

А. К. ЯЦИМИРСКИЙ, член-корреспондент АН СССР И. В. БЕРЕЗИН

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ
БЕНЗОЛА НАДКИСЛОТАМИ

Надкислоты (НК) — широко используемые в органической химии окислители, применяемые, в частности, для важной реакции эпоксилирования олефинов — реакции Прилежаева (¹). Известна также способность некоторых НК гидроксилировать ароматические углеводороды (¹)



и эти реакции в последнее время также стали привлекать внимание химиков-синтетиков (²). Кроме того их нередко рассматривают как модельные реакции для ферментативного гидроксилирования углеводов (^{3, 4}). Действительно, ферментативное гидроксилирование ароматических молекул сопровождается характерным сдвигом заместителя (атома дейтерия или галогена) в соседнее положение на ароматическом кольце под влиянием входящей ОН-группы (⁵) и одной из неферментативных систем, в которой происходит такой сдвиг, является гидроксилирование ацетанилида трифторнадуксусной кислотой (ТФНУК) (⁴). На «надкислотный» характер активированной формы кислорода в гидроксилазах указывает также обнаруженная недавно способность гидроксилаз катализировать эпоксилирование олефинов (см., например, (⁶)).

Полученные к настоящему времени данные по окислению ароматических углеводородов НК-ми можно суммировать следующим образом. Незамещенные алифатические НК и надбензойная кислота не окисляют моноядерных, но способны окислять полиядерные углеводороды (⁷). ТФНУК окисляет также и моноядерные углеводороды, причем реакция имеет ярко выраженный электрофильный характер (толуол окисляется значительно легче, чем бензол и распределение продуктов окисления толуола $o : m : p = 78 : 2,5 : 19,5$ типичное для электрофильных реакций) (⁸). Выход продуктов гидроксилирования под действием ТФНУК значительно возрастает в присутствии BF_3 (²). В данной работе представлены результаты кинетического исследования окисления бензола НК-ми.

ТФНУК получали взаимодействием 90% H_2O_2 с ангидридом трифторуксусной кислоты по (⁹). Концентрацию НК определяли иодометрически (¹⁰). Реакцию проводили в пробирках, содержащих бензол, НК и другие необходимые компоненты и помещенных в термостат. Через определенные интервалы времени отбирали пробы раствора, экстрагировали их 10% NaOH и снимали спектр экстракта в у.ф. области. На рис. 1 представлены разностные спектры экстрактов, полученные вычитанием спектра, снятого сразу же после смешения реагентов (ТФНУК и бензола) из спектров, снятых через 2, 4 и 7 мин. Эти спектры полностью совпадают со спектром фенолят-иона (пунктирная кривая на рис. 1), причем при нейтрализации раствора происходит смещение поглощения в коротковолновую область и новый спектр полностью совпадает со спектром недиссоциированного фенола. При глубинах превращения выше 20% НК появляется значительное поглощение в длинноволновой области (рис. 1, 3), обусловленное, очевидно, дальнейшим окислением фенола. Поэтому вполне надежно можно измерить только начальную скорость v_0 накопления фенола, которую мы и будем рассматривать в дальнейшем. Конечный выход фенола, вычисленный спектрофотометрически с поправкой на поглощение в длинноволновой области, составляет 60–70% от использованной ТФНУК. Спек-

