

Академик АН БССР А. А. АХРЕМ, П. А. КИСЕЛЕВ, Д. И. МЕТЕЛИЦА

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАДКИСЛОТ ПО ОТНОШЕНИЮ К АРОМАТИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ

Надкислоты являются одной из форм активированного кислорода и вступают в реакции с непредельными, ароматическими и алифатическими соединениями. Механизм и кинетика реакций надкислот с непредельными соединениями хорошо изучены (<sup>1, 2</sup>), в то время как количественные данные о реакциях надкислот с ароматическими и алифатическими соединениями немногочисленны (<sup>3</sup>). Целью данной работы была количественная характеристика реакционной способности надкислот по отношению к ароматическим соединениям.

В работе использовали трифторнадуксусную, надуксусную, надбензойную и надмуравьиную кислоты, синтезированные по известным методам (<sup>4-7</sup>). Реакции надкислот с ароматическими соединениями (АгН) исследовали в смеси хлоруглеводородов с уксусной кислотой, взятых в объемном соотношении 2:1, в различных температурных диапазонах. В табл. 1 приведены условия реакций надкислот с ароматическими соединениями.

Таблица 1

Условия проведения реакций надкислот с ароматическими соединениями

Надкислота	АгН	Растворитель	Температурный интервал, °С
CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Нафталин	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> COOH	0—30,5
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Анизол	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl + CH <sub>3</sub> COOH	37,5—50,5
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Нафталин	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl + CH <sub>3</sub> COOH	58,0—75,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	Нафталин	CHCl <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> COOH	26,5—55,0
HCO <sub>2</sub> H	Нафталин	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> COOH	44,5—64,5

В ходе реакции следили за концентрацией надкислот, используя подометрическое титрование, и за расходом ароматического соединения, с помощью газожидкостной хроматографии (<sup>3</sup>). Фенантрен, пирен и антрацен анализировали на приборе ЛХМ-8-МД с применением колонки длиной 3 м, диаметром 0,2 см, заполненной Chromosorb N — AW, содержащим 20% апиезона L, при температурах 200, 230, 200° С соответственно.

Во всех случаях реакцию проводили в условиях 15—30-кратного избытка надкислоты по отношению к ароматическому субстрату и характеризовали значениями начальных скоростей расходования ароматических соединений  $W_0$  (мол/л сек). В условиях избытка надкислоты кинетические кривые расходования АгН хорошо описываются уравнением первого порядка (см. рис. 1), по которому вычисляли псевдомолекулярные константы скорости реакции  $k_1 = k_{эфф} [RCO_2H]_0$ , сек<sup>-1</sup>, где  $k_{эфф}$  — эффективная константа скорости взаимодействия надкислоты с ароматическим субстратом.

Для всех надкислот показано, что начальная скорость реакции прямо пропорциональна начальной концентрации АгН (см. рис. 2) и начальной концентрации надкислоты (см. рис. 3), т. е. реакция надкислот с ароматическими соединениями является реакцией второго порядка.

тическими соединениями характеризуется первым порядком по концентрации обоих реагентов.

Для всех четырех надкислот изучена температурная зависимость эффективной константы скорости  $k_{эфф}$  в условиях, приведенных в табл. 1. На рис. 4 представлены температурные зависимости констант скорости взаимодействия ArH с надкислотами. Из этих зависимостей вычислены

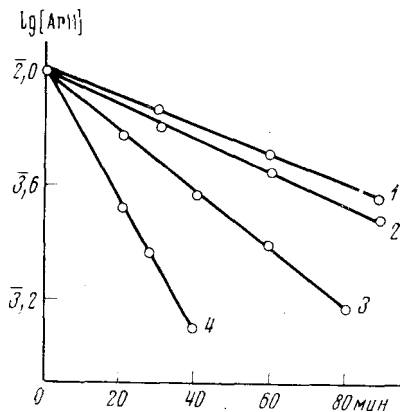


Рис. 1

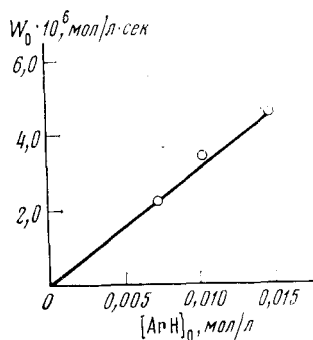


Рис. 2

Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования нафталина в реакции с надбензойной кислотой ( $[ArH]_0=0,01$  мол/л,  $[C_6H_5CO_3H]_0=0,22$  мол/л), 1 – 26,5, 2 – 35, 3 – 45 и 4 – 55° С

Рис. 2. Зависимость начальной скорости расходования нафталина от его концентрации при 45°,  $[C_6H_5CO_3H]_0=0,16$  мол/л

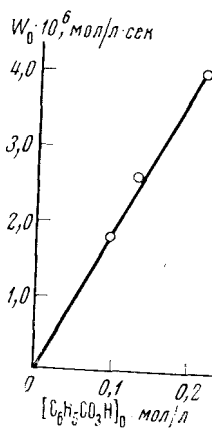


Рис. 3

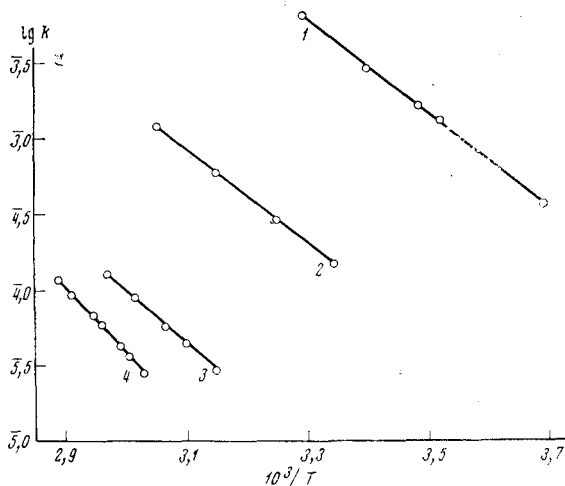


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации надбензойной кислоты при 45°,  $[ArH]_0=0,01$  мол/л

Рис. 4. Температурная зависимость констант скорости реакции нафталина с надкислотами: 1 –  $CF_3CO_3H$ , 2 –  $C_6H_5CO_3H$ , 3 –  $HSO_3H$  и 4 –  $CH_3CO_3H$

кинетические и термодинамические характеристики реакций надкислот с ароматическими соединениями, представленные в табл. 2.

На скорость реакции надкислот с ароматическими соединениями сильно влияет присутствующая в растворе уксусная кислота. Ниже приведена зависимость эффективной константы скорости реакции нафталина с надбензойной кислотой от концентрации  $CH_3COOH$  (35°,  $[ArH]_0=0,01$  мол/л,

$[C_6H_5CO_3H]_0 = 0,16$  мол/л):

$[CH_3COOH]_0$ , мол/л	0	1,17	2,33	3,50	4,66
$10^4 \cdot k_{эфф}$ , л/мол·сек	9,90	9,50	9,25	8,20	6,25

Еще более сильное влияние уксусной кислоты отмечено при реакции трифторнадуксусной кислоты с нафталином. Надкислоты реагируют с аренами в двух формах — в виде мономеров и ассоциатов с уксусной кислотой со скоростью  $W_0 = [ArH]_0 \{k([RCO_3H]_0 - [X]_0) + k^*[X]_0\}$ , где  $k$  и  $k^*$  — кон-

Таблица 2

Кинетические и термодинамические параметры реакций надкислот с ароматическими соединениями

Надкислота	ArH	$k_0$ , л/мол·сек	$E_{акт}$ , ккал/мол	$\Delta H^\ddagger$ , ккал/мол	$-\Delta S^\ddagger$ , ккал/мол·град
$CF_3CO_3H$	$C_{10}H_8$	$1,60 \cdot 10^8$	14,4	13,8	23,0
$C_6H_5CO_3H$	$C_{10}H_8$	$6,30 \cdot 10^3$	14,5	13,9	29,3
$HCO_3H$	$C_{10}H_8$	$2,00 \cdot 10^6$	15,6	15,0	31,6
$CH_3CO_3H$	$C_{10}H_8$	$2,00 \cdot 10^9$	21,0	20,4	18,0
$CH_3CO_3H$	$C_6H_5OCH_3$	$6,30 \cdot 10^8$	17,0	16,4	20,3

Таблица 3

Константы скорости реакции надуксусной кислоты с ароматическими соединениями при 60° и значения  $L_r^\omega$

