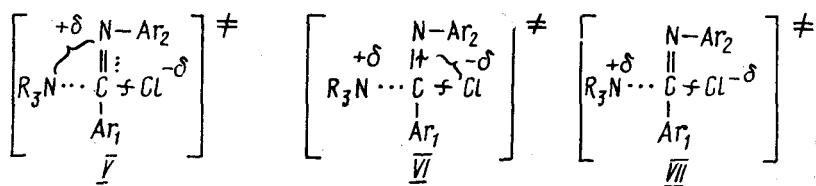


уходящей группы, способствующих гетеролизу связи C—Cl



О синтезе и очистке исходных реагентов [2, 4] и растворителя [4] для кинетических измерений подробно сообщалось ранее. Во избежание гидролиза диарилимиодилхлоридов приготовление их растворов производили в боксе, осущенном  $P_2O_5$ . Методика кинетических измерений описана в предыдущей публикации [1].

1. Механизм взаимодействия N-фенилбензимидоилхлорида с третичными аминами в ацетонитриле / Л. М. Литвиненко, Л. П. Дрижд, А. П. Прудченко, В. А. Савёлова.— Укр. хим. журн., 1985, 51, № 5, с. 517—521.
2. Кинетика и механизм взаимодействия диарилимиодилхлоридов с 4-N,N-диметиламино-пиридином в ацетонитриле / Л. М. Литвиненко, Л. П. Дрижд, Е. Н. Крючкова, В. А. Савёлова.— Там же, № 9, с.
3. Механизм катализа 4-N,N-диметиламино-пиридином в реакции 4-N,N-диметиламино-бензоилхлорида с бензиловыми спиртами в хлористом метилене / Л. П. Дрижд, Л. И. Бондаренко, Л. М. Литвиненко и др.— Журн. орган. химии, 1984, 20, № 11, с. 2394—2400.
4. О продуктах взаимодействия N-арилбензимидоилхлорида с 4-N,N-диметиламино-пиридином в протониерных средах / Л. П. Дрижд, Е. Н. Крючкова, Л. М. Литвиненко и др.— Укр. хим. журн., 1984, 50, № 11, с. 1194—1198.
5. Ta-Shma R., Rappoport Z. Nucleophilic attacks on carbon-nitrogen double bonds. Diversity of mechanisms for the substitution of diarylimidoylchlorides by amines in benzene.— J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 6, p. 1845—1858.
6. Реакции производных имидовых кислот с нуклеофильными реагентами. Кинетика взаимодействия бензимидоилгалогенидов с ариламинаами в аprotонных средах. Влияние структуры субстрата / Л. М. Литвиненко, Л. П. Дрижд, В. А. Михайлов, В. А. Савёлова.— Журн. орган. химии, 1984, 20, № 6, с. 1253—1258.
7. Hegarty A. F., Cronin J. D., Scott F. L. Mechanism of hydrolysis of imidoil chlorides.— J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1977, N 5, p. 429—435.

Ин-т физ.-орган. химии и углехимии АН УССР,  
Донецк

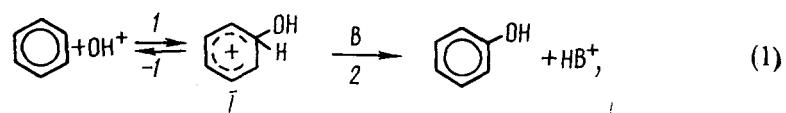
Поступила 11.05.84

УДК 541.127:546.226—325:546.227:547.53

## КИНЕТИКА И СУБСТРАТНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В РАСТВОРАХ $H_2O_2$ — СЕРНАЯ КИСЛОТА

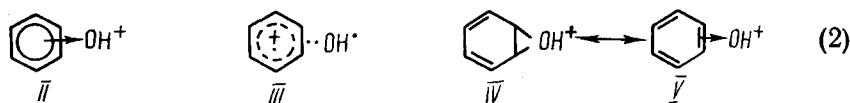
Е. С. Рудаков, В. Л. Лобачев

Согласно обычным представлениям [1], механизм электрофильного ароматического замещения включает стадию образования аренониевого иона I с последующим отрывом протона основанием B, например