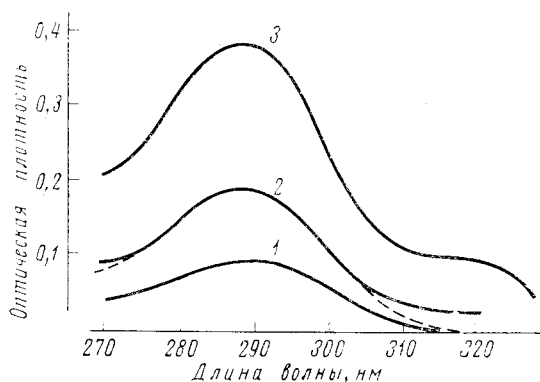


Рис. 1

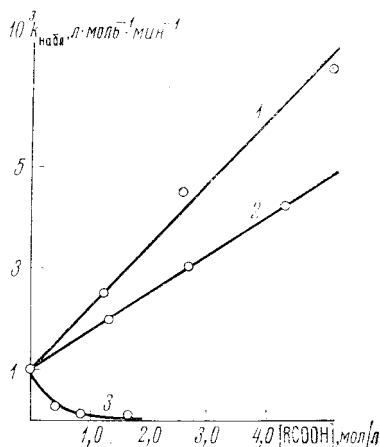


Рис. 2

Рис. 1. Разностные спектры продуктов окисления бензола, извлеченных из реакционной смеси ($2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТФНУК в бензоле при 20° и концентрации CF_3COOH 5 моль/л) экстракцией 10% NaOH через 2; 4 и 7 мин. после начала реакции (кривые 1, 2 и 3 соответственно). Для снятия спектров экстракты разбавляли в 10 раз 1% NaOH. Пунктирная кривая — спектр фенола в 2% NaOH при концентрации $5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости второго порядка окисления бензола ТФНУК от концентрации кислоты RCOOH, где $\text{R}=\text{CF}_3$, CCl_3 и CH_3 для кривых 1, 2 и 3 соответственно. Условия опыта: $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТФНУК в бензоле при 20°

трофотометрические измерения производили на спектрофотометре Hitachi EPS-3. Реагенты перед употреблением перегоняли.

Для изучения зависимости v_0 от концентраций реагентов необходимо в первую очередь выбрать «инертный» растворитель. С этой целью нами была измерена скорость реакции при постоянных концентрациях бензола (4 моль/л) и ТФНУК ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в CCl_4 , CHCl_3 , гептане, диэтиловом эфире и ацетоне. Величина v_0 в трех первых растворителях постоянна ($1,2 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$ ·мин $^{-1}$ при 20°), а в остальных реакция вообще не шла. Зависимость v_0 от [ТФНУК] и $[\text{C}_6\text{H}_6]$, изученная в гептане, имеет вид:

$$v_0 = k_{\text{набл}} [\text{ТФНУК}] [\text{C}_6\text{H}_6]. \quad (2)$$

Величина $k_{\text{набл}}$, измеренная в чистом бензоле, совпадает с вычисленной по уравнению (2) в гептане. Таким образом, четыре растворителя: гептан, CCl_4 , CHCl_3 и бензол не оказывают на реакцию (1) специфического влияния и могут рассматриваться, как «инертные».

Электрофильный характер атакующей бензол частицы подтверждается существованием в реакции (1) кислотного катализа. На рис. 2 представлены зависимости $k_{\text{набл}}$ от концентраций CF_3COOH , CCl_3COOH и CH_3COOH . Более сильный катализ CF_3COOH по сравнению с CCl_3COOH , являющейся более слабой кислотой в неводной среде (11), вполне понятен, однако, еще более слабая уксусная кислота уже ингибирует реакцию *. Значительное ингибирование происходит уже при низких концентрациях уксусной кислоты, что указывает на образование довольно устойчивых ассоциатов ТФНУК с CH_3COOH :



Если образующийся комплекс не способен гидроксिलировать бензола, то в соответствии с (3) для $k_{\text{набл}}$ получаем выражение:

$$k_{\text{набл}} = k_0 / (1 + K[\text{CH}_3\text{COOH}]). \quad (4)$$

* Ингибирование уксусной кислотой не связано с переходом ТФНУК в надуксусную кислоту, что было проверено нами с использованием известной методики раздельного титрования надуксусной кислоты и H_2O_2 , в которую переходит ТФНУК в условиях титрования, с помощью перманганата и иодида (9).

На рис. 3 представлена зависимость $k_0/k_{\text{набл}}$ от концентрации уксусной кислоты, которая в соответствии с (4) должна быть прямолинейной с наклоном, равным K . Искривление наблюдаемой зависимости, вероятно, связано с димеризацией уксусной кислоты в бензоле. Зависимость $k_0/k_{\text{набл}}$ от концентрации мономера CH_3COOH , вычисленной с использованием константы димеризации CH_3COOH в бензоле, равной 60 л/моль⁽¹²⁾, прямолинейна, рис. 3, 2, и дает разумное значение $K=42$ л/моль.