ArH	$5 + \lg k$ (60°)	$L_r^\omega$
Нафталин	0,573	1,305
Фенантрен	0,959	1,247
Пирен	1,705	0,990
Антрацен	1,971	0,910

станты скорости реакции мономера и ассоциата надкислоты соответственно. Так как концентрация ассоциата равна  $[X]_0 = \frac{K[RCO_3H]_0[CH_3COOH]_0}{1 + K[CH_3COOH]_0}$ ,

где  $K$  — константа сольватационного равновесия надкислоты с уксусной кислотой, то скорость реакции  $W_0 = k_{эфф}[ArH]_0 \cdot [RCO_3H]_0$ , где  $k_{эфф} = \frac{k + k^*K[CH_3COOH]_0}{1 + K[CH_3COOH]_0}$ . Очевидно, что при  $k > k^*$  скорость реакции

будет уменьшаться с ростом  $[CH_3COOH]_0$ , что и наблюдается на опыте.

При 60° и  $[CH_3CO_3H]_0 = 0,22$  мол/л в дихлорэтане были измерены константы скорости реакции надуксусной кислоты с различными ароматическими соединениями, взятыми в одинаковой концентрации 0,01 мол/л. Логарифмы полученных констант скорости хорошо коррелируют с  $\omega$ -энергией локализации ароматических катионов для самого реакционноспособного положения  $L_r^\omega$ , вычисленной при  $\omega = 1,4$  (8). По данным табл. 3 определен коэффициент  $\rho_1$  в уравнении  $\lg(k/k_0) = \rho_1 L_r^\omega$ , равный  $-3,50$ .

По данным табл. 2 вычислены константы скорости взаимодействия разных надкислот с нафталином при 55° С и сопоставлены с константами  $\sigma$  Тафта для заместителей R в молекуле надкислоты (табл. 4).

Из приведенных выше данных получено значение коэффициента  $\rho$  в уравнении  $\lg(k/k_0) = \rho\sigma$ , равное  $+1,31$ .

На основании полученных нами ранее данных можно утверждать, что лимитирующей стадией реакции надкислот с ароматическими соединениями является гидрокспиривание последних, так как образующиеся фенолы и нафтолы вступают в реакции с надкислотами много быстрее исходных аренов (3). Реакция аренов с надкислотами проходит как бимолекулярный процесс, характеризующийся значительными отрицательными величинами энтропии активации (см. табл. 2), что свидетельствует о существенном

упорядочении переходного состояния. Хорошая корреляция констант скорости реакции надуксусной кислоты с  $\omega$ -энергиями локализации катионов различных ароматических соединений (см. табл. 3) и корреляция эффективных констант скорости с величинами  $\sigma$  Тафта подтверждает тот факт, что надкислоты в реакциях с ароматическими соединениями выступают как электрофильные агенты, сила которых определяется природой заместителя R в молекуле надкислоты.

В растворителях, образующих с надкислотами межмолекулярные водородные связи, арен атакуется не только мономером надкислоты, но и ее ассоциатом с растворителем, что вызывает снижение скорости реакции, так как затрудняется атака субстрата кислородом, несущим эффективный положительный заряд. Активационные параметры реакций надкислот с ароматическими соединениями, впервые полученные нами, находятся в разумном соответствии с параметрами реакций надкислот с непредельными соединениями (2).

Институт биоорганической химии  
Академии наук БССР  
Минск

Поступило  
7 X 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Н. Прилежаева, Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление, «Наука», 1974. <sup>2</sup> Д. И. Метелица, Усп. хим., т. 41, 1737 (1972); А. А. Ахрем, А. М. Мусеенков, В. П. Добрынин, Усп. хим., т. 37, 1025 (1968). <sup>3</sup> А. А. Ахрем, П. А. Киселев, Д. И. Метелица, Сообщ. по кинетике и катал., т. 1, в. 4 (1974). <sup>4</sup> W. F. Sager, A. Duchworth, J. Am. Chem. Soc., v. 77, 188 (1955). <sup>5</sup> Methoden der organischen Chemie, Stuttgart, 1952, S. 41. <sup>6</sup> B. T. Brooks, W. B. Brooks, J. Am. Chem. Soc., v. 55, 4309 (1933). <sup>7</sup> P. Frank, J. Greenspan, J. Am. Chem. Soc., v. 68, 907 (1946). <sup>8</sup> Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, М., 1965, стр. 315.