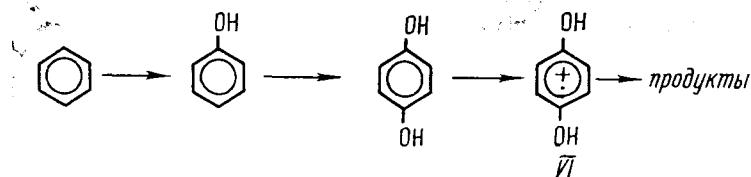


причем аренониевому иону I может предшествовать образование  $\pi$ -комплекса с бензольным кольцом II [1, 2], комплекса с переносом заряда III [3] или протонированного оксида арена IV [4, 5]. Непосредственным гидроксилирующим реагентом в системах  $H_2O_2$ — $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$ —HF,  $H_2O_2$ — $HSO_3F$  считают катион  $OH^+$  [5, 6], а в системе  $H_2O_2$ — $CF_3COOH$ , которую рассматривают как модель монооксигеназы,—

пероксотрифтоторуксусную кислоту [4, 7].



Растворы  $H_2O_2$  — серная кислота — удобный реагент для изучения кинетики первой стадии гидроксилирования углеводородов, причем ввиду быстрых взаимопревращений частиц  $H_2S_2O_8$ ,  $H_2SO_5$  и  $H_2O_2$  его можно готовить из перекиси водорода и пероксадисульфата [8]. В этой системе изучена первая стадия окисления алканов [8] и найдено [9], что окисление бензола протекает по схеме



через промежуточное образование катион-радикала гидрохинона VI, который зафиксирован по уширению ПМР-сигнала растворителя вследствие быстрого протонного обмена между OH-группами катион-радикала и серной кислотой.

Интересно было исследовать в этой же системе кинетику гидроксилирования алкилбензолов. Имеется ряд данных о позиционной селективности таких реакций, полученных путем изучения распределения продуктов, например, в растворах сверхкислот  $H_2O_2-HSO_3F-SO_2ClF$  [5, 10]. Согласно работе [5], распределение изомеров в продуктах согласуется с предположением о протекании реакции через комплекс IV, который был представлен также в виде  $\pi$ -комплекса V электрофила с одной из  $\pi$ -связей бензольного ядра. Однако из-за возможных быстрых превращений первых продуктов (перегруппировка аренониевых ионов или дальнейшее окисление, как в реакции (2)) распределение конечных продуктов не всегда может дать правильное представление о селективности первой стадии реакции, то есть об относительных скоростях атаки реагента в разные положения субстрата. Систематических исследований кинетики первой стадии гидроксилирования алкилбензолов ранее не было.

Кинетику окисления алкилбензолов в растворах  $(NH_4)_2S_2O_8-H_2SO_4$  (80 мас. %) изучали кинетическим распределительным методом [11] по убыли субстрата из газовой фазы при 301 К в области концентраций  $[Ox] \leq 10^{-2}$  и  $[ArH] \leq 10^{-5}$  моль· $kg^{-1}$ . При условии  $[ArH] \ll [Ox]$ , где  $[Ox]$  — исходная концентрация  $S_2O_8^{2-}$ , кинетика следует уравнению

$$2,3\lg [ArH]_r = \text{const} - k_* \tau \quad (3)$$

в области превращения углеводорода 90 % и более (рис. 1); отсюда находим кажущуюся константу скорости первого порядка  $k_*$ . Относительную концентрацию арена в газовой фазе  $[ArH]_r$  определяли через отношение высот ГЖХ-пиков субстрата и внутреннего стандарта (обычно — метана, инертного в условиях эксперимента). Истинную константу скорости в отсутствие газовой фазы рассчитывали по уравнению  $k_1 = k_* (1 + \alpha \lambda)$ , где  $\lambda = V_r/V_p$  — отношение объемов газа и раствора в реакторе,  $\alpha = [ArH]_r/[ArH]_p$  — коэффициент распределения субстрата между газом и раствором. Величины  $\alpha$  определяли описанным ранее методом [12]. Воспроизводимость значений констант скорости с учетом ошибок определения  $\alpha$  составляет в среднем  $\pm 15\%$ .

