

УДК 547.532:547.563.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН БССР А. А. АХРЕМ, С. Н. КОВАЛЕНКО, Д. И. МЕТЕЛИЦА

**ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ НАФТАЛИНА ПЕРОКСОКОМПЛЕКСОМ  
( $\text{MoO(O}_2)_2 \cdot \text{ГЕКСАМЕТИЛФОСФОТРИАМИД}$ )**

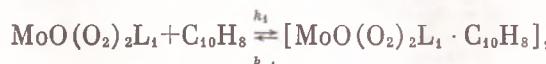
Пероксокомплексы шестивалентного молибдена  $\text{MoO(O}_2)_2\text{L}_1\text{L}_2$ , где  $\text{L}_1$  и  $\text{L}_2$  — лиганды, являются высокоселективными эпоксидирующими реагентами <sup>(1)</sup>. В настоящей работе нами впервые показана гидроксилирующая способность комплекса  $\text{MoO(O}_2)_2\text{L}_1$ , где  $\text{L}_1$  — гексаметилфосфотриамид, по отношению к нафталину.

Комплекс  $\text{MoO(O}_2)_2\text{L}_1$  (I) был получен дегидратацией над фосфорным ангидридом соединения  $\text{MoO(O}_2)_2\text{L}_1\text{L}_2$ , ( $\text{L}_1$  — гексаметилфосфотриамид,  $\text{L}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$ ), синтезированного по методике <sup>(2)</sup>. И.-к. спектры комплекса I, снятые на приборе UR-20, показали полное отсутствие полос  $\nu=3400$ ,  $\nu=1610 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащих координационной воде. Реакцию проводили в термостатированной окислительной ячейке в токе аргона или гелия. В реактор загружали растворы нафталина и I в дихлорэтане. По ходу опыта отбирали пробы, которые анализировали иодометрически на содержание активного кислорода комплекса (на 1 моль комплекса I идет 4 эквивалента тиосульфата) и на содержание  $\alpha$ -нафтоля газохроматографически.  $\alpha$ -Нафтоль определяли при  $169^\circ$  на приборе ЛХМ-8-МД, используя колонку длиной 2 м, диаметром 3 мм, содержащую 10% ариезона на хроматоне N-AW DMCS. В качестве внутреннего стандарта применяли  $\beta$ -метилнафталин. Реакцию характеризовали начальными скоростями расходования активного комплекса I  $W_0$ . В опыте при  $70^\circ$  было показано, что скорость расходования комплекса I в отсутствие нафталина мала:  $0,8 \cdot 10^{-6}$  мол/л·сек при начальной концентрации I, равной 0,04 мол/л.

Кинетические кривые расходования I в присутствии нафталина на начальных участках хорошо описываются уравнением первого порядка.  $W_0$  прямо пропорциональна концентрации I в интервале 0,02—0,07 мол/л при  $[\text{C}_{10}\text{H}_8]_0=0,50$  мол/л (рис. 1). При  $70^\circ$  была изучена зависимость  $W_0$  от  $[\text{C}_{10}\text{H}_8]_0$  (рис. 2). При  $[\text{I}]_0=0,04$  мол/л  $W_0$  изменяется прямо пропорционально концентрации нафталина (до 3,0 мол/л), а при  $[\text{I}]_0=0,01$  мол/л  $W_0$  растет, а затем достигает предельного значения при изменении концентрации нафталина до 3,0 мол/л. Кривая I (рис. 2) хорошо описывается уравнением Михаэлиса — Ментен

$$W_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_2 C_0 [\text{C}_{10}\text{H}_8]_0}{K_m + [\text{C}_{10}\text{H}_8]_0},$$

где  $C_0$  — начальная концентрация комплекса I, а  $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$  в соответствии с приведенной ниже схемой реакции:



Кривая I (рис. 2) хорошо спрямляется в координатах  $1/W_0 - 1/[\text{C}_{10}\text{H}_8]_0$  (см. 3, рис. 2). Из зависимости обратной начальной скорости от обратной

концентрации  $[C_{10}H_8]_0$  получены значения величин  $k_2$  и  $K_m$  при  $70^\circ$ :  $k_2 = (1,11-1,25) \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ ,  $K_m = 5,75$  мол/л.

