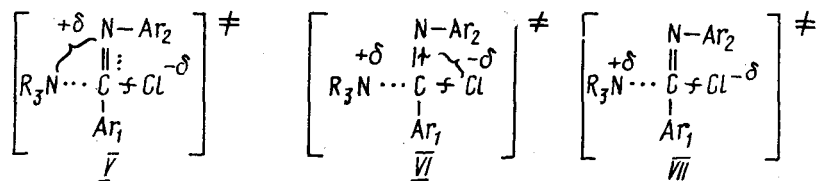


уходящей группы, способствующих гетеролизу связи C—Cl



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

1. Механизм взаимодействия N-фенилбензимидаилхлорида 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 диарилимидаилхлоридов с 4-N,N-диметиламинопиридином в ацетонитриле / Л. М. Литвиненко, Л. П. Дрижд, Е. Н. Крючкова, В. А. Савёлова. — Там же, № 9, с.
3. Механизм катализа 4-N,N-диметиламинопиридином в реакции 4-N,N-диметиламинобензоилхлорида с бензиловыми спиртами в хлористом метиле / 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-арилбензимидаилхлорида с 4-N,N-диметиламинопиридином в протонинертных 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 diarylimidoylechlorides by amines in benzene. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 6, p. 1845—1858.
6. Реакции производных иминовых кислот с нуклеофильными реагентами. Кинетика взаимодействия бензимидаилгалогенидов с ариламинами в апротонных 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 imidoyle chlorides. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1977, N 5, p. 429—435.

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

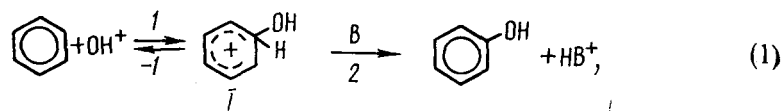
Поступила 11.05.84

УДК 541.127:546.226—325:546.227:547.53

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

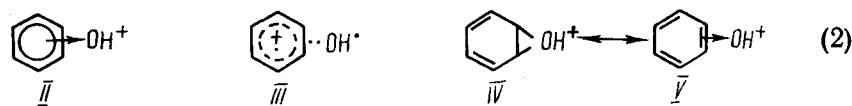
Е. С. Рудаков, В. Л. Лобачев

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

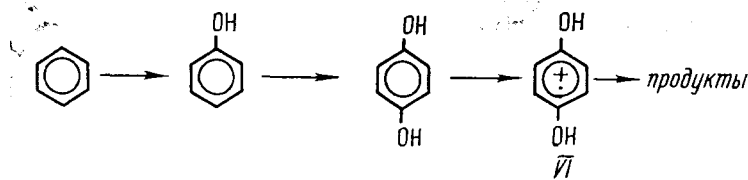


причем арениониевому иону I может предшествовать образование π -комплекса с бензольным кольцом II [1, 2], комплекса с переносом заряда III [3] или протонированного оксида арена IV [4, 5]. Непосредственным гидроксилирующим реагентом в системах H_2O_2 — H_2SO_4 , H_2O_2 — HF , H_2O_2 — HSO_3F считают катион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

пероксотрифторуксусную кислоту [4, 7].



Растворы H_2O_2 — серная кислота — удобный реагент для изучения кинетики первой стадии гидроксилирования углеводородов, причем ввиду быстрых взаимопревращений частиц $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_5 и H_2O_2 его можно готовить из перекиси водорода и пероксодисульфата [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 π -комплекса V электрофила с одной из π -связей бензольного ядра. Однако из-за возможных быстрых превращений первых продуктов (перегруппировки арениевых 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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — H_2SO_4 (80 мас. %) изучали кинетическим распределительным методом [11] по убыли субстрата из газовой фазы при 301 К в области концентраций $[\text{Ox}] \leq 10^{-2}$ и $[\text{ArH}] \leq 10^{-5}$ моль·кг $^{-1}$. При условии $[\text{ArH}] \ll [\text{Ox}]$, где $[\text{Ox}]$ — исходная концентрация $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, кинетика следует уравнению

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

в области превращения углеводорода 90 % и более (рис. 1); отсюда находим кажущуюся константу скорости первого порядка k_* . Относительную концентрацию арена в газовой фазе $[\text{ArH}]_g$ 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 $\lambda = V_g/V_p$ — отношение объемов газа и раствора в реакторе, $\alpha = [\text{ArH}]_g/[\text{ArH}]_p$ — коэффициент распределения субстрата между газом и раствором. Величины α определяли описанным ранее методом [12]. Воспроизводимость значений констант скорости с учетом ошибок определения α составляет в среднем ± 15 %.

Кинетика поглощения аренов растворами $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — серная кислота имеет первый порядок по субстрату (см. рис. 1) и первый по окислителю

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

Выполнение уравнения (4) иллюстрируется следующими данными для толуола ($[\text{H}_2\text{SO}_4]=80$ мас. %, $T=301$ K):

$[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] \cdot 10^3$, моль \cdot кг $^{-1}$	1,0	2,2	3,4	5,0	7,0
k_2 , моль $^{-1} \cdot$ кг \cdot с $^{-1}$	0,70	0,55	0,53	0,54	0,51

Использовали реактивы квалификации «х. ч.», дополнительно перекристаллизованный пероксидисульфат и серную кислоту, прозрачную в УФ-области до 200 нм. Растворы $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 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

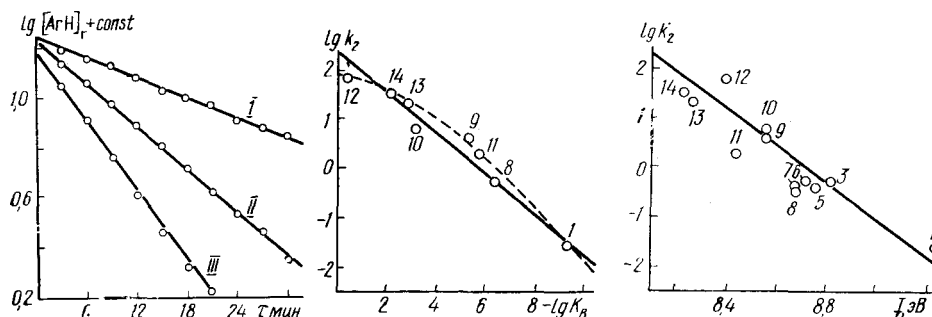


Рис. 1. Кинетика окисления ксилолов в растворах H_2O_2 — H_2SO_4 (80 мас. %), $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]=5,8 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot кг $^{-1}$, $[\text{ArH}] \ll [\text{Ox}]$, $T=301$ K, $\lambda=2,13$. 1 — *n*-ксилол; 2 — *o*-ксилол; 3 — *m*-ксилол.

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 H/D обмена дейтеробензола с серной кислотой по сравнению со скоростью гидроксилирования [13].

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

Значения k_* для этих субстратов оценивали в сравнении с *n*-ксилолом ($k^{n\text{-кс}}$) по соотношению $k_{80} = k_{70} \cdot k_{80}^{n\text{-кс}} / k_{70}^{n\text{-кс}}$, 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*-ксилола 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 мезитилеи, имеющий три метильных заместителя, окисляется быстрее, чем дуrol. Кинетический изотопный эффект (КИЭ) для пары $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$ равен единице. Поскольку окисление C—H связей алкильных групп, как и алканов, всегда сопровождается заметным КИЭ (≥ 2) [8, 15, 16], полученные данные указывают, что в изученных условиях гидроксилирование не затрагивает C—H связи алкильных групп.

С другой стороны, отсутствие КИЭ для пары $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ 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*-ксилола в 70 и 80 %-ной H_2SO_4 значения k_2 равны $7,0 \cdot 10^{-2}$ и $1,9$ моль $^{-1} \cdot$ кг \cdot с $^{-1}$ соответственно.

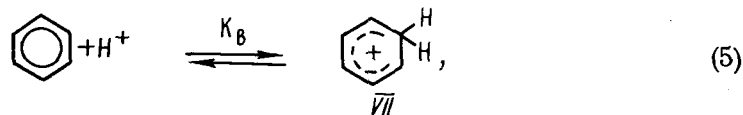
Корреляция между основностью аренов и скоростями их электрофильного замещения установлена для реакций протонирования, дейтерирования, бромирования [18], сульфирования [19] и др. Поскольку гидроксилирование аренов в растворах H_2O_2 — серная кислота относит-

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 $^{-1}$ ·кг·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_3	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> -Ксилол (1, 2)	4,3	4,3	8,56	5,3
10	<i>m</i> -Ксилол (1, 3)	6,2	6,2	8,56	3,2
11	<i>p</i> -Ксилол (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 арениевый 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

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

Наиболее основной 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

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

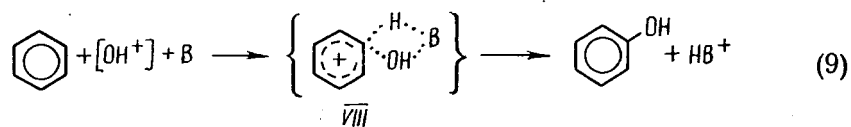
в предположении, что атака электрофила идет только по С—Н связям бензольного кольца. Здесь k' — позиционная константа скорости (по данной С—Н связи); $k_0 = k_B/6$ — позиционная константа скорости для незамещенного бензола (Б); N_{Me} — общее число метильных заместителей. Используются стандартные значения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

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

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

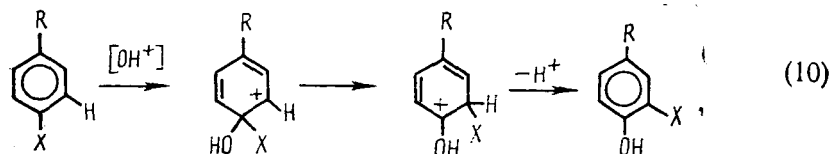
Рассмотренные данные показывают, что первая стадия окисления алкилбензолов по С—Н связи кольца представляет собой молекулярную (нерадикальную) реакцию. Реагентом служит электрофильная частица, несущая положительный заряд (скорее всего $H_3O_2^+$), а первой стадией, определяющей скорость реакции, является, вероятно, образование σ -комплекса, о чем свидетельствуют значение КИЭ-1 для пары C_6H_6/C_6D_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 С—Н связь еще существенно не расслаблена, но связь С—ОН уже в значительной мере образовалась. В этом случае также может быть КИЭ-1. Циклические переходные состояния в электрофильном ароматическом замещении впервые предложил Е. А. Шилов [21].

Наблюдение продуктов ипсо-замещения и перегруппировок, сопровождающих гидроксילирование [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 гидроксילирования, 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. $\text{HSO}_3\text{—SbF}_5$, FSO_3H , H_2SO_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 microsoms. III Model hydroxylation reactions.—Z. Naturforsch., 1974, 26(b), N 4, S. 322—327.
8. Рудаков Е. С., Луцык А. И., Суйков С. Ю. Кинетика и субстратная селективность окисления насыщенных углеводородов сернокислотными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_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., Луцык А. И. Кинетика окисления и растворимость бензола в системе 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. Луцык, 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 PdSO_4 — H_2SO_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 pentadecanitrobenzene.—J. Chem. Soc., 1953, N 9, p. 2650—2652.
18. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков.—М.: Мир, 1965.—435 с.
19. Сульфирование пирена 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 монооксигеназы.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 10, с. 2294—2300.

Ин-т физ.-орг. 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 тиопирилотрикарбоцианинов I—VIII, представители которых используются в ОКГ [3—5], предпринята первая попытка изучить такую зависимость. С этой целью изготовлены окра-