Кинетика поглощения аренов растворами  $(NH_4)_2S_2O_8$  — серная кислота имеет первый порядок по субстрату (см. рис. 1) и первый по окислителю

$$-(d[ArH]/d\tau) = k_1 [ArH] = k_2 [ArH] [Ox]. \quad (4)$$

Выполнение уравнения (4) иллюстрируется следующими данными для толуола ( $[H_2SO_4]=80$  мас. %,  $T=301$  К):

$[(NH_4)_2S_2O_8] \cdot 10^3$ , моль· $kg^{-1}$	1,0	2,2	3,4	5,0	7,0
$k_2$ , моль $^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$	0,70	0,55	0,53	0,54	0,51

Использовали реагенты квалификации «х. ч.», дополнительно перекристаллизованный пероксидисульфат и серную кислоту, прозрачную в УФ-области до 200 нм. Растворы  $(NH_4)_2S_2O_8$  в 80 %-ной  $H_2SO_4$  достаточно стабильны — активность сразу после приготовления и спустя 2—3 ч совпадает. Кинетику окисления  $C_6H_6$  и  $C_6D_6$  изучали в условиях

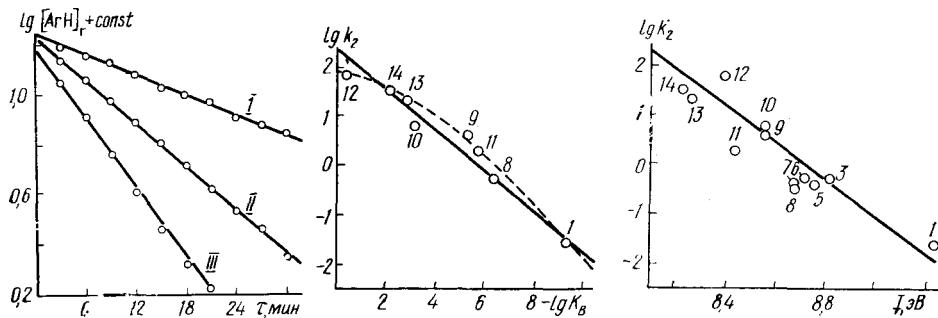


Рис. 1. Кинетика окисления ксиолов в растворах  $H_2O_2 - H_2SO_4$  (80 мас. %),  $[(NH_4)_2S_2O_8]=5,8 \cdot 10^{-4}$  моль· $kg^{-1}$ ,  $[ArH] \ll [Ox]$ ,  $T=301$  К,  $\lambda=2,13$ . 1 — *n*-ксиол; 2 — *o*-ксиол; 3 — *m*-ксиол.

Рис. 2. Корреляция между константами скорости окисления алкилбензолов в системе  $H_2O_2$  — серная кислота и их основностью. Прямая — уравнение (6), пунктир — возможная нелинейная корреляция. Здесь и на рис. 3 условия те же, что и в таблице; номера точек соответствуют номерам таблицы.

Рис. 3. Зависимость между константами скорости окисления алкилбензолов в системе  $H_2O_2$  — серная кислота и их потенциалами ионизации.

большого избытка окислителя, чтобы можно было пренебречь скоростью Н/Д обмена дейтеробензола с серной кислотой по сравнению со скоростью гидроксилирования [13].

Скорости окисления мезитилена, псевдокумола и дурола в 80 %-ной  $H_2SO_4$  были слишком высоки для прямого измерения.

Значения  $k_*$  для этих субстратов оценивали в сравнении с *n*-ксиолом ( $k^{n-kc}$ ) по соотношению  $k_{80} = k_{70} \cdot k_{80}^{n-kc} / k_{70}^{n-kc}$ , исходя из данных о скоростях их реакций в 70 %-ной серной кислоте, скорость которых значительно меньше, и предположения о том, что субстратная селективность в 80 и 70 %-ной  $H_2SO_4$  для этих субстратов и *n*-ксиола одинакова.

Значения  $k_2$  для алкилбензолов приведены в таблице. Константа скорости окисления мало зависит от вида алкильных заместителей, но быстро растет с увеличением их числа. Однако мезитилен, имеющий три метильных заместителя, окисляется быстрее, чем дурол. Кинетический изотопный эффект (КИЭ) для пары  $C_6H_5CH_3/C_6H_5CD_3$  равен единице. Поскольку окисление С—Н связей алкильных групп, как и алканов, всегда сопровождается заметным КИЭ ( $\geq 2$ ) [8, 15, 16], полученные данные указывают, что в изученных условиях гидроксилирование не затрагивает С—Н связи алкильных групп.

С другой стороны, отсутствие КИЭ для пары  $C_6H_6/C_6D_6$  согласуется с представлением об образовании в лимитирующей стадии аренониевого иона (механизм (1)). Такая же ситуация имеет место при нитровании аренов в системе  $NO_2^+$  — серная кислота [1, 17]. Константы скорости растут с ростом кислотности. Для *n*-ксиола в 70 и 80 %-ной  $H_2SO_4$  значения  $k_2$  равны  $7,0 \cdot 10^{-2}$  и  $1,9$  моль $^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$  соответственно.

