості озонолізу дибензпохідного I у 18 разів у порівнянні з незаміщеним II.

Отримані експериментальні та літературні дані [5–7] свідчать, що озон є типовим електрофілом і анелювання першого бензенового ядра певною мірою нівелює електроноакцепторні властивості атома нітрогену піридинового ядра (селективність окиснення гетарену III озonom за бензеновим циклом близько 70%), але за рахунок меншої ніж у II основності та часткової взаємодії за піридиновим циклом бензпохідне III не виявляє значного збільшення реакційної здатності. Анелювання двох бензенових циклів до молекули II у положення 2,3 та 5,6 приводить до нейтралізації електронноакцепторного впли-

ву атома нітрогену піридинового ядра та до взаємодії озону лише за подвійними зв'язками бензенових ядер молекули гетарену I, що добре узгоджується з електрофільним характером озонолітичних перетворень

Висновки

1. Встановлено, що при озонуванні акридину в льодяній оцтовій кислоті при температурі 293 К основним продуктом реакції є 2,3-хіноліндикарбонова кислота вихід якої складає близько 78%, в якості побічного продукту утворюється 2,3,5,6-піридинтетракарбонова кислота з виходом не вище 14%.

2. Визначено, що кінетика витрачання озону у реакціях з акридином підпорядковується бімолекулярному закону і має перший порядок за кожним з вихідних реагентів, озон витрачається за неланцюговим механізмом.

3. Показано, що введення у молекулу піридину конденсованого з ним бензенового ядра у положення 2,3 приводить до незначного підвищення реакційної здатності та збільшенню константи швидкості при озонуванні хіноліну приблизно у 1,3 рази. Анелювання двох бензенових циклів до молекули піридину у положення 2,3 та 5,6 нівелює електроноакцепторний вплив атому нітрогену піридинового ядра та викликає збільшення константи швидкості озонолізу акридину у 18 разів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дж. Джоуль, Г. Смит. Основы химии гетероциклических соединений: пер. с англ. Е.С. Головчинская. – М.: Мир. – 1975. – 398 с.
2. Chiron J., Galy J.-P. Reactivity of the acridine ring: A review // *Synthesis*. – 2004. – № 3. – P.313-325.
3. Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфильда, (пер. с англ. И.Ф. Луценко, О.А. Реутов, Н.А. Кочеткова). – М.: Изд-во иностр. Лит-ры. – 1953. – Т.1. – 556 с.
4. Цепное разложение озона в системе $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$ / Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фарахова Г.Н., Денисов Е.Т. // *Изв. АН СССР. Сер. Химия*. – 1979. – № 6. – С.1205-1212.
5. Реакція піридину з озonom у рідкій фазі / Андреев П.Ю., Тюпало М.Ф., Потапенко Е.В., Погорелова І.П., Шипідченко М.В. // *Вісник СНУ ім. В. Даля*. – 2011. – № 15 (169). – Ч.2. – С.37-42.
6. 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*. – 2011. – P.104-105.
7. Андреев П.Ю., Потапенко Е.В., Ісаєнко І.П. Реакції

монобензпохідних піридину з озonom у розчині оцтової кислоти // *Вісник СНУ ім. В.Даля*. – 2016. – № 5(229) – С.7-12.

8. Галстян А.Г. Дослідження реакції селективного окиснення аренів озонувмісними газами у рідкій фазі: Дис...док. хім. наук. // *Донецьк*. – 2013. – 411 с.

9. Bushuyev A. Selective oxidization of 2 and 3-aminotoluene by ozone in the glacial acetic acid to the corresponding aminobenzoic acids // *Восточно-европейский журнал Передовых технологий*. – 2014. – Вып. № 6 (69). – Т.3. – С.9-12.

10. Andreev P.Yu., Galstyan G.A., Galstyan A.G. Ozone reaction with 2,4-dinitrotoluene in acetic acid solution // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – Vol.40. – No. 11. – P.1630-1632.

