

УДК 546.215:546.226—325:546.227:547.21

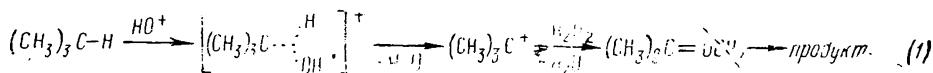
КИНЕТИКА И СУБСТРАТНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СЕРНОКИСЛОТНЫМИ РАСТВОРАМИ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ И H_2O_2

Е. С. Рудаков, А. И. Луцык, С. Ю. Суйков

Изучение кинетики и субстратной селективности первой стадии окисления насыщенных углеводородов (RH) в системах M^n — среда дает информацию о строении непосредственного реагента, атакующего C—H связь. Этот подход был применен более чем к 25 системам M^n — среда, где M^n — различные металлокомплексы, окислители и электрофилы [1—4]. В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики окисления алканов растворами $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_2 в 88—96 %-ной серной кислоте (см. [2]).

В водных растворах пероксидисульфат и перекись водорода окисляют углеводороды по радикальному механизму. Непосредственными реагентами служат радикалы SO_4^- [3] и $\cdot\text{OH}$ [4] соответственно, образующиеся при расщеплении перекисных связей. В кислотных средах окислительная функция реагентов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и H_2O_2 возрастает, и становится возможным молекулярное окисление. В результате взаимодействия RH и растворов H_2O_2 — CF_3COOH с последующей обработкой водой образуются спирты [5]. Предполагают, что непосредственным реагентом, гидроксилирующим алканы, является кислота CF_3COOH . Связывая селективность при 293 К для изопентана, определенная по выходу изомерных спиртов, $1^\circ : 2^\circ : 3^\circ = 1 : 16 : 530$.

Окисление изобутана в сверхкислотных (FSO_3H — SbF_5 — SO_2ClF) и кислотных (HSO_3F , HF, 96 %-ная H_2SO_4) растворах перекиси водорода при 195—253 К ведет к диметилметоксикарбокатиону $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+=\overset{+}{\text{O}}\text{CH}_3$ и продуктам его дальнейших превращений — CH_3OH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CH_3COOH , димеру перекиси ацетона [6]. Считают, что непосредственным реагентом служит катион HO^+ , образующийся при протонировании H_2O_2 , и реакция протекает путем электрофильной атаки HO^+ на C—H связь (но не на C—C связь):



Кинетика окисления алканов в этих системах ранее не изучалась. В данной работе кинетику исследовали по убыли RH в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или H_2O_2 в концентрированной серной кислоте в условиях, когда $[\text{RH}] \ll [\text{Ox}]$. Использовали кинетический распределительный метод (КРМ) и метод шприц-реактора (МШР) [4]. Константы скорости k из полученных КРМ наблюдаемых значений $k_{\text{набл}}$ находили по уравнению [2]: $k = k_{\text{набл}}(1 + \alpha\lambda)$, где $\lambda = V_{\text{г}}/V_{\text{р}}$ — отношение объемов газа и раствора в реакторе; $\alpha = c_{\text{г}}/c_{\text{р}}$ — коэффициент распределения RH между газом и раствором. Величины α определяли прямым методом [7] или из зависимости $k_{\text{набл}} - \lambda$. Воспроизводимость констант скорости — в среднем $\pm 15\%$.

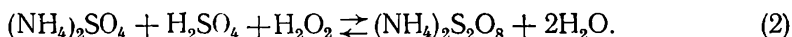
Использованные реактивы были квалификации «х.ч.», персульфат аммония дополнительно перекристаллизован, серная кислота прозрачная от 200 нм. Приготовленные растворы при 293—298 К не дают ЭПР-сигналы и достаточно стабильны — активность сразу после при-

готовления и спустя 2—3 ч совпадает, а за сутки снижается не более чем на 15 %.

Вводимые в серную кислоту реагенты $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_2 являются основаниями, заметно меняющимися при концентрациях $c > 0,01$ моль/кг кислотность и состав среды. Экстраполяцию констант скорости к $c \rightarrow 0$ проводили по уравнению $\ln(k/k^0) = Bc$, выполнение которого иллюстрируют следующие данные (окисление метилциклогексана в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в 93 %-ной H_2SO_4 , 298 К, добавки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$):

| | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|
| $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, моль·кг ⁻¹ | 0 | 0,039 | 0,131 | 0,282 |
| k , 10 ⁻³ моль ⁻¹ ·кг·с ⁻¹ | 2,91 | 2,58 | 1,95 | 1,20 |
| $-\Delta \ln k / \Delta c$ | — | 3,13 | 3,06 | 3,14 |

Было принято, что $B_{\text{H}_2\text{O}_2} = B_{\text{H}_2\text{O}} = -0,6$. Величина $B = -2,1$ для $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ найдена из экспериментальных значений $\Delta \ln k / \Delta c$ с учетом равновесия



Кинетика поглощения алканов растворами H_2O_2 — H_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — H_2SO_4 имеет в изученной области первый порядок по углероду вплоть до глубины превращения 99 % и первый порядок по окислителю (рис. 1):

$$-d[\text{RH}]/dt = k_1[\text{RH}] = k_2^0[\text{RH}][\text{Ox}], \quad (3)$$

где $[\text{Ox}]$ — исходная концентрация H_2O_2 или $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Значения k_2^0 , экстраполированные к $[\text{Ox}] \rightarrow 0$, для растворов H_2O_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в одних и тех же условиях равны (табл. 1).

Таблица 1

Константы скорости окисления насыщенных углеводородов сернокислотными растворами H_2O_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

| Углеводород | Метод | T, К | [H_2SO_4], мас. % | k_2^0 , 10 ⁻³ моль ⁻¹ ·кг·с ⁻¹ | |
|-----------------------|-------|-------|-------------------------------------|---|------------------------|
| | | | | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ | H_2O_2 |
| Циклогексан | МШР | 293,6 | 94,7 | 23 | 20 |
| Циклогексан- d_{12} | » | 293,6 | 94,7 | 6,0 | 6,3 |
| Циклопентан | » | 293,6 | 94,7 | 11 | 11 |
| <i>n</i> -Гексан | КРМ | 298,1 | 94,9 | 20 | 19 |
| Метилциклогексан | » | 298,1 | 93,0 | 48 | 44 |
| Циклогексан | » | 298,1 | 93,0 | 21 | 22 |
| Изопентан | » | 298,1 | 91,3 | 22 | 21 |

Окисление алканов в системе $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ — H_2O катализируется ионами Ag^+ [3], а в системе H_2O_2 — H_2O — ионами Fe^{II} [4]. Мы нашли, что в системах $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (или H_2O_2) — 93 %-ная H_2SO_4 при 298 К добавки ионов Ag^+ при концентрации $[\text{Ag}^+] < [\text{Ox}]$ не сказываются на реакции, а добавки FeSO_4 повышают скорость не более чем в 1,3 раза (табл. 2). Однако этот эффект находится в пределах точности измерений.

Изученные реакции — кислотнокаталитические. Увеличение концентрации серной кислоты в интервале 88—96 мас. % ведет к экспоненциальному росту скорости (рис. 2), при этом выполняется уравнение Гаммста $\lg k_2^0 = \text{const} - m\text{H}_0$ с величиной параметра $m = 0,8 \pm 0,1$ для циклогексана, изопентана и *n*-гексана.

Для пропана, изобутана, циклогексана и метилциклогексана энергии активации, измеренные распределительным методом в 93—95 %-ной серной кислоте при 280—388 К, в пределах экспериментальных ошибок одинаковы и равны 56 ± 8 кДж/моль.

Используемые методы КРМ и МШР позволяют наряду с константами скорости k находить отношения $k(R_1H)/k(R_2H)$ при одновременном (конкурентном) окислении двух субстратов. При изучении субстратной селективности конкурентный вариант обычно предпочтительнее, так как позволяет исключить влияние различных случайных факторов [4]. Однако в наших системах было зафиксировано отличие констант скорости, измеренных в неконкурентных и конкурентных условиях. Во втором случае константы скорости менее реакционноспособного углеводорода завышены в среднем на 30 %, тогда как константы

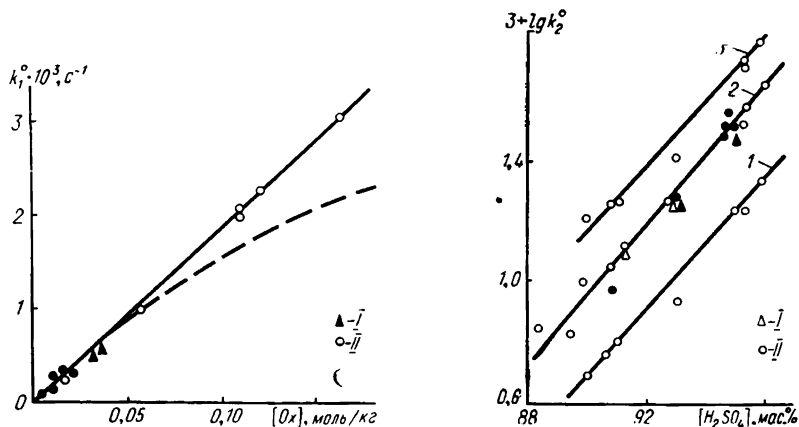


Рис. 1. Зависимость константы скорости k_1^0 окисления циклогексана сернокислотными растворами H_2O_2 (I) и $(NH_4)_2S_2O_8$ (II) от концентрации окислителя при 298,1 К. Зачерненные точки — МШР, светлые — КРМ. $[H_2SO_4] = 93$ мас. %. Пунктир — зависимость без учета экстраполяции k_1 к $c \rightarrow 0$.

Рис. 2. Влияние концентрации серной кислоты на скорость окисления *n*-гексана (1), циклогексана (2) и изопентана (3) растворами H_2O_2 (I) и $(NH_4)_2S_2O_8$ (II) при 298 К. Зачерненные точки — МШР, светлые — КРМ.

скорости более активного компонента сохраняются (табл. 3). Так, для циклогексана в неконкурентных условиях $k_2^0 \cdot 10^3 = 23$, в паре с более активным циклогептаном $k_2^0 \cdot 10^3 = 29$; для циклогексана- d_{12} — соответственно 6,0 и 8,0, а *n*-гептана — 13 и 17. Те же углеводороды в присутствии менее активного партнера в пределах возможных ошибок дают константы скорости, совпадающие с результатами прямых измерений. Хотя наблюдаемый эффект небольшой (около 30 %), тем не менее он является систематическим.

Таблица 2

Влияние добавок сульфатов Ag^I и Fe^{II} на скорость окисления циклогексана растворами $(NH_4)_2S_2O_8$ и H_2O_2 в 93 %-ной H_2SO_4 при 298 К*

| Окислитель | Добавка | Метод | $\frac{k_2^0 \text{ с добавкой}}{k_2^0 \text{ без добавки}}$ |
|--------------------------|--------------------|-------|--|
| $(NH_4)_2S_2O_8$ (0,17) | Ag_2SO_4 (0,004) | КРМ | 1,0 |
| | Ag_2SO_4 (0,030) | » | 1,0 |
| H_2O_2 (0,37) | Ag_2SO_4 (0,004) | » | 1,0 |
| $(NH_4)_2S_2O_8$ (0,010) | $FeSO_4$ (0,0012) | МШР | 1,3 |

* В скобках указаны концентрации в моль/кг.

При $[H_2SO_4] < 88$ % константы скорости воспроизводятся хуже и разброс достигает 50 % и более. В этой же области сказывается влияние на кинетику материала реактора и введение в реактор стекловаты. По-видимому, при снижении концентрации H_2SO_4 ниже 88 % быстро

Таблица 3

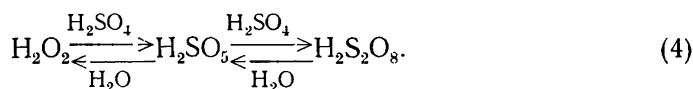
Эффекты повышения констант скорости ($k_2^0 \cdot 10^3$ моль⁻¹·кг·с⁻¹) окисления менее реакционноспособного углеводорода пероксидисульфатом при конкурентном окислении двух субстратов ($[H_2SO_4]=95,1$ мас. %, 294 К, МШР)

| Углеводород | Неконкурентные условия (один субстрат) | Конкурентные условия | |
|-----------------------|--|---|--|
| | | Более активный партнер | Менее активный партнер |
| Циклогексан | 23; 21; 25 ср. 23 ± 2 | 29 (циклопентан) | 22; 25; 19; 20 (циклопентан); ср. 22 ± 2 |
| Циклогексан- d_{12} | 5,4; 6,5; 6,2; ср. $6,0 \pm 0,4$ | 7,8; 7,7; 8,4; 8,1 (циклопентан); ср. $8,0 \pm 0,3$ | — |
| <i>n</i> -Пентан | 6,5 | 11 (<i>n</i> -гептан) | 7,8 (пропан); 7,9 (<i>n</i> -бутан) |
| <i>n</i> -Гептан | 13 | 17 (изобутан) | 13 (циклопентан) |

растет вклад радикального пути реакции. Этот вывод согласуется с радикальным механизмом окисления алканов водными растворами пероксидисульфата и перекиси водорода при невысокой кислотности [3, 4] и с данными о быстром разложении растворов пероксидисульфата в 15—30 %-ной H_2SO_4 с выделением O_2 и O_3 [8].

В области $[H_2SO_4] > 88\%$ окисление алканов в основном протекает по молекулярному (нерадикальному) пути. На это указывают достаточная стабильность сернокислотных растворов во времени, первый порядок по алкану и окислителю, воспроизводимость констант скорости в разных условиях в пределах 15 %, отсутствие заметного влияния ионов Ag^+ и Fe^{2+} . Вклад радикального маршрута в этих условиях составляет, вероятно, не более 30 %, если судить по влиянию добавок Fe^{2+} и рассмотренному выше эффекту повышения скорости малоактивного углеводорода в конкурентных условиях.

Совпадение в пределах опытных ошибок констант скорости окисления углеводородов сернокислотными растворами H_2O_2 и $S_2O_8^{2-}$ в одинаковых условиях (см. табл. 1, рис. 1) указывает на наличие в изученных условиях быстрых равновесий между H_2O_2 и $S_2O_8^{2-}$:



Согласно [8], в 88—96 %-ной H_2SO_4 пероксидисульфат находится в виде равновесной смеси перекиси водорода и пероксимоносерной кислоты, причем концентрация H_2SO_5 в 10 раз выше, чем H_2O_2 и $H_2S_2O_8$.

В лимитирующей стадии реакции происходит расщепление C—H связи углеводорода, о чем свидетельствует значительный кинетический изотопный эффект (КИЭ) водорода, измеренный для пары циклогексан — циклогексан- d_{12} (см. табл. 3) и равный $3,8 \pm 0,8$. Влияние строения углеводородов на скорость их окисления показано в табл. 4. Реакционная способность C—H связей соответствует ряду перв. C—H < втор. C—H < трет. C—H. В случае циклоалканов скорость растет в ряду η - $C_5H_{10} < \eta$ - $C_6H_{12} < \eta$ - C_7H_{14} , а для *n*-алканов — с увеличением длины цепи.

Значительное отличие субстратной селективности окисления углеводородов персульфатом в концентрированной серной кислоте и в водных растворах, где реакция протекает с участием радикалов SO_4^- и $\cdot OH$ (табл. 5), также свидетельствует о том, что эти частицы не являются непосредственными реагентами в изученных системах.

Для реакций окисления углеводородов системами $M^n-H_2SO_4$ ранее был предложен механизм [1, 9], включающий отщепление протона

Таблица 4

Константы скорости окисления насыщенных углеводородов сернокислотными растворами пероксидисульфата аммония (неконкурентные условия)

| Углеводород | $k_2^0 \cdot 10^3$, моль ⁻¹ ·кг·с ⁻¹ ([H ₂ SO ₄]=95,1 %; 293,6 К; МШР) | k_2^0 (RH)/ k_2^0 (C ₆ H ₁₂) | |
|---|---|---|--|
| | | [H ₂ SO ₄]=95,1 %; 293,6 К; МШР | [H ₂ SO ₄]=93 %; 298, 1 К; КРМ** |
| Пропан (C ₃ H ₈) | 1,2 | 0,05 | — |
| n-Бутан (n-C ₄ H ₁₀) | 6,0 | 0,25 | — |
| n-Пентан (n-C ₅ H ₁₂) | 6,5 | 0,30 | 0,5 |
| n-Гексан (n-C ₆ H ₁₄) | 11 | 0,49 | 0,5 |
| n-Гептан (n-C ₇ H ₁₆) | 13 | 0,57 | — |
| n-Октан (n-C ₈ H ₁₈) | — | — | 0,8 |
| Циклопентан (C ₅ H ₁₀) | 11±1* | 0,46 | 0,6 |
| Циклогексан (C ₆ H ₁₂) | 23±2* | 1,0 | 1,0 |
| Циклогептан (C ₇ H ₁₄) | 73 | 3,1 | — |
| Изобутан (i-C ₄ H ₁₀) | 22 | 0,95 | — |
| Изопентан (i-C ₅ H ₁₂) | 19 | 0,82 | 1,4 |
| 3-Метилпентан (i-C ₆ H ₁₄) | — | — | 2,1 |
| Изооктан (i-C ₈ H ₁₈) | 13±2* | 0,55 | 0,4 |
| Метилциклопентан (Me-C ₅ H ₉) | — | — | 2,1 |
| Метилциклогексан (Me-C ₆ H ₁₁) | 70 | 3,0 | 2,4 |
| Этилциклогексан (Et-C ₆ H ₁₁) | 100 | 4,3 | — |

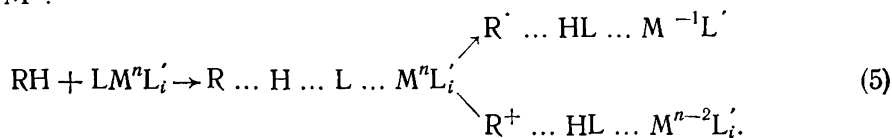
* Среднее значение по нескольким измерениям; ** предварительные данные [2] уточнены с учетом значений α , приведенных в [7].

а б л и ц а 5

Селективность окисления насыщенных углеводородов пероксидисульфатом аммония в серной кислоте и радикальными реагентами

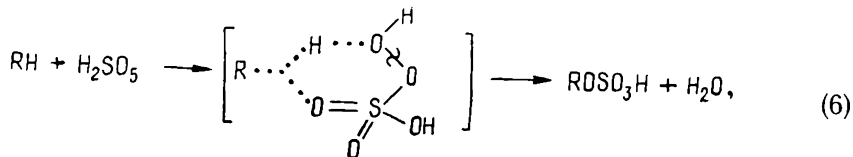
| Реагент | $\frac{n-C_4H_{10}}{C_3H_8}$ | $\frac{i-C_4H_{10}}{n-C_4H_{10}}$ | $\frac{C_6H_{12}}{C_5H_{10}}$ | $\frac{C_7H_{14}}{C_6H_{12}}$ | $\frac{Me-C_6H_{11}}{C_6H_{12}}$ | $\frac{C_6H_{12}}{C_6D_{12}}$ |
|---|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ —H ₂ SO ₄ | 5,0 | 3,7 | 2,2 | 3,1 | 3,0 | 3,8 |
| ·OH [4] | 1,3 | 0,9 | 1,1 | 1,3 | 1,2 | 1,2 |
| SO ₄ ⁻ [3] | 1,8 | 1,3 | 1,7 | 1,5 | 1,3 | 1,9 |

от RH лигандом-основанием L в комплексе LMⁿL'_i с одновременным внешнесферным переносом электронов на центральный атом-окислитель Mⁿ:



Было обнаружено [9], что кинетический изотопный эффект и отношение скоростей реакции циклогексана и циклопентана { C_6H_{12}/C_5H_{10} } являются тестами на структуры мостикового лиганда L. Согласно анализу [9], полученным значениям КИЭ-3,8 и { C_6H_{12}/C_5H_{10} } = 2,2 соответствует мостиковый лиганд —ОН. Однако линейное переходное состояние этой реакции не согласуется с ее стереоспецифичностью (что показано на примере системы CF₃COOH—H₂O₂ [5]) и с энергетикой элементарного акта. Рассмотренные результаты позволяют предположить, что непосредственным окислителем в изученных реакциях служит кислота H₂SO₅ и что реакция протекает

через циклическое переходное состояние (ЦПС):



в котором мостиковым лигандом служит ОН-группа, а образующаяся связь $R \cdots O$ вносит небольшой вклад в стабилизацию ЦПС. При этом первым продуктом должен быть алкилсульфат.

1. Рудаков Е. С. Первая стадия окисления насыщенных углеводородов металлокомплексами и окислителями в растворах.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1980, вып. 3, с. 161—171.
2. Рудаков Е. С., Луцык А. И. Окислительная активация насыщенных углеводородов в сернокислотных средах под действием металлокомплексов и окислителей.— Нефтехимия, 1980, 20, № 2, с. 163—179.
3. Рудаков Е. С., Волкова Л. К. Селективность и механизм взаимодействия алканов с окислительными системами $(NH_4)_2S_2O_8$ и $(NH_4)_2S_2O_8 - Ag^+$ в водных растворах.— Докл. АН СССР, 1982, 263, № 3, с. 647—649.
4. Кинетика окисления алканов в водных растворах $H_2O_2 - Fe^{II} - Fe^{III}$ /Е. С. Рудаков, Л. К. Волкова, В. П. Третьяков, В. В. Замашиков.— Кинетика и катализ, 1982, 23, № 1, с. 26—33.
5. Frommer U., Ulrich V. Hydroxylation of aliphatic compound by liver microsomes. III. Model hydroxylation reactions.— Z. Naturforsch., 1971, 268, N 4, p. 322—327.
6. Olah G. A., Yoneda N., Parker D. C. Oxyfunctionalization of hydrocarbons. 4. $HSO_3F - SbF_5$, 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. Селективность растворения углеводородов в системе вода—серная кислота/Е. С. Рудаков, А. И. Луцык, Н. А. Тищенко и др.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 6, с. 46—48.
8. Саука Я. Я., Блум А. Я. Образование озона в системе пероксидисульфат калия—серная кислота.— Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1966, № 6, с. 611—614.
9. Рудаков Е. С. Кинетический изотопный эффект, мостиковый лиганд и механизмы окисления алканов в растворах.— Докл. АН СССР, 1982, 263, № 4, с. 942—945.

Институт физико-органической химии и углекислоты
АН УССР, Донецк

Поступила 27.10.82

УДК 547.789+547.891.1

СИНТЕЗ ТИАЗОЛОВ ПО ГАНЧУ ИЗ 11-БРОМ-10,11-ДИГИДРОДИБЕНЗ[*b, f*]ТИЕПИН-10-ОНОВ

В. А. Ковтуненко, В. В. Ищенко, А. К. Тылтин, Ф. С. Бабичев

Гетероциклическая система 10,11-дигидродибенз[*b, f*]тиепина (Ia) лежит в основе обширной группы психотропных препаратов, среди которых наиболее известен нейтролептик «октоклотепин» [1]. Относительно малоизученными производными данной системы являются галогенкетоны (Iб и в). С целью синтеза биологически активных соединений нами исследовано поведение α -галогенкетонов Iб, в в условиях реакции Ганча. В качестве модельного соединения для отработки экспериментальных условий реакции использовали α -бром-(4'-хлорфенил)бензилкетон (II):