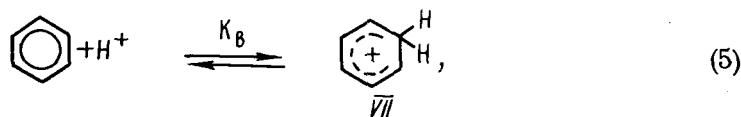
Корреляция между основностью аренов и скоростями их электрофильного замещения установлена для реакций протонирования, дейтерирования, бромирования [18], сульфирования [19] и др. Поскольку гидроксилирование аренов в растворах  $H_2O_2$  — серная кислота относит-

Константы скорости окисления аренов растворами  $H_2O_2$  и 80 %-ной серной кислоте при  $T=301$  К; константы основности  $K_B$  субстратов в жидком HF при  $T=273$  К [5] и их потенциалы ионизации  $I$  [14]

Номер арена	Арен	$k_2$ , моль $^{-1} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$		$I$ , эВ	$-\lg K_B$
		Эксперимент	Расчет по (7)		
1	Бензол	0,028	(0,028)	9,24	9,2
2	Бензол- $d_6$	0,028	—		
3	Толуол	0,57	0,54	8,82	6,3
4	PhCD <sub>3</sub>	0,56	0,54		
5	Этилбензол	0,41	—	8,76	
6	Пропилбензол	0,56	—	8,72	
7	Изопропилбензол	0,45	—	8,69	
8	Третбутилбензол	0,34	—	8,68	
9	<i>o</i> -Ксиол (1, 2)	4,3	4,3	8,56	5,3
10	<i>m</i> -Ксиол (1, 3)	6,2	6,2	8,56	3,2
11	<i>n</i> -Ксиол (1, 4)	1,9	1,9	8,44	5,7
12	Мезитилен (1, 3, 5)	61*	59	8,40	0,4
13	Псевдокумол (1, 2, 4)	20*	19	8,27	2,9
14	Дурол (1, 2, 4, 5)	30*	30	8,03	2,2

\* Расчет по скоростям в 70 %-ной  $H_2SO_4$ .

ся к этому же типу реакций, а аренониевый ион I структурно подобен протонированному арену VII —



следовало ожидать корреляции между значениями  $\lg k_2$  и основностью аренов. Действительно, при использовании значений  $K_B$  (см. таблицу), определенных как константы равновесия протонирования аренов в среде жидкого HF при 273 К —  $\text{ArH} + 2\text{HF} \rightleftharpoons \text{ArH}_2^+ + \text{HF}_2^-$ , линейная зависимость между  $\lg k_2$  и  $\lg K_B$  выполняется (рис. 2) и имеет вид

$$\lg k_2 = 2,3 - 0,31 \lg K_B \text{.} \quad (6)$$

Наиболее основный из изученных субстратов — мезитилен имеет и наибольшую скорость окисления. Отклонения от прямой на рис. 2 могут быть следствием неточности оценок некоторых значений  $\lg K_B$  и того обстоятельства, что использованы суммарные (а не парциальные) константы скорости и основности. Однако те же данные несколько лучше удовлетворяют нелинейной корреляции (пунктир). Важно выяснить, какая из этих зависимостей выполняется для других замещенных аренов в более широкой области изменения основности. Имеется также общая тенденция роста  $\lg k_2$  при снижении потенциала ионизации аренов (см. таблицу), однако корреляция в этом случае хуже (рис. 3).

В системе  $H_2O_2$  — серная кислота исследовать соотношение первых продуктов гидроксилирования аренов очень сложно в связи с их дальнейшим быстрым окислением по схеме (2). С другой стороны, заранее не видно, что распределение изомерных продуктов будет таким же, как в реакции аренов с растворами  $H_2O_2$  —  $HSO_3F$  —  $SO_2ClF$  при 195 К [10], где значительный вклад в продукты гидроксилирования полиметилбензолов вносит ипсо-замещение [5].