Влияние CF_3COOH и CCl_3COOH можно описать уравнением

$$k_{\text{набл}} = k_0 + k_1[\text{RCOOH}], \quad (5)$$

где $k_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ л·моль⁻¹·мин⁻¹ и $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ л²·моль⁻²·мин⁻¹ для CF_3COOH и $0,8 \cdot 10^{-3}$ л²·моль⁻²·мин⁻¹ для CCl_3COOH при 20° в бензоле.

Противоположный характер влияния сильных и слабых кислот на скорость реакции (1) можно объяснить следующим образом. Известно, что НК являются более слабыми кислотами, чем соответствующие карбоновые кислоты⁽¹⁾. Можно предположить, что ТФНУК является более слабой кислотой, чем CF_3COOH и CCl_3COOH , но более сильной, чем CH_3COOH . Тогда по отношению к ТФНУК CF_3COOH и CCl_3COOH будут выступать как доноры протона, то есть как кислоты, и подачей протона будут усиливать электрофильность ТФНУК. Напротив, CH_3COOH будет выступать по отношению к ТФНУК как акцептор протона, то есть как основание, и будет таким образом понижать электрофильность ТФНУК. Такова же, вероятно, природа ингибирования такими растворителями, как эфир и ацетон.

Из температурной зависимости k_0 и k_1 (для CF_3COOH) вычислены соответствующие энергии активации, равные $E_{a_0} = 15,3 \pm 1,0$ и $E_{a_1} = 13,9 \pm 1,4$ ккал/моль. Введение CH_3COOH приводит к заметному повышению $E_{a, \text{набл}}$ до $17,7 \pm 1,8$ и $20,7 \pm 2,0$ ккал/моль при $[\text{CF}_3\text{COOH}] = 0$ и концентрациях уксусной кислоты 0,8 и 1,6 мол/л соответственно. Дополнительный вклад в $E_{a, \text{набл}}$, очевидно, представляет собой энтальпию образования ассоциата по (3). Возникновение подобного ассоциата обусловлено образованием водородной связи, для которой типично отрицательное значение $\Delta H_{\text{обр}}$ ⁽¹³⁾.

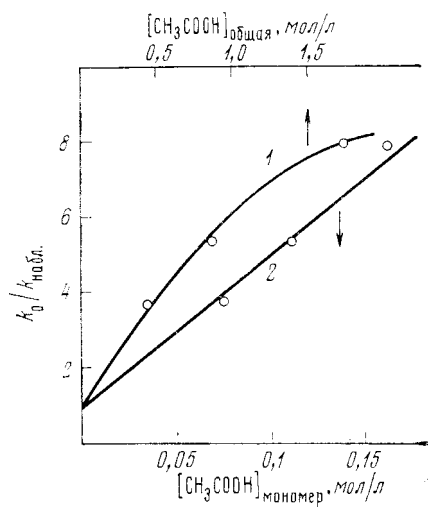


Рис. 3

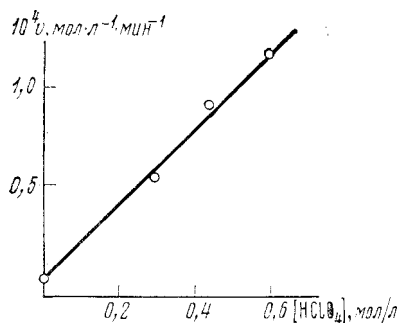


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость отношения $k_0/k_{\text{набл}}$ от общей концентрации уксусной кислоты (1) и от концентрации мономера CH_3COOH (2). Условия опыта те же, что на рис. 2

Рис. 4. Зависимость скорости образования фенола при окислении бензола НУК от концентрации HClO_4 . Условия опыта: 0,15 моль/л НУК и 3,5 моль/л бензола в уксусной кислоте при 45°

Как уже отмечалось, надуксусная кислота (НУК) не способна окислять бензол. Однако существование кислотного катализа при окислении ТФНУК позволяет предположить, что в присутствии сильной кислоты можно добиться и окисления действием НУК. Действительно, нам удалось осуществить окисление бензола НУК при несколько повышенной температуре в присутствии HClO_4 (см. рис. 4). Скорость реакции пропорциональна концентрации HClO_4 и чрезвычайно сильно зависит от присутствия в системе H_2O . Реакция идет только при полном удалении воды, вносимой с HClO_4 и H_2O_2 , добавлением уксусного ангидрида. Это можно объяснить известным фактом усиления кислотных свойств HClO_4 в безводной уксусной кислоте, связанным с тем, что в CH_3COOH образуются частицы $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, в которых протон сольватирован менее основными молекулами, чем в H_3O^+ — ионе в воде * (¹¹).