Надійшла до редакції 27.02.2017

REACTION OF ACRIDINE WITH OZONE AND THE EFFECT OF ANNEULATION OF THE BENZENE CYCLES ON THE OZONOLYSIS OF PYRIDINE DERIVATIVES

P.Y. Andreev, E.V. Potapenko, I.P. Isayenko

Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Institute of Chemical Technology, Rubizhne, Ukraine

The interaction of acridine with ozone in acetic acid solution was investigated. The final products were identified as 2,3-quinolinedicarboxylic acid and small amounts of 2,3,5,6-pyridinetetracarboxylic acid (under conditions of exhaustive ozonization). The mechanism of the interaction of ozone with acridine was proposed. In the first stage, electrophilic attack of ozone on the π -electronic system of one of the benzene cycles occurs, the benzene cycle decaying further with the formation of dicarboxylic acid. The second benzene ring is also attacked to a small extent yielding tetracarboxylic acid. The kinetics of the consumptions of ozone and acridine was established to obey the second-order rate law, this reaction being first order in each of the initial reagents. The reaction rate constants were determined and the experimental stoichiometric ratio of ozone was found. It was established that the annulation of benzene cycles to a molecule of pyridine eliminates the influence of the nitrogen atom of the pyridine nucleus and causes an increase in the rate constant of ozonolysis.

Keywords: acridine; ozone; oxidation; acetic acid; ozonolysis; 2,3-quinolinedicarboxylic acid; 2,3,5,6-pyridinetetracarboxylic acid; pyridine.

REFERENCES

1. Joule J.A., Smith G.F., *Heterocyclic Chemistry*. Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1972. 361 p.
2. Chiron J., Galy J.-P. Reactivity of the acridine ring: a review. *Synthesis*, 2004, no. 3, pp. 313-325.
3. Elderfield R.C., *Heterocyclic compounds*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961. 878 p.
4. Komissarov V.D., Komissarova I.N., Farakhova G.N., Denisov E.T. Tsepnoe razlozheniye ozona v sisteme $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$ [Chain reaction of ozone decomposition in the system $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, 1979, no. 6, pp. 1205-1212. (in Russian).
5. Andreev P.Yu., Tiupalo M.F., Potapenko E.V., Pohorelova I.P., Shypidchenko M.V. Reaktsiya pyridynu z ozonom u ridskii fazi [Reaction of pyridine with ozone in a liquid phase]. *Visnyk SNU im. V. Dalia*, 2011, no. 15(169), pp. 37-42. (in Ukrainian).
6. Andreev P.Yu., Potapenko E.V., Pogorelova I.P., Re-

action of pyridine with ozone in acetic acid. *Proceedings of the V international conference «Modern Problem of Physical Chemistry»*. Ukraine, Donetsk, 2011, pp. 104-105.

7. Andreev P.Yu., Potapenko E.V., Isayenko I.P. Reaktsiyi monobenzpokhidnykh pirydynu z ozonom u rozchyni otstovoyi kysloty [Reactions of monobenzoderivatives of pyridine with ozone in the solution of acetic acid]. *Visnyk SNU im. V. Dalya*, 2016, no. 5(229), pp. 7-12. (in Ukrainian).

8. Galstyan A.G., *Doslidzhenn'ya reaktsii selektyvnogo okysnenn'ya areniv ozonovmishnymy gazamy u ridkii fazi* [Study of

the reaction of selective oxidation of arenes by gases containing ozone in a liquid phase]: thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences, Donetsk, 2013. (in Ukrainian).

9. Bushuyev A. Selective oxidization of 2 and 3-aminotoluene by ozone in the glacial acetic acid to the corresponding aminobenzoic acids. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2014, vol. 3, no. 6(69), pp. 9-12.

10. Andreev P.Yu., Galstyan G.A., Galstyan A.G. Ozone reaction with 2,4-dinitrotoluene in acetic acid solution. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2004, vol. 40, pp. 1630-1632.