Опытные значения  $k_2$  с точностью до ошибок эксперимента могут быть рассчитаны по уравнению

$$\lg \frac{k'}{k_0} = \rho \Sigma \sigma_i^+ + 0,17 (1 - N_{Me}^2/4), \quad (7)$$

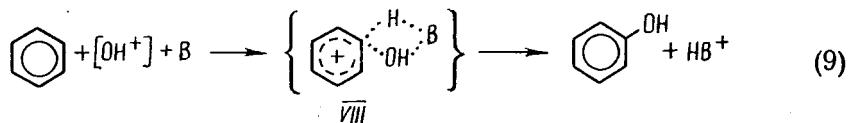
в предположении, что атака электрофила идет только по C—H связям бензольного кольца. Здесь  $k'$  — позиционная константа скорости (по данной C—H связи);  $k_0 = k_B/6$  — позиционная константа скорости для незамещенного бензола (Б);  $N_{\text{Me}}$  — общее число метильных заместителей. Использованы стандартные значения  $\sigma_{\text{мета}}^+ = -0,07$  и  $\sigma_{\text{пара}}^+ = -0,31$  [20], а значения  $\sigma_{\text{орт}}^+ = -0,14$  и  $\rho = -3,0$  найдены по значениям  $k_2$  для ксилолов, для которых  $N_{\text{Me}} = 2$ . Примером может служить формула

$$\lg \frac{6k_T}{k_B} = \lg (2 \cdot 10^{-3,0\sigma_{\text{орт}}^+} + 2 \cdot 10^{-3,0\sigma_{\text{мета}}^+} + 10^{-3,0\sigma_{\text{пара}}^+}) + 0,17 \left(1 - \frac{1}{4}\right) \quad (8)$$

для расчета значения  $k_2$  для толуола (Т). Эмпирическая поправка, включающая  $N_{\text{Me}}^2$ , может быть следствием неучета ипсо-замещения и других факторов.

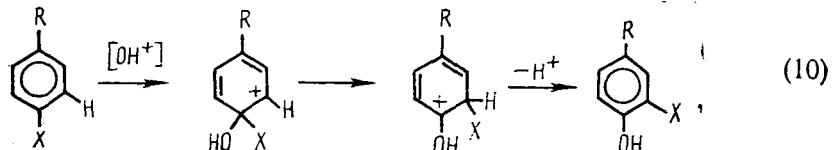
Рассмотренные данные показывают, что первая стадия окисления алкилбензолов по C—H связи кольца представляет собой молекулярную (нерадикальную) реакцию. Реагентом служит электрофильная частица, несущая положительный заряд (скорее всего  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ), а первой стадией, определяющей скорость реакции, является, вероятно, образование  $\sigma$ -комплекса, о чем свидетельствуют значение КИЭ-1 для пары  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ , а также возможность расчета констант скорости по  $\rho\sigma^+$ -модели и по значениям основности.

Альтернативой механизму (1) служит одностадийный тримолекулярный механизм замещения



с предельно ранним переходным состоянием VIII, в котором C—H связь еще существенно не расслаблена, но связь C—OH уже в значительной мере образовалась. В этом случае также может быть КИЭ-1. Циклические промежуточные состояния в электрофильном ароматическом замещении впервые предложил Е. А. Шилов [21].

Наблюдение продуктов ипсо-замещения и перегруппировок, сопровождающих гидроксилирование [5], в том числе NIH-сдвигов [4, 22] заместителя X (X=D, T, F, Cl, Br)



может дать аргументы против механизма (9), который в отличие от двухстадийного (1), не должен сопровождаться перегруппировками.

Для дальнейшего выяснения механизма реакции требуется совместное изучение в одних и тех же условиях кинетики и продуктов гидроксилирования, причем в возможно более широком диапазоне изменения строения субстрата.

1. Ингольд К. Теоретические основы органической химии.— М.: Мир, 1973.— 1055 с.
2. Берлинер Э. Реакции электрофильного ароматического замещения.— В кн.: Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967, с. 444—497.
3. Perrin C. L. Necessity of electron transfer and a radical pair in the nitration of reactive aromatics.— J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, N 16, p. 5516—5518.
4. Jerina D. M., Daly J. W., Witkop B. Migration of substituents during hydroxylation of aromatic substrates (NIH-shift). Oxidations with peroxytrifluoroacetic acid.— Biochemistry, 1971, **10**, N 3, p. 366—372.
5. Коптюг В. А. Аренониевые ионы. Строение и реакционная способность.— Новосибирск: Наука, 1983.— 269 с.