Переходя к обсуждению механизма реакции (1) прежде всего сопоставим обнаруженные кинетические закономерности с кинетикой хорошо изученной реакции Прилежаева. Порядок реакции первый по НК и по бензолу, как и в случае реакции Прилежаева (первый по НК и по олефину). Энергия активации реакции (1) лежит в пределах значений, обычно наблюдаемых для реакции Прилежаева (¹). Влияние растворителя также качественно согласуется с наблюдаемым для реакции Прилежаева: более основные растворители (ацетон, эфир) тормозят реакцию. Однако здесь наблюдаются и некоторые различия. Скорость эпексидирования обычно значительно выше в CHCl_3 , чем в насыщенных углеводородах (например, в гептане), а бензол занимает промежуточное положение (¹). Реакция (1) во всех этих растворителях идет с одинаковой скоростью, а ингибирование более основными растворителями выражено здесь гораздо резче, чем в реакции Прилежаева. Вероятно, это связано с большей полярностью ТФНУК по сравнению с НУК или надбензойной кислотой, для которых получены кинетические данные в реакции Прилежаева. Кислотный катализ обнаружен также и в эпексидировании олефинов НК-ми (¹). Вполне вероятно, что кислотнокатализируемые пути обеих реакций включают атаку субстрата катионом OH^+ или передачу на субстрат этой частицы из протонированной формы НК, как это предполагалось в механизме, предложенном Сверном (¹⁰). Для ароматических молекул, менее нуклеофильных, чем олефины, существует, по-видимому, только этот механизм.

Таким образом, кинетические данные указывают на схожесть механизмов обеих сравниваемых реакций. Поэтому естественно допустить, что гидроксилирование бензольного ядра НК-ми включает промежуточное образование окиси арила, изомеризующейся затем в фенол, либо частицы $\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}^+$, переходящей в фенол после отщепления протона. Существование любого из этих промежуточных продуктов позволяет объяснить отмеченный выше сдвиг заместителя в ароматическом кольце (⁴).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Прилежаева, Электрофильное окисление, М., «Наука», 1974. ² H. Hart, C. A. Buchler, J. Org. Chem., v. 29, 2397 (1964). ³ V. Ulrich, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., v. 11, 701 (1972). ⁴ D. Jerina, J. Daly et al., J. Am. Chem. Soc., v. 89, 3347 (1967). ⁵ G. Guroff, J. W. Daly et al., Science, v. 157, 1524 (1967). ⁶ S. W. May, B. J. Abbot, J. Biol. Chem., v. 248, 1725 (1973). ⁷ D. Swern, Chem. Rev., v. 45, 1 (1949). ⁸ A. J. Davidson, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., 1964, 5404. ⁹ W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., v. 76, 3464 (1954). ¹⁰ Д. Сверн, В сб. Органические реакции, т. 7, М.—Л., ИЛ, 1956, стр. 476. ¹¹ И. Денеш, Титрование в неводных средах, М., «Мир», 1971. ¹² A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, Chem. Rev., v. 71, 525 (1971). ¹³ В. П. Дженко, Катализ в химии и энзимологии, М., «Мир», 1972. ¹⁴ D. H. Derbyshire, W. A. Waters, Nature, v. 165, 401 (1950).

* На возможность окисления мооядерных ароматических молекул НУК в кислой среде указывают также данные (¹⁴), где наблюдали окисление мезитилена в мезитол H_2O_2 в уксусной кислоте в присутствии H_2SO_4 . В этих условиях, как известно, происходит быстрое образование НУК (¹⁰).