В интервале  $60-75^\circ$  была изучена температурная зависимость эффективной константы  $k_2^* = W_0/C_0$  сек $^{-1}$  при  $[I]_0 = 0,04$  мол/л и  $[C_{10}H_8]_0 = 1,50$  мол/л. Из полученной зависимости (рис. 3) вычислена эффективная энергия активации реакции, равная  $9,0 \pm 1,0$  ккал/моль.

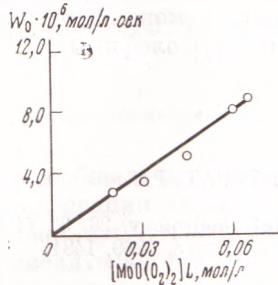


Рис. 1

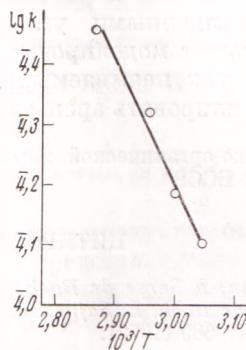


Рис. 3

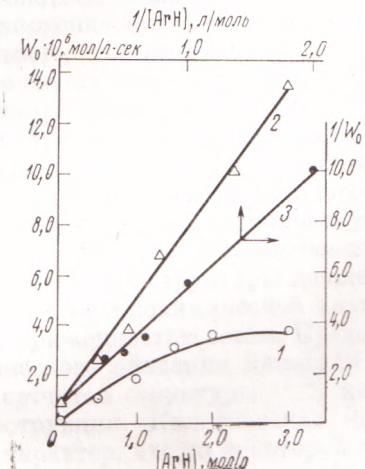


Рис. 2

При  $70^\circ$   $[I]_0 = 0,04$  мол/л и  $[C_{10}H_8]_0 = 1,0$  мол/л был поставлен специальный опыт, в котором сопоставлено расходование комплекса I и накопление  $\alpha$ -нафтола. Результаты опыта приведены в табл. 1, из данных которой следует, что в начале реакции одна молекула комплекса I образует одну мо-

Рис. 1. Зависимость начальной скорости расходования пероксокомплекса молибдена от его концентрации при  $70^\circ$  и  $[C_{10}H_8]_0 = 0,50$  мол/л

Рис. 2. Зависимость начальной скорости расходования пероксокомплекса молибдена от концентрации нафталина при  $70^\circ$ :  
 1 — [комплекс]<sub>0</sub> = 0,01 мол/л;  
 2 — [комплекс]<sub>0</sub> = 0,04 мол/л;  
 3 — спрямление кривой 1 в координатах  $1/W_0 - 1/[C_{10}H_8]_0$

Рис. 3. Зависимость от температуры  $k_2^* = W_0/[комплекс]_0$  сек $^{-1}$  ( $[C_{10}H_8]_0 = 1,50$  мол/л)

Таблица 1

Расходование комплекса I и накопление  $\alpha$ -нафтола при  $70^\circ$

Время, мин	Концентрация I, мол/л	Прореагировало I, мол/л	Образовалось $\alpha$ -нафтола, мол/л	Выход $\alpha$ -нафтола, % к I
30	0,031	0,009	0,0090	100,0
60	0,027	0,013	0,0103	79,5
90	0,020	0,019	0,0095	48,2
120	0,018	0,022	0,0098	44,2
150	0,016	0,024	0,0100	41,8
180	0,012	0,027	0,0086	31,2

лекулу  $\alpha$ -нафтола, который не является конечным продуктом реакции и вступает в дальнейшие превращения. Для выяснения путей превращения комплекса на глубоких стадиях реакции необходимо изучение распада комплекса I в присутствии  $\alpha$ -нафтола.

Открытая нами гидроксилирующая способность пероксокомплекса молибдена по отношению к нафталину и его известная эпоксидирующая способность <sup>(1)</sup>, а также характер взаимодействия комплекса с ароматическими и ненасыщенным углеводородами позволяют предположить, что комплекс I может моделировать акт передачи кислорода в субстрат, осуществляемый так называемыми внутренними монооксигеназами, способными гидроксилировать арены и эпоксидировать олефины <sup>(3)</sup>.

Институт физико-органической химии  
Академии наук БССР  
Минск

Поступило  
24 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> *H. Mimoun, J. Sereé de Roch, L. Sajus, Tetrahedron*, v. 26, 37 (1970). <sup>2</sup> *H. Mimoun, J. Sereé de Roch, L. Sajus, Bull. Soc. chim. France*, 1969, 1481. <sup>3</sup> *V. Ulrich, Angew. Chem.*, B. 84, 689 (1972).