6. Olah G. A., Yoneda N., Parker D. C. Oxyfunctionalization of hydrocarbons. 4.  $\text{HSO}_3$ — $\text{SbF}_5$ ,  $\text{FSO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4$  and HF induced electrophilic oxygenation of alkanes with hydrogen peroxide.—J. Amer. Chem. Soc., 1977, **99**, N 2, p. 483—488.
7. Frommer V., Ulrich V. Hydroxylation of aliphatic compounds by liver microsomes. III. Model hydroxylation reactions.—Z. Naturforsch., 1974, **26(b)**, N 4, S. 322—327.
8. Рудаков Е. С., Луцыйк А. И., Суяков С. Ю. Кинетика и субстратная селективность окисления насыщенных углеводородов сернокислотными растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ .—Укр. хим. журн., 1983, **49**, № 9, с. 970—975.
9. Лобачев В. Л., Рудаков Е. С., Заев Е. Е. Исследование образования и гибели катион-радикалов гидрохинона в растворах серной кислоты методом протонного магнитного резонанса.—Хим. физика, 1984, 3, № 1, с. 120—122.
10. Olah G. A., Ohnishi R. Oxyfunctionalization of hydrocarbons. 8. Electrophilic hydroxylation of benzene, alkylbenzenes and halobenzenes with hydrogen peroxide in superacids.—J. Org. Chem., 1978, **43**, N 5, p. 865—867.
11. Лобачев В. Л., Рудаков Е. С., Луцыйк А. И. Кинетика окисления и растворимость бензола в системе  $\text{PdSO}_4$ —серная кислота.—Докл. АН УССР. Сер. Б, 1980, № 5, с. 51—54.
12. Селективность растворения углеводородов в системе вода—серная кислота / Е. С. Рудаков, А. И. Луцыйк, Н. А. Тищенко и др.—Там же, 1982, № 6, с. 46—48.
13. Olsson S. Acid-induced aromatic exchange. III. Kinetic isotope effect in hydrogen exchange of benzene and toluene. Influence of isotope effect on orientation.—Arkiv kemi, 1961, **16**, N 41, S. 489—500.
14. Энергии разрыва химических связей: Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева.—М.: Наука, 1974.—351 с.
15. Rudakov E. S. Cyclic transition states in the cleavage of C—H bonds in alkanes by solutions of metal complexes and oxidants.—React. Kinet. Catal. Lett., 1983, **22**, N 3/4, p. 319—323.
16. Рудаков Е. С., Лобачев В. Л. Качественные отличия механизмов активации C—H связей аренов и алканов в растворах  $\text{PdSO}_4$ — $\text{H}_2\text{SO}_4$ .—Докл. АН СССР, 1981, **261**, № 3, с. 641—644.
17. Bonner T. G., Bowger F., Williams G. Nitration in sulphuric acid. Pt IX. The rates of nitration of nitrobenzene and pentadenteronitrobenzene.—J. Chem. Soc., 1953, N 9, p. 2650—2652.
18. Страйтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков.—М.: Мир, 1965.—435 с.
19. Сульфирование пиrena серной кислотой в нитробензоле / Л. И. Величко, А. П. Зарайский, Э. С. Федорчук, О. И. Качурин.—Укр. хим. журн., 1980, **46**, № 11, с. 1193—1197.
20. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии.—Ростов-н/Д : Изд-во Рост. ун-та, 1966.—450 с.
21. Шилов Е. А. Передаточные механизмы органических реакций.—Докл. АН СССР, 1939, **18**, № 9, с. 643—648.
22. Мурадов Н. З., Штейнман А. А. О химических моделях моноокситеназы.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 10, с. 2294—2300.

Ин-т физ.-орган. химии и углехимии АН УССР,  
Донецк

Поступила 11.05.84

УДК 547.818.1:539.196:541.6:668.8

## ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТИОПИРИЛОТРИКАРБОЦИАНИНОВ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

А. А. Ищенко, М. А. Кудинова, Н. А. Деревянко, Ю. Л. Сломинский,  
А. Ф. Докукина, Е. П. Еремеева, З. А. Смирнова, А. И. Толмачев

В работах [1, 2] показано, что спектры поглощения полиметиновых красителей закономерно зависят от свойств среды. Однако такие закономерности установлены только для жидких сред. Между тем в последнее время все больший интерес проявляется к растворам красителей в полимерных матрицах. Это в первую очередь обусловлено тем, что такие матрицы начинают широко использоваться в квантовой электронике [3]. Для целенаправленного поиска окрашенных полимерных сред необходимо установить зависимость между химическим строением красителей и их спектральными свойствами в полимерных матрицах. В настоящей работе на примере тиопирилолитрикарбоксианинов I—VIII, представители которых используются в ОКГ [3—5], предпринята первая попытка изучить такую зависимость. С этой целью изготовлены окра-