

В колбу помещали 1,9 г (0,007 М) соединения II, 200 мл этанола и катализатор Адамса [4] (из 0,5 г $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и встряхивали в атмосфере водорода до полного прекращения поглощения последнего (9 сут). Катализатор отфильтровывали, этанол отгоняли в вакууме водоструйного насоса. К полученному бесцветному маслянистому веществу прибавляли эфир и растирали стеклянной палочкой. Полученное бесцветное кристаллическое вещество очищали кристаллизацией из этанола. Выход III 1,02 г (52,7%), т. п. 103,5--104,5°.

Найдено, %: С 47,92; Н 5,65; М 280 (эбуллиоскопия в бензоле). $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Вычислено, %: С 47,83; Н 5,85; М 267,2.

Аналогично гидрируется соединение I.

1. Трикарбалкоксициклопентадиенолы-1,2 / Г. Ф. Дворко, Т. Ф. Карпенко, И. М. Василькевич, М. И. Зьола, В. П. Тихонов. — Укр. хим. журн., 1975, 41, № 7, с. 728—733.
2. 1,2-Диокси-3,4,5-трикарбалкокси-2,5-циклопентадиены / Е. В. Кобылянский, И. М. Василькевич, В. П. Тихонов, Г. Ф. Дворко. — Журн. орган. химии, 1975, 11, № 4, с. 726—732.
3. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. — М.: Иностр. лит., 1958.—519 с.
4. Бартошевич Р., Мечниковска-Столярчик В., Опшондек Б. Методы восстановления органических соединений. — Там же, 1960.—406 с.

ВНИИПКнефтехим, Киев

Поступила
28.01.83

УДК 547.521.7+543.878+541.515

РАДИКАЛЬНОЕ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА И НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Н. А. Высоцкая, Л. Г. Шевчук, С. П. Гаврилова, Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич

Известно, что устойчивые к окислению ароматические соединения легко окисляются в водных растворах при обычных температуре и давлении под действием ионизирующих излучений. Это объясняется участием в реакциях активных продуктов радиолиза воды — гидроксильных радикалов. Знание механизма их взаимодействия с ароматическими углеводородами важно в теоретическом и практическом отношениях. В связи с высокой активностью гидроксильных радикалов в реакциях с органическими молекулами необходимо было выяснить степень чувствительности этих радикалов к полярным влияниям заместителей. С этой целью методом конкурирующих акцепторов [1] определены относительные константы скорости реакций гидроксильных радикалов с бензолом, пиридином и фураном и их замещенными $K_{\text{RH}+\text{OH}}/K_{\text{Ак}+\text{OH}}$, где Ак — акцептор радикалов ОН (*n*-нитрозодиметиланилин), RH — исследуемое соединение (таблица). Такие данные для производных пиридина и фурана в литературе практически отсутствовали.

Для замещенных бензола найдена удовлетворительная корреляция полученных констант скорости с константами Гаммета ($\rho=0,31$; $r=0,93$). Значения ρ порядка $-0,41$ и $-0,5$ получены другими авторами методами конкурирующих акцепторов [2] и импульсного радиолиза [3]. Отрицательный знак величины ρ указывает на электрофильный характер исследованных реакций. Это согласуется с данными о распределении образующихся изомеров [4] и свидетельствует об электрофильных свойствах радикалов ОН. Небольшая величина ρ , ниже, чем в обычных реакциях электрофильного замещения, говорит о незначительном разделении зарядов в переходном комплексе радикального гидроксирования бензола.

Как видно из таблицы, константы скорости реакции замещенных пиридинов в несколько раз меньше, чем бензола, что согласуется с меньшей реакционной способностью пиридинового ядра по отношению

Относительные константы скорости взаимодействия радикалов ОН с замещенными бензола, пиридина и фурана

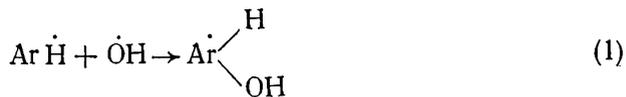
Субстрат	K_{RH}/K_{AK}	Субстрат	K_{RH}/K_{AK}	Субстрат	K_{RH}/K_{AK}
Замещенные бензола		H	0,16±0,01	α-Замещенные фурана	
NHC ₆ H ₅	1,04±0,04	Br	0,19±0,01	CH ₃	1,50±0,12
OH(O ⁻)	0,68±0,02	CH ₃	0,20±0,01	C ₆ H ₅	1,28±0,20
OCH ₃	0,45±0,04	O ⁻	0,38±0,01	CH ₂ OH	1,18±0,03
I	0,4 ±0,02	NH ₂	0,67±0,12	H	1,12±0,06
CH ₂ OH	0,37±0,02	β-Замещенные		COO ⁻	0,92±0,16
COO ⁻	0,37±0,01	CN	0,06±0,01	CHO	0,62±0,06
Cl	0,36±0,05	CONH ₂	0,08±0,01	CONH ₂	0,44±0,02
H	0,35±0,01	Br	0,09±0,01	COCH ₃	0,36±0,01
CHO	0,35±0,03	COO ⁻	0,18±0,02	α-Замещенные фурфурола	
NO ₂	0,25±0,01	CH ₃	0,19±0,01	CH ₃	0,58±0,01
Замещенные пиридина		O ⁻	0,43±0,02	C ₆ H ₅	0,47±0,01
2,6-CH ₃	0,24 ±0,01	γ-Замещенные		CH ₂ OH	0,46±0,02
2,4-CH ₃	0,25±0,01	CONH ₂	0,12±0,01	H	0,62±0,06
α-Замещенные		COO ⁻	0,21±0,01	COO ⁻	0,30±0,02
COO ⁻	0,13±0,01	O ⁻	0,23±0,01	Br	0,31±0,01
Cl	0,14±0,01	Cl	0,25±0,01	NO ₂	1,44±0,40
		NH ₂	0,40±0,01		

к атаке электрофильными радикалами. Однако эти реакции также ускоряются электронодонорными и замедляются электроноакцепторными заместителями. Хорошая корреляция была найдена только для β-замещенных пиридинов ($\rho = -0,73$; $r = 0,96$). По-видимому, полярное влияние заместителей в α-положении искажено соседством с электроотрицательным атомом азота. Константы скорости реакций производных пиридина с электронодонорными заместителями в α-положении больше, чем для γ-замещенных пиридина (см. таблицу). В случае соединений с электроноакцепторными заместителями наблюдается обратное соотношение констант скорости окисления α- и γ-производных. Это, возможно, связано с тем, что гидроксильные радикалы присоединяются не только к ядру, но частично и к атому азота пиридина [5]. При этом на первый план выступает индуктивный эффект α-заместителей, действие которого на атом азота приводит к наблюдаемым закономерностям в суммарных константах скорости реакции.

Относительные константы скорости реакций фурана и его α-замещенных в два-три раза выше, чем соответствующие константы для производных бензола и в семь раз выше, чем для замещенных пиридина (см. таблицу). Между значениями логарифмов относительных констант скорости и константами σ_n Гаммета наблюдается удовлетворительная корреляция ($\rho = 1,10$; $r = 0,97$). Применение для корреляции значений σ_n обосновано тем, что радиационное гидроксильное исследование замещенных фурана, согласно [6], реализуется только в положении 5.

Согласно таблице, введение в положение 5 молекулы фурфурола электроноакцепторных и электронодонорных заместителей снижает скорость реакции с ОН, причем первые влияют сильнее, чем вторые. Исключение составляет 5-нитрофурфурол, который реагирует почти в два раза быстрее, чем незамещенный фурфурол. По-видимому, это связано с тем, что первичная атака ОН в этом случае направлена на нитрогруппу, а не на атом углерода фуранового кольца [7]. Дезактивация молекул фурана при введении заместителей в оба α-положения, обладающие избыточной электронной плотностью, характерна для реакций производных фурана с электрофильными реагентами.

В первой стадии исследованных реакций реализуется присоединение $\dot{\text{O}}\text{H}$ к ароматическим системам с образованием парамагнитных сигма-комплексов [5]:



(например, оксиклогексаденильных радикалов в реакции с производными бензола).

Присоединение $\dot{\text{O}}\text{H}$ к ароматическим системам может осуществляться непосредственной атакой $\dot{\text{O}}\text{H}$ на атом углерода с избыточной электронной плотностью, например, аналогично реакции нитрования.

В этом случае переходное состояние в реакциях $\dot{\text{O}}\text{H}$ должно быть мало полярно, так как по своему строению оно приближается к электронейтральному σ -комплексу [8]. Альтернативой этого механизма является механизм одноэлектронного окисления или схема с промежуточным образованием комплекса с переносом заряда [9]. В однотипных реакционных сериях по параметру ρ можно определить полярность переходного состояния. Абсолютная величина ρ возрастает при переходе к более полярному состоянию.

Полученные величины ρ увеличиваются в ряду $\text{C}_6\text{H}_5\text{X} < \text{NC}_5\text{H}_4\text{X} < \text{OC}_4\text{H}_3\text{X}$ (соответственно $-0,31$; $-0,73$; $-1,10$), то есть симбатно с уменьшением энергии сопряжения. Это говорит об усилении полярности переходного состояния реакции (1) с уменьшением энергии сопряжения в ароматических системах и может служить доводом в пользу механизма реакции радикального гидроксирования с участием комплексов с переносом заряда.

1. *Kraljic I., Trumbore C. N.* *o*-Nitrosodimethylaniline as an OH radical scavenger in radiation chemistry. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 12, p. 2547—2550.
2. *Anbar M., Mayerstein D., Neta P.* The reactivity of aromatic compounds toward hydroxyl radicals. — J. Phys. Chem., 1966, 70, N 8, p. 2660—2662.
3. *Neta P., Dorfman L. M.* Pulse radiolysis studies. XIII. Rate constants for the reaction of hydroxyl radical with aromatic compounds in aqueous solution. — Radiation Chemistry. Advances in Chemistry series., 1968, vol. 81, p. 222—230.
4. *Norman ROC., Radda G. K.* Aromatic hydroxylation: the electrophilic character of the hydroxyl radical and its significance in biological hydroxylation. — Proc. Chem. Soc., 1962, p. 138.
5. *Cercek B., Ebert M.* Pulse radiolysis studies of the reaction of H and OH radicals and hydrated electrons with pyridine. — Trans. Farad. Soc., 1967, v. 63, p. 1687—1698.
6. *Shigu T., Isomoto A.* Aromatic hydroxylation catalyzed by Fenton's reagent. An electron paramagnetic resonance study. 1. Furans. — J. Phys. Chem., 1969, 73, N 10, p. 1139—1143.
7. *Greenstock C. L., Dunlop I., Neta P.* Radiation chemical studies of the oxidation and reductions of nitrofurans. Oxidative denitration by OH radicals. — Ibid., 1973, 77, N 9, p. 1187—1190.
8. *Лукаев А. К.* Импульсный радиолиз в органической химии. — В кн.: Физическая химия: Современные проблемы. М.: Химия, 1980, с. 121—123.
9. *Ингольд К., Робертс Б.* Реакции свободнорадикального замещения. — М.: Мир, 1974.—253 с.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила
29.03.82