

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XI  
ВЫП. I (39)  
Июнь 1974 г.

ТАРТУ

УДК: 547.883 + 547.23 + 541.127

ЭФФЕКТ СРЕДЫ И ЗАМЕСТИТЕЛЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ  
ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛОВ ТЕТРАНИТРОМЕТАНОМ

А.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева

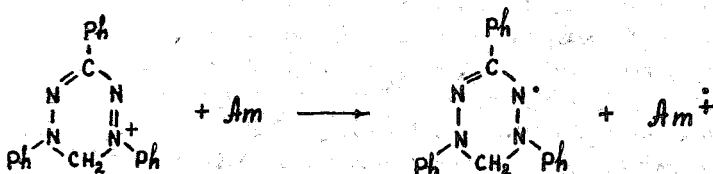
Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-кон-  
структорский институт нефтеперерабатывающей и нефте-  
химической промышленности

Киев-68, Ново-Беличанская, 46

Поступило 25 декабря 1973 г.

Спектроскопически (метод остановленной струи) изу-  
чена кинетика окисления пара-С-фенилзамещенных три-  
фенилвердазилов ( $X-RN^+$ ,  $X = H, Cl, CH_3, CH_3O, NO_2$ ) тет-  
ранитрометаном в  $C_6H_{12}$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_6$ , ТГФ,  $C_6H_5NO_2$ ,  
 $CH_3CN$ ,  $C_6H_5OCH_3$  и пропиленкарбонате  
( $v = k [X-RN^+] [C(NO_2)_4]$ ). Скорость реакции возраст-  
ает с увеличением диэлектрической постоянной среды  
и в  $C_6H_{12}$  и ТГФ хорошо коррелирует с  $\beta$ -константами  
Гаммета и  $E_{1/2}$  окисления  $X-RN^+$  в  $CH_3CN$ . Сделан вы-  
вод, что в лимитирующей стадии реакции происходит  
перенос электрона с  $X-RN^+$  на  $C(NO_2)_4$  с образованием  
радикал-ионной пары [ $X-RN^+$ ,  $\dot{C}(NO_2)_3, NO_2^-$ ].

Скорость реакции, протекающей с переносом электрона,  
в случае, если разделение зарядов происходит в лимитирующей  
стадии, должна сильно зависеть от полярности среды<sup>1</sup>. Одна-  
ко, мы нашли, что скорость реакции окисления аминов трифе-  
нилвердазильными солями, которая протекает с переносом элек-  
трона, слабо зависит от полярности среды<sup>2</sup>.



Это обусловлено, видимо, тем, что полярность переходного состояния этой реакции мало чем отличается от полярности исходного состояния.

Удобной моделью для изучения влияния среды на скорость химических процессов, протекающих с переносом электрона, может служить реакция окисления трифенилвердазильных радикалов ( $X-RN^{\bullet}$ ) до их катионов ( $X-RN^{+}$ ). При окислении  $X-RN^{\bullet}$  перекисью бензоила (ПБ) было показано<sup>3</sup>, что скорость этой реакции не зависит от полярности среды, поскольку перенос электрона с  $X-RN^{\bullet}$  на ПБ происходит после лимитирующей стадии реакции<sup>4</sup>. Продолжая исследования в этом направлении, мы применили для окисления  $X-RN^{\bullet}$  более сильный электроноакцептор — тетранитрометан и обнаружили, что в этом случае скорость реакции сильно зависит от природы растворителя.

#### Экспериментальная часть

Трифенилвердазил ( $H-RN^{\bullet}$ ) и пара-С-фенилзамещенные трифенилвердазины ( $X-RN^{\bullet}$ ;  $X = CH_3, Cl, CH_3O, NO_2$ ) получены и очищены согласно<sup>5</sup>. Тетранитрометан очищали перегонкой в токе аргона. Кинетические опыты проводили методом остановленной струи на приборе со спектрофотометрической регистрацией<sup>6</sup>. За ходом реакции следили по изменению поглощения растворов при  $\lambda_{\text{макс}} X-RN^{\bullet}$  в области 550–575 нм. Концентрации  $X-RN^{\bullet}$  и  $C(NO_2)_4$  в опытах изменяли в пределах  $(0,5 - 3,0) \cdot 10^{-4}$  и  $(0,3 - 20) \cdot 10^{-4}$  моль/л соответственно.

#### Результаты и обсуждение

Реакция  $X-RN^{\bullet}$  с  $C(NO_2)_4$  протекает согласно схеме<sup>7</sup>

$$(1-2)X-RN^{\bullet} + C(NO_2)_4 \longrightarrow X-RN^{+} \bar{C}(NO_2)_3 + (0-1)X-RN^{+} \bar{NO}_2 + (0-1)NO_2^{\bullet}$$

Опыты, проведенные с 2–3 кратным избытком  $X-RN^{\bullet}$  по отношению к  $C(NO_2)_4$ , показали, что стехиометрия этой реакции зависит от природы растворителя. В гексане, циклогексане, бензоле, хлорбензоле, анизоле и ТПФ на одну молекулу  $C(NO_2)_4$  расходуется одна молекула  $X-RN^{\bullet}$  (продуктами реакции в этих растворителях являются  $X-RN^{+} \bar{C}(NO_2)_3$  и  $NO_2^{\bullet}$ ). В нитробензоле в реакцию вступает соответственно 1,3, в ацетонитриде — 1,6, а

в пропиленкарбонате - 2 моля  $X-RN^{\bullet}$  (продуктами реакции в последнем растворителе являются  $X-RN^{\bullet}C(NO_2)_3$  и  $X-RN^{\bullet}\bar{N}O_2^*$ ). Подобные изменения стехиометрии реакции в зависимости от природы растворителя наблюдались также при окислении трифенилметильного радикала <sup>8</sup> и  $X-RN^{\bullet}$  <sup>9</sup> перекисью бензоила. Во всех этих случаях скорость окисления радикалов независимо от стехиометрии реакции описывается бимолекулярным кинетическим уравнением, для нашей реакции

$$\frac{d(X-RN^{\bullet})}{dt} = k [X-RN^{\bullet}][C(NO_2)_4].$$

Это говорит о том, что  $X-RN^{\bullet}\bar{N}O_2$  образуется после лимитирующей стадии реакции.

Таблица I

Зависимость скорости окисления  $NO_2-RN^{\bullet}$  тетранитрометаном от природы растворителя, 20°

Растворитель	$\epsilon$	$k \cdot 10^{-3}$ , л/моль сек
Циклогексан	2,0	0,74 ± 0,1
Хлорбензол	5,6	30 ± 7
Бензол	2,3	38 ± 8
Тetraгидрофуран	7,4	46 ± 10
Нитробензол	34,8	110 ± 30
Анизол	4,3	190 ± 50
Ацетонитрил	37,5	620 ± 200
Пропиленкарбонат	69,0	>1000

В табл. I сопоставлены величины  $k$  (20°) реакции окисления  $NO_2-RN^{\bullet}$  тетранитрометаном в различных растворителях с величинами диэлектрических постоянных растворителей. В циклогексане, хлорбензоле, ТГФ, нитробензоле, ацетонитриле и пропиленкарбонате скорость окисления  $NO_2-RN^{\bullet}$  сильно возрастает с увеличением  $\epsilon$ . Значения  $\lg k$  в этом ряду растворителей удовлетворительно коррелируют с величинами  $1/\epsilon$  и  $\epsilon^{-1/2\epsilon+1}$ .

\*  $X-RN^{\bullet}\bar{N}O_2$  легко окисляется кислородом воздуха до  $X-RN^{\bullet}\bar{N}O_3$ ?

(в обоих случаях  $\alpha = 0,97$ ). Можно сделать вывод, что рост скорости реакции с увеличением полярности среды в рассматриваемом ряду растворителей обусловлен эффектами неспецифической сольватации.

Повышение скорости реакции в ряду  $C_6H_5Cl < C_6H_6 < C_6H_5OCH_3$  можно объяснить тем, что  $C(NO_2)_4$  легко образует комплекс с ненасыщенными соединениями, в которых происходит сильная поляризация C-N связи <sup>10</sup>. (Дипольный момент  $C(NO_2)_4$  возрастает от 0 до  $\sim 5 \text{ Д}$  <sup>11</sup>). Константы ассоциации этих комплексов очень малы (для комплексов с бензолом в гептане  $K_{асс} = 0,03 \text{ л/моль}$ ,  $20^\circ$ ), их величины сильно снижаются с уменьшением электронодонорных свойств ненасыщенного соединения <sup>11</sup>. Учитывая тот факт, что скорость реакции в хлорбензоле коррелирует с  $\epsilon$ , мы можем считать, что этот растворитель практически не образует комплекса с  $C(NO_2)_4$ . Поэтому можно предположить, что повышение скорости реакции при переходе от  $C_6H_{12}$  к  $C_6H_5Cl$  обусловлено в основном эффектами неспецифической сольватации, а при переходе к  $C_6H_6$  и  $C_6H_5OCH_3$  — эффектами специфической сольватации.

Необходимо отметить, что сольватация трифенилвердазилов молекулами ароматического растворителя приводит к снижению их активности в реакции окисления ПБ <sup>12</sup>. Однако эти эффекты невелики (скорость окисления  $H-RN^*$  перекисью бензоила в бензоле примерно в 2 раза ниже, чем в гексане) и поэтому изменение скорости реакции в нашем случае определяется главным образом эффектами специфической сольватации  $C(NO_2)_4$ .

Из табл.2 видно, что реакции окисления  $NO_2-RN^*$  тетранитрометаном имеют низкие величины энергии активации и относительно высокие отрицательные значения энтропии активации. Оба эти параметра сравнительно мало зависят от природы растворителя. При окислении  $NO_2-RN^*$  перекисью бензоила в бензоле <sup>3</sup> скорость реакции в  $\sim 10^3$  раз ниже, чем тетранитрометаном, что обусловлено увеличением энергии активации примерно в 2 раза.

В табл.3 показано влияние заместителя в трифенилвердазиде на скорость окисления радикалов в циклогексане и ТГФ.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции  $\text{NO}_2\text{-RN}'$  с тетранитрометаном в циклогексане, бензоле и тетрагидрофуране

Растворитель	$k \cdot 10^{-3}$ , л/моль·сек		E ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.
	30°	40°		
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$0,9 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	3,7	35
$\text{C}_6\text{H}_6$	$48 \pm 10$	$57 \pm 10$	4,1	26
ТГФ	$60 \pm 10$	$78 \pm 15$	4,9	22

В обоих растворителях константы скорости отлично коррелируют с  $\rho$ -константами Гаммета и хорошо коррелируют с потенциалами полярографического окисления  $\text{X-RN}'$  в ацетонитриле<sup>13</sup>

$$\begin{aligned} \lg k/k_0 &= -2,176, \quad z = 0,999, \quad s_0 = 0,020 && \text{Циклогексан} \\ \lg k &= -20,8 \text{ E}_{1/2}, \quad z = 0,981, \quad s_0 = 0,069 \\ \lg k/k_0 &= -1,135, \quad z = 0,994, \quad s_0 = 0,018 && \text{ТГФ} \\ \lg k &= -11,0 \text{ E}_{1/2}, \quad z = 0,985, \quad s_0 = 0,033 \end{aligned}$$

Таблица 3

Эффект заместителя в трифенилвердазиде на скорость окисления в циклогексане и тетрагидрофуране, 20°

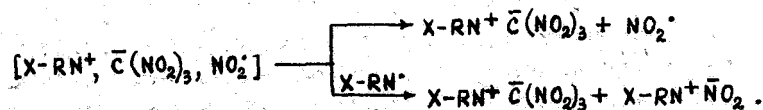
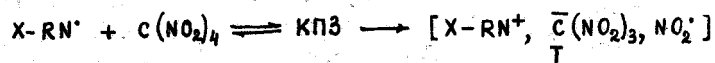
Заместитель	$\text{NO}_2$	$\text{Cl}$	$\text{H}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{O}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ $k \cdot 10^{-3}$ , л/моль·сек	$0,74 \pm 0,1$	$14 \pm 2$	$36 \pm 2^*$	$100 \pm 20$	$130 \pm 25$
ТГФ $k \cdot 10^{-3}$ , л/моль·сек	$46 \pm 10$	$160 \pm 40$	$300 \pm 50$	$480 \pm 100$	$770 \pm 230$

\* В гексане при 20°  $k = (34 \pm 2) \cdot 10^{-3}$  л/моль·сек.

Интересно отметить, что чувствительность реакции окисления  $\text{X-RN}'$  тетранитрометаном к электронным эффектам заместителя в радикале значительно больше, чем при окислении  $\text{X-RN}'$  перекисью бензоила (в  $\text{C}_6\text{H}_6$   $\rho = -0,55$  при 20°<sup>3</sup>) или в

реакции  $X-RN^+$  с ароматическими аминами (для анилина в  $CH_3CN$   $\rho = 0,44$  при  $20^\circ I^4$ ).

Полученные нами данные по кинетике окисления трифенилвердазолов  $C(NO_2)_4$  дают возможность предположить, что реакция протекает через промежуточное образование КПЗ, в лимитирующей стадии реакции происходит перенос электрона с  $X-RN^+$  на  $C(NO_2)_4$  с последующим разрывом C-N связи тетранитрометана.



Образовавшаяся в лимитирующей стадии реакции радикал-ионная пара I в неполярных растворителях распадается на соль  $X-RN^+ \bar{C}(NO_2)_3$  и радикал  $NO_2^{\cdot}$  (выход радикала из клетки). В полярных растворителях она более устойчива и поэтому успевает частично (нитробензол, ацетонитрил) или полностью (пропиленкарбонат) прореагировать с  $X-RN^+$  в клетке.

Известно, что тетранитрометан легко образует комплексы с переносом заряда IO, II. Эти комплексы имеют гетерополярное строение ( $C_6H_6 \rightarrow NO_2^+ \dots \bar{C}(NO_2)_3$ ), разрыв связи C-N, который следует после переноса заряда, является стабилизирующим процессом<sup>15</sup>. При исследовании кинетики окисления тетранитрометаном алкоholes<sup>16</sup> и фенолятов<sup>17</sup> было показано, что в первом случае разрыв C-N связи протекает синхронно с переносом электрона, а во втором - разрыв связи следует за переносом электрона. Эти различия обусловлены тем, что при переносе электрона феноляты образуют относительно устойчивые феноксильные радикалы. В связи с этим необходимо подчеркнуть, что перенос электрона в нашем случае приводит к образованию устойчивых катионов  $X-RN^+$ .

#### Литература

1. Э.М.Косовер. Реакции с участием комплексов с переносом заряда, в кн. Новые проблемы физической органической химии, М., "Мир", 36 (1969).
2. О.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, ДАН УРСР, 1973 Б, 363.
3. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, этот сборник, 10, 437 (1973).
4. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, этот сборник, 10, (1973).
5. R. Kuhn, H. Tischmann, *Monatsh.*, 95, 457 (1964).
6. Е.Колдин. Быстрые реакции в растворе, М., "Мир", 1966.
7. R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Tischmann, *Monatsh.*, 97, 1280 (1966).
8. T. Suehizo, A. Kanoua, H. Naga, T. Nakahita, H. Otori, T. Konogi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 668 (1967).
9. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, этот сборник, 10, (1973).
10. Г.Б.Сергеев, И.А.Леенсон, Вестник МГУ, сер.хим., 184 (1970).
11. Б.А.Городницкий, В.В.Перекалин, ДАН СССР, 173, 123 (1967).
12. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Нефтехимия, 13, 719 (1973).
13. О.М.Полумбрик, Н.Г.Василькевич, В.А.Кузнецов, этот сборник, 10, (1973).
14. А.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, этот сборник, 10, 647 (1973).
15. N. Kornblum, *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, 29, 1 (1966).
16. S. L. Walters, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2269 (1971).
17. T. C. Bruice, M. J. Gregory, S. L. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1612 (1968).