

Т.А. Клименко, В.В. Иванов

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА СТАТИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ
УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЛАБОСВЯЗАННЫЕ π -СИСТЕМЫ ***

Представлены результаты теоретического расчета характеристик взаимодействия статического электрического поля и молекулярной системы (электронные дипольные поляризуемости и гиперполяризуемости). Теоретические методы апробированы на примере органических систем, содержащих двойную и тройную связи, а также ароматические циклы. Основное внимание уделено особенностям описания гиперполяризуемостей взаимодействующих π -электронных подсистем. Показана значительная эффективность теории связанных кластеров в сравнении с методом Хартри–Фока, с теорией возмущений второго порядка и методом полного конфигурационного взаимодействия. Рассчитанные значения π -гипер(поляризуемостей) соответствуют экспериментальным данным.

Молекулярные соединения с большими значениями нелинейно-оптических характеристик представляют интерес для лазерной техники, фотоники и при создании устройств обработки (передачи) информации. Обзор нелинейно-оптических свойств различных соединений демонстрирует богатое разнообразие явлений, происходящих при возбуждении вещества электрическим полем световой волны [1, 2]. Исследования этих свойств, в сочетании с возможностями современной технологии, создают основу для разработки оптических модуляторов и переключателей, необходимых для производства оптоэлектронных приборов.

При изучении эффектов нелинейности высокого порядка (например, генерации третьей гармоники) основное внимание уделяется органическим материалам (полимерам), которые содержат в своей структуре сопряженные фрагменты. Подобные системы характеризуются большой “подвижностью” делокализованной π -электронной оболочки молекул, которая отвечает за высокие значения коэффициентов нелинейности. В связи с этим возникает проблема адекватного квантово-химического описания электронных поляризуемостей и особенно гиперполяризуемостей π -сопряженных молекул и полимеров (см., например, обзоры [1, 3]). Следует отметить, что большинство расчетов (как правило, полуэмпирических) проводится с использованием ограниченного метода Хартри–Фока (restricted Hartree–Fock, RHF (согласно распространенной в настоящее время практике мы используем англоязычные аббревиатуры для обо-

значения квантово-химических методов)). Вместе с тем известно [4–6], что учет корреляционных эффектов (то есть учет эффектов межэлектронного взаимодействия вне рамок RHF) является важным моментом в проблеме адекватного описания гипер(поляризуемостей). При этом полный учет корреляционных эффектов эквивалентен точному решению уравнения Шредингера в рамках выбранной расчетной схемы. Данный подход реализуется в методе полного конфигурационного взаимодействия (Full Configuration Interaction, FCI). Разумеется, расчет FCI может быть проведен лишь для небольших систем. Таким образом, актуальной представляется задача нахождения приближенного, но вместе с тем и эффективного, расчетного метода. При этом приближенную схему желательно реализовать в рамках такой модели, которая позволяет делать оценки гиперполяризуемостей для многоатомных систем (вплоть до нанотрубок, больших фрагментов полимеров, супрамолекулярных структур). В связи с этим в настоящей работе исследуются возможности эффективного метода связанных кластеров (Coupled Cluster, CC [7, 8]). Данный метод превосходно зарекомендовал себя в неэмпирической квантовой химии, однако возможности его использования в рамках полуэмпирических подходов изучены мало. Для решения этой задачи ранее [9] нами была разработана соответствующая компьютерная программа — π CC, позволяющая проводить π -электронные (гамильтониан Паризера–Парра–Попла) расчеты методом CC, включающим однократные

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант F25-4/013).

и двукратные возбуждения (CC singles and doubles, CCSD). Программа содержит также блоки для расчета поляризуемостей в рамках метода RHF, теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (Moller–Plesset, MP2) [10] и FCI [11]. Особо интересны сравнения результатов метода CCSD с данными MP2, поскольку последний является наиболее распространенным и простым методом учета электронной корреляции, не требующим значительных затрат вычислительной техники.

В настоящей работе указанный набор методов использован при расчете гипер(поляризуемостей) ряда модельных π -систем. Среди них — соединения с двойной, тройной связями и ароматические соединения. Следует отметить, что π -электронное приближение вполне адекватно при рассмотрении гиперполяризуемостей, поскольку вклады σ -электронной оболочки молекул в этот параметр относительно невелики. Так, согласно [12], на основании данных о вторых гиперполяризуемостях (γ) алканов, оценки для σ -связевых инкрементов можно представить в виде: $\gamma_{\sigma}(C-C) \approx 220$, $\gamma_{\sigma}(C-H) \approx 240$ ат.ед. Отсюда легко получить относительную оценку σ - и π -вкладов. Например, для полиена, содержащего 18 углеродных атомов ($C_{18}H_{20}$), экспериментальная оценка средней гиперполяризуемости γ составляет $11.3 \cdot 10^3$ ат.ед. [13]. Таким образом, σ -вклад в среднюю вторую гиперполяризуемость оказывается менее 1 %.

Как уже говорилось выше, в расчетах поляризуемостей и гиперполяризуемостей мы используем π -электронное приближение Паризера–Парра–Поппла. При этом кулоновские эффекты учитываются с помощью эмпирической формулы Оно (Ohno), согласно которой двухэлектронный интеграл отталкивания есть функция расстояния (R) и в атомной системе единиц может быть представлен следующим образом:

$$\Gamma_{\mu\nu} = \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{C^2 + R_{\mu\nu}^2}}, \quad (1)$$

где параметр C выражается через одноцентровые интегралы: $C = 2/(\langle \mu\mu | \mu\mu \rangle + \langle \nu\nu | \nu\nu \rangle)$. Индексы μ и ν нумеруют $2p_z$ -орбитали атома углерода.

В теории MP2 эффекты межэлектронного взаимодействия оцениваются посредством вычисления соответствующих поправок к хартри-фоковской энергии. Величина такой поправки имеет вид:

$$\Delta E_{MP2} = \sum_1 \frac{|\langle 0 | V | \Psi_1 \rangle|^2}{E_0 - E_1}, \quad (2)$$

где V — оператор возмущения (межэлектронного взаимодействия); $|\Psi_1\rangle$ — двукратно возбужденная относительно хартри-фоковского детерминанта $|0\rangle$ конфигурация, а $E_0 - E_1$ — разность орбитальных сумм, соответствующих детерминантам $|0\rangle$ и $|\Psi_1\rangle$. Детальное описание многочастичной теории возмущений можно найти в работе [10]. Теория CC (и ее распространенный вариант CCSD) является более сложной концепцией [7, 8, 10]. Строение волновой функции метода CCSD имеет вид:

$$|\Psi_{CCSD}\rangle = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)|0\rangle, \quad (3)$$

где операторы \hat{T}_1 и \hat{T}_2 , действуя на хартри-фоковское состояние $|0\rangle$, генерируют суперпозиции соответственно однократных и двукратных возбуждений. Поскольку эти операторы находятся под экспонентой, то разложение (3) содержит также нелинейные компоненты:

$$\exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2) = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots$$

Таким образом, теория CCSD, оперируя лишь амплитудами при однократных и двукратных возбуждениях, в факторизованном виде учитывает также трехкратные ($\hat{T}_1\hat{T}_2$) и четырехкратные (\hat{T}_2^2) конфигурации. Это приводит к учету значительной доли корреляционных эффектов и размерной согласованности по энергии [10].

Явное включение в уравнение (3) конфигураций всех возможных кратностей соответствует методу FCI. Так, для N -электронной системы точная FCI-волновая функция в форме кластерного разложения представлена в следующем виде:

$$|\Psi_{FCI}\rangle = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N)|0\rangle. \quad (4)$$

Следует отметить, однако, что эта волновая функция более известна в линейной форме:

$$|\Psi_{FCI}\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N)|0\rangle. \quad (5)$$

Для описания энергии системы в однородном статическом электрическом поле с напряженностью $\vec{\epsilon} \equiv (\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z)$ используют разложение Букингема [14]:

$$E(\vec{\epsilon}) = E(0) - \mu_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} \epsilon_i \epsilon_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l + \dots \quad (6)$$

Коэффициенты μ_i , α_{ij} , β_{ijk} , γ_{ijkl} — компоненты дипольного момента, поляризуемости, а также первой и второй гиперполяризуемостей соответственно ($i, j, k, l = x, y, z$); $E(0)$ — энергия системы

без электрического поля. Искомые (гипер)поляризуемости α_{ij} , γ_{ijkl} вычисляли методом конечного поля. Для его реализации рассчитывали энергию системы при различных значениях поля $\epsilon_i = 0, \pm h, \pm 2h, \pm 3h$, $h \sim 0.001$ ат.ед. При этом в гамильтониан системы вносили соответствующую поправку:

$$H(\vec{\epsilon}) = H(0) + \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}, \quad (7)$$

здесь $H(0)$ — невозмущенный гамильтониан, а \vec{r} — оператор координаты.

Затем проводилось численное дифференцирование энергии. Таким образом, вторая и четвертая производные (6) соответствуют α_{ij} и γ_{ijkl} . Средние значения этих величин имеют вид:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}); \quad (8)$$

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5}(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz}). \quad (9)$$

Отметим также, что для альтернативных углеводородов в π -электронном приближении (мы рассматривали только такие системы) $\mu_i = \beta_{ijk} = 0$.

Замечим, что стандартная теория CCSD предполагает последовательный расчет хартри-фоковских орбиталей для каждого возмущенного гамильтониана (7). Однако метод позволяет реализовать также вариант теории, когда один набор орбиталей (соответствующий нулевому электрическому полю) используется для расчета энергии при различных значениях напряженности электрического поля. Такой подход оказывается возможным в связи с тем, что метод CCSD включает однократные возбуждения в форме $\exp(\hat{T}_1)$, что, согласно теореме Таулеса [15], эквивалентно переходу к другому орбитальному набору (орбитальная релаксация). Такой вариант теории CCSD мы обозначаем как u-CCSD (unrelaxed CCSD).

В настоящей работе вычислены π -электронные дипольные поляризуемости и гиперполяризуемости ряда сопряженных систем (рