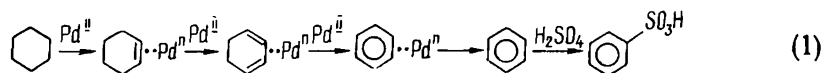


УДК 541.127:546.226—325:547.21

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПАЛЛАДИЕМ (II) В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Е. С. Рудаков, А. И. Луцык, А. П. Ярошенко

Ранее обнаружена [1, 2] реакция окислительного дегидрирования насыщенных углеводородов (RH) комплексами палладия (II) в кислотных средах. В растворах $\text{PdSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ при $[\text{H}_2\text{SO}_4] \gg 90$ мас. % циклогексан количественно превращается в бензол (который далее сульфировается), циклогептан — в тропилий-катион. В протекающей ступенчато реакции окислительного дегидрирования циклогексана [3], которую лучше всего представить в виде



палладий выполняет две функции: в форме Pd^{II} служит окислителем, расщепляющим С—Н связи, а в форме Pd^n в низких степенях окисления ($\text{Pd}^{\text{I}}, \text{Pd}^0$) защищает интермедиаты от побочных процессов (палладиевая защита) [2, 3].

Кинетика реакции, изученная по убыли углеводорода при $[\text{RH}] \ll \ll [\text{Pd}^{\text{II}}]$, отвечает первому порядку по RH и Pd^{II} , но при высоких концентрациях Pd^{II} обнаружен эффект электрофильного катализа полами Pd^{II} , который учтен экспоненциальным множителем в уравнении

$$-d[\text{RH}]/d\tau = k_2^0[\text{RH}][\text{Pd}^{\text{II}}] \exp(B[\text{Pd}^{\text{II}}]), \quad (2)$$

где k_2^0 — константа скорости второго порядка при $[\text{Pd}^{\text{II}}] \rightarrow 0$. Аналогичное влияние оказывают кислоты Бренстеда и Льюиса — неокислители, например Al^{III} [4].

Данные о первой стадии реакции [4, 5], полученные ранее кинетическим распределительным методом (КРМ), имели предварительный характер, поскольку еще не были полностью определены точные значения растворимости алканов, необходимые для расчетов по КРМ.

В настоящей работе получены новые и уточнены с учетом [6] приведенные ранее данные КРМ. Впервые для системы RH—Pd^{II} — серная кислота применен метод шприц-реактора (МШР) [7], не требующий знания растворимости субстратов. На основании измерений двумя методами уточнены субстратная селективность и эффекты кислотности среды, а также определены энергии активации; обсуждены возможные механизмы реакции.

Во всех случаях (табл. 1, рис. 1, 2) методы КРМ и МШР дают близкие значения констант скорости первой стадии. Кислоты, как и другие электрофилы, оказывают на реакцию Pd^{II} с RH мощный каталитический эффект. Увеличение концентрации серной кислоты ведет к экспоненциальному росту скорости окисления (рис. 1). Для циклогексана при $90^\circ \lg k_2^0 = -1,12 + 0,154 ([\text{H}_2\text{SO}_4] - 84,48)$, где 84,48 — концентрация H_2SO_4 в гидрате $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Параметр m уравнения Гаммета $\lg k = \text{const} - mH_0$ равен $1,23 \pm 0,12$; $1,00 \pm 0,05$ и $0,92 \pm 0,05$ для циклогексана, изобутана и изопентана соответственно. (Без учета растворимости углеводородов получено $m \approx 2$ [4].) Это указывает на участие в реакции однократно протонированного комплекса палладия (II).

Температурная зависимость константы скорости взаимодействия сульфата палладия (II) с углеводородами изучена на примере восьми нормальных, изо-, цикло- и алкилциклоалканов. Во всех случаях выполняется уравнение Аррениуса (см. рис. 2). Энергии активации не зависят от строения субстрата и в пределах экспериментальных ошибок равны 73 ± 8 кДж·моль⁻¹. Величина предэкспоненциального множителя мало зависит от углеводорода, $\lg A$ изменяется от $8,5 \pm 0,7$ для пропана до $11,6 \pm 1,5$ для 2-метилпропана (A в с⁻¹·моль⁻¹·кг).

Влияние строения углеводородов на скорость их окисления палладием (II) приведено в табл. 1. Наличие кинетического изотопного эффекта водорода (КИЭ) α -C₆H₁₂/ α -C₆D₁₂ указывает на расщепление в лимитирующей стадии C—H связей. Реакционная способность C—H связей растет в ряду первичная < вторичная < третичная. Увеличение числа CH₂-групп в нормальных и циклоалканах ведет к росту скорости окисления. Наиболее активны алкилциклоалканы. Интересной особенностью системы PdSO₄—H₂SO₄ является значительно большая скорость окисления циклогексана по сравнению с изобутаном, в то время как в реакции с другими окислительными системами, например с Cr^{VI}—H₂SO₄, Cr^{VI}—CH₃COOH, S₂O₈²⁻—H₂SO₄ и др. (см. [8, 9] и цитируемую там литературу), изобутан более активный субстрат, чем циклогексан.

Результаты исследования показывают, что реакции Pd^{II} с RH начинаются с расщепления C—H связи; C—C связь при этом не затрагивается, что следует из факта количественного образования бензола из циклогексана [2, 3]. В работе [10] подтверждено, что в отличие от реакций H₂ и аренов, в которых активны комплексы Pd^I и Pd⁰, в атаке на C—H связь алканов участвует только Pd^{II}. Обсуждались два возможных механизма расщепления C—H связи палладием (II) — с ли-

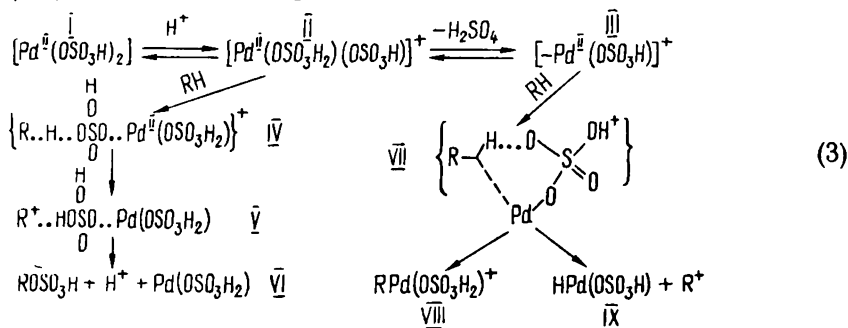
Таблица 1

Константы скоростей окисления насыщенных углеводородов растворами PdSO₄—H₂SO₄

Углеводород	k_2^0 , с ⁻¹ ·моль ⁻¹ ·кг ([H ₂ SO ₄]=93,7 мас. %; 70°, МШР)	$k_2^0(\text{RH})/k_2^0(\alpha\text{-C}_6\text{H}_{12})$	
		[H ₂ SO ₄]=93,7 мас. %; 70°, МШР	[H ₂ SO ₄]=94,9 мас. %; 90°, КРМ
Этан	—	—	0,003
Пропан	0,015	0,03	0,04
<i>n</i> -Бутан	—	—	0,08
<i>n</i> -Пентан	0,037	0,07	0,12
<i>n</i> -Гексан	0,078	0,15	0,14
<i>n</i> -Гептан	0,13	0,25	0,19
<i>n</i> -Октан	—	—	0,20
<i>n</i> -Нонан	—	—	0,26
<i>n</i> -Декан	—	—	0,31
Циклопентан	0,13	0,25	0,30
Циклогексан	0,51	1,0	1,0*
Циклогексан- <i>d</i> ₁₂	0,24	0,46	0,50
Циклопептан	1,54	3,0	—
2-Метилпропан	0,22	0,43	0,66
2-Метилбутан	0,28	0,55	1,2
3-Метилпентан	—	—	2,0
3-Этилпентан	—	—	2,4
2,2,4-Триметилпентан	0,19	0,37	0,17
Метилциклопентан	0,82	1,6	2,2
Метилциклогексан	—	—	2,9
Этилциклопентан	—	—	6,0
Этилциклогексан	—	—	5,5

* Абсолютное значение $k_2^0 = 2,9$ с⁻¹·моль⁻¹·кг.

нейным [11] и циклическим [12] переходными состояниями (ПС):



Надежных сведений о составе комплексов Pd^{II} в концентрированной серной кислоте пока нет, но из данных по электронным спектрам и выполнению закона Бера [2, 3], а также независимости константы скорости от способа приготовления раствора PdSO₄—H₂SO₄ [4] вытекает, что Pd^{II} находится в основном в основной форме I, возможно,

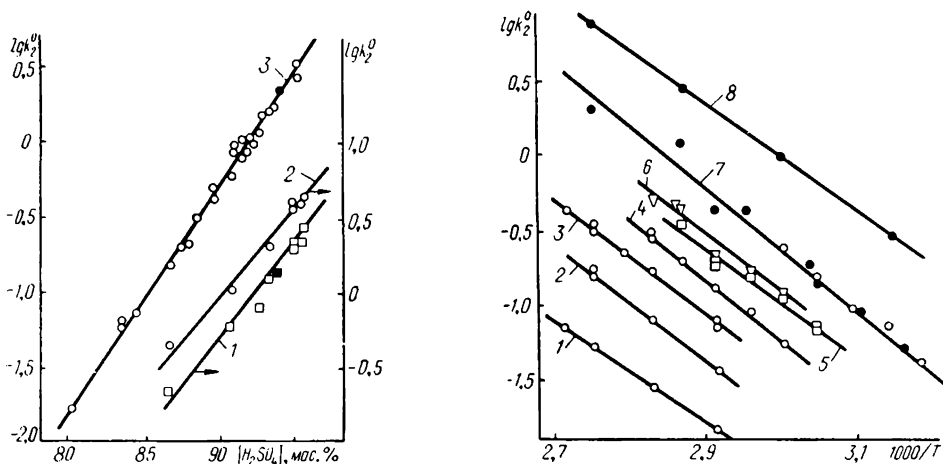


Рис. 1. Влияние концентрации кислоты на скорость окисления 2-метилпропана (1), 2-метилбутана (2) и циклогексана (3) в растворах PdSO₄—H₂SO₄, 90°. Зачерненные точки — МШР (экстраполяция на 90° по данным рис. 2), светлые — КРМ.

Рис. 2. Влияние температуры на скорость окисления пропана (1), n-пентана (2), n-гексана (3), циклопентана (4), 2, 2, 4-триметилпентана (5), 2-метилпропана (6), циклогексана (7) сульфатом палладия (II) в 93,7 %-ной и метилциклогексана (8) в 94,9 %-ной серной кислоте. Зачерненные точки — КРМ, светлые — МШР.

с двумя бисульфат-лигандами (другие лиганды на схеме (3) для краткости опущены). При этом активной частицей должна быть протонированная форма II или образующийся из нее комплекс с координационной вакансией, например III.

Согласно представлениям о роли мостиковых лигандов-оснований в окислительном расщеплении С—Н связи алканов комплексами LMⁿL_i' [11—13], один из лигандов L, в данном случае бисульфатный, служит акцептором протона и мостиком в переносе электрона. Предложены тесты на структуру мостикового лиганда — значения КИЭ и отношения констант скоростей окисления циклоалканов [12, 13]. Существенно, что тестовые характеристики селективности, согласно данным об энергии активации (рис. 2), не зависят от температуры. Значения этих характеристик для системы Pd^{II}—H₂SO₄ (табл. 2) соответствуют мостиковому лиганду — бисульфат-аниону OSO₃H⁻ [12].

Ранее уже отмечали глубокое сходство селективностей, а следовательно и механизмов расщепления С—Н связей, в реакциях окисления алканов растворами Pd^{II}—H₂SO₄ и NO₂⁺—H₂SO₄ [9, 11], где активной частицей служит комплекс NO₂⁺ с лигандом HSO₄⁻ [14]. Новые исследования подтверждают это заключение (табл. 2). Для сравнения при-

ведены данные для реакции окисления алканов в системе $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$, когда мостиком служит О-группа [8]. Особенно показательна последняя характеристика, являющаяся отношением КИЭ и $\eta\text{-C}_6\text{H}_{12}/\eta\text{-C}_5\text{H}_{10}$.

Имеется ряд аргументов в пользу циклического механизма расщепления С—Н связи (путь I → II → III → VII → VIII или IX). В случае реакции с нитроний-ионами в серной кислоте и других кислотных средах принимали механизм электрофильной атаки NO_2^+ на С—Н связь с трехцентровым двухэлектронным переходным состоянием; первыми продуктами были нитроалканы [15]. Исходя из отмеченного сходства кинетических характеристик окисления алканов NO_2^+ и Pd^{II} аналогичный путь реакции можно предположить и для палладия (II). Низкие значения КИЭ в обеих реакциях указывают на ранние ПС и тем самым на заметное электрофильное содействие со стороны Pd^{II} разрыву С—Н связи.

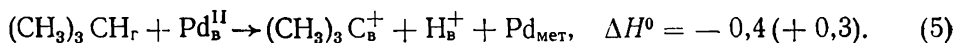
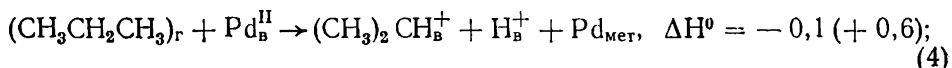
Таблица 2

Характеристики селективности окисления углеводородов растворами Pd^{II} , NO_2^+ и Cr^{VI} *

Система	КИЭ	$\frac{\eta\text{-C}_6\text{H}_{12}}{\eta\text{-C}_5\text{H}_{10}}$	$\frac{\eta\text{-C}_7\text{H}_{14}}{\eta\text{-C}_6\text{H}_{12}}$	$\frac{\eta\text{-C}_8\text{H}_{10}}{\eta\text{-C}_6\text{H}_{12}}$
$\text{Pd}^{\text{II}}\text{—H}_2\text{SO}_4$	2,0	3,3	2,6	0,6
$\text{NO}_2^+\text{—H}_2\text{SO}_4$ [9]	2,1	2,6	3,4	0,8
$\text{Cr}^{\text{VI}}\text{—H}_2\text{SO}_4$ [8]	5,2	0,6	7,3	8,7

* Отношения констант скоростей даны с поправкой на число С—Н связей.

Оценки энергетики показывают, что путь через линейное ПС IV, который прямо или через радикальную пару ведет далее к продукту элементарного акта гетеролиза V, термодинамически неблагоприятен. Ниже приведены тепловые эффекты (в эВ) реакций окисления пропана (по вторичной С—Н связи) и изобутана (по третичной С—Н связи) в стандартных условиях при $E_{\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0}^0 = -1,0$ В:



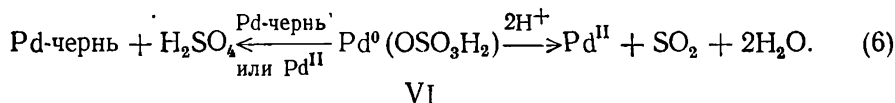
Первые значения ΔH^0 отвечают наибольшим по абсолютной величине известным оценкам энергий гидратации R^+ , вторые (в скобках) — наименьшим [16]. Реакции (4) и (5) согласно средним значениям ΔH^0 близки к термонеutralным и, следовательно, термодинамически разрешены (переход от ΔH^0 к ΔG^0 существенно не сказывается).

Однако по сравнению с продуктами этих модельных реакций состояние в конце элементарного акта V гораздо менее выгодно, поскольку составляющие его частицы в момент образования находятся не в своих стандартных состояниях. Следует учесть потери за счет неравновесной сольватации оболочки R^+ в V и образование комплекса Pd^0 , а не металлического палладия. Энергия сублимации $\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^0$ в газе равна 3,9 эВ. Энергия атомизации $\text{Pd}_{\text{мет}}$ в растворе конечно ниже, однако, по-видимому, не меньше 0,5—1 эВ, поэтому окислительный гетеролиз алканов в растворах Pd^{II} термодинамически невыгоден и, следовательно, более вероятен путь реакции через ЦПС VII с первоначальным образованием $\text{RPd}(\text{OSO}_3\text{H}_2)^+$.

Эти данные согласуются с механизмом окисления через циклическое переходное состояние (ЦПС) VII. Однако имеются аргументы против механизма с ЦПС VII: стерические эффекты в этом случае должны быть значительно выше наблюдаемых [17], а характеристики селективности должны зависеть от электрофила M^n . Эти возражения

частично снимаются, если непосредственным реагентом является частица с координационной вакансией и в ЦПС электрофил находится на относительно большом расстоянии от С—Н связи, что показано структурой VII.

С линейным механизмом VI согласуется обнаруженный ранее эффект сопряженного (конкурентного) образования Pd^0 и SO_2 при восстановлении растворов $PdSO_4-H_2SO_4$ (90 мас. %) алканами и другими восстановителями (H_2 , Sn^{II} , Fe^{II} и др.), которые сами по себе не восстанавливают серную кислоту [3]. Было заключено [18], что первый интермедиат всех этих реакций — восстановленный комплекс $[Pd(OSO_3H_2)]^0$ (продукт VI окисления алканов через линейное ПС), который далее распадается по схеме



Однако таким же образом или через предварительное образование Pd^0 могут распадаться комплексы HPd^+ и RPd^+ (продукты реакции по пути VII).

К выбору пути расщепления С—Н связи через ПС IV или VII можно подойти иначе. Благодаря «палладиевой защите» интермедиатов окисления циклогексана (см. схему (1)), дегидрирование, как уже отмечалось, протекает количественно. Это возможно в двух случаях: если R^+ (или олефин) сразу же образуется в виде комплекса с палладием, например VIII, и если R^+ (или олефин) возникает как независимые частицы, но перехватываются палладием (II) столь быстро, что не успевают подвергнуться побочным реакциям, таким как катионная перегруппировка, сульфирование, олигомеризация. В модельных экспериментах с циклогексеном [3] в разных условиях было получено от 0 до 80 % бензола и бензолсульфокислоты на циклогексен. Следовательно, свободные R^+ или циклогексен могут быть интермедиатами окисления циклогексана, но, вероятнее, они образуются сразу в виде комплекса с Pd^n .

Таким образом, путь реакции через ЦПС VII с первоначальным образованием алкилпалладия сейчас кажется более вероятным, но этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Сульфат палладия (II) получали растворением в H_2SO_4 свежеосажденного и отмытого гидроксида палладия. Использовали все реактивы квалификации «х. ч.» без дополнительной очистки, серную кислоту прозрачную от 200 нм. Кинетику взаимодействия Pd^{II} с RH изучали по поглощению углеводорода в условиях не менее чем десятикратного избытка окислителя по отношению к субстрату методами КРМ и МШР, как описано в [4, 7]. Воспроизводимость результатов в методе МШР была в пределах $\pm 5\%$.

1. *Взаимодействие* алканов с сульфатом палладия в серной кислоте / Е. С. Рудаков, В. В. Замашиков, Н. П. Беляева, Р. И. Рудакова.—Журн. физ. химии, 1973, 47, № 10, с. 2732.
2. *Рудаков Е. С., Рудакова Р. И.* Сульфат палладия в серной кислоте — новый дегидрирующий реагент: Окислительное дегидрирование циклогексана в бензол и циклогептана в тропилий-катион.— Докл. АН СССР, 1974, 218, № 6, с. 1377—1380.
3. *Рудаков Е. С., Рудакова Р. И.* Новые реакции окислительного дегидрирования (дегидроароматизации) циклоалканов в растворах комплексов палладия (II).— В кн.: Металлокомплексный катализ. Киев: Наук. думка, 1977, с. 85—116.
4. *Рудаков Е. С., Луцык А. И.* Кинетика окисления насыщенных углеводородов комплексами палладия (II) в средах с высокой кислотностью: H_2SO_4 , $H_2SO_4-Al_2(SO_4)_3$, $H_3PO_4-BF_3$.— Роль кислот Бренстеда и Льюиса.— В кн.: Металлокомплексный катализ. Киев: Наук. думка, 1977, с. 116—129.
5. *Рудаков Е. С., Луцык А. И.* Кинетика окисления насыщенных углеводородов серной кислотой, сульфатом палладия (II) и нитроний-ионами в среде 80—100 %-ной H_2SO_4 .— В кн.: Структура, реакционная способность органических соединений и механизмы реакций. Киев: Наук. думка, 1980, с. 69—101.

6. *Селективность* растворения углеводов 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.
7. *Исследование* кинетики окисления и растворимости алканов в серной кислоте / А. И. Луцык, Е. С. Рудаков, В. П. Третьяков и др.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 6, с. 528—531.
8. *Рудаков Е. С., Тищенко Н. А., Луцык А. И.* Кинетика, изотопные эффекты и селективность окисления алканов растворами CrO_3 —серная кислота.— Докл. АН СССР, 1980, 252, № 4, с. 893—896.
9. *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.
10. *Рудаков Е. С., Лобачев В. Л.* Качественные отличия механизмов активации С—Н связей аренов и алканов в растворах PdSO_4 — H_2SO_4 .— Докл. АН СССР, 1981, 261, № 3, с. 641—644.
11. *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.
12. *Рудаков Е. С.* Циклические переходные состояния в реакциях расщепления С—Н связей алканов металлокомплексами и окислителями в растворах.— Сообщ. по кинетике и катализу, 1983, 22, № 3-4.
13. *Рудаков Е. С.* Общий механизм и характеристики селективности активации алканов окислителями и металлокомплексами.— Докл. СССР, 1979, 249, № 1, с. 874—878.
14. *Рудаков Е. С., Замашников В. В., Луцык А. И.* Кинетика окисления алканов нитроний-ионами. Экстремальная зависимость скорости от концентрации серной кислоты.— Реакц. способн. орган. соединений, 1980, 17, № 1, с. 32—37.
15. *Olah G. A., Chi-Hung Lin H.* Electrophilic reactions at single bonds. V. Nitration and nitrolysis of alkanes and cycloalkanes with nitronium salts.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 5, p. 1259—1261.
16. *Рудаков Е. С.* Оценка энтальпий гидратации многоатомных анионов и катионов на основе простой координационной модели.— Докл. АН СССР, 1981, 260, № 3, с. 676—679.
17. *Рудаков Е. С., Тищенко Н. А.* Стерические препятствия в реакциях насыщенных углеводородов с металлокомплексами, окислителями и радикалами.— Журн. орган. химии, 1982, 18, № 4, с. 700—705.
18. *Рудаков Е. С., Рудакова Р. И.* Механизм сопряженного восстановления палладия (II) и серной кислоты при взаимодействии растворов PdSO_4 — H_2SO_4 с циклогексаном и другими восстановителями.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, № 1, с. 46—49.

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР, Донецк

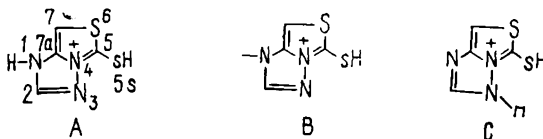
Поступила 22.12.82

УДК 547.859

π -ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МЕЗОИОННЫХ ТИАЗОЛО[3,4-*b*][1,2,4]-ТРИАЗОЛОВ

А. Д. Качковский, Е. К. Микитенко, Н. Н. Романов

Ранее [1] была изучена природа полос поглощения и π -электронное строение некоторых тиазоло[3,2-*a*]азиний-оксидов. Представляло интерес также провести анализ π -электронного строения мезоионных соединений иного типа — с локализацией зарядов только на гетероатомах конденсированной системы:



В настоящей работе проведено квантовохимическое исследование модельной молекулы мезоионного соединения такого типа (В), а также изомерных модельных катионов А [2] и С для сравнения положений энергетических уровней и распределения электронной плотности с целью выяснить причины появления окраски при переходе от катионов типа А, С к незаряженным мезоионным соединениям В.

Для расчета электронной структуры использован стандартный метод самосогласованного поля в приближении Паризера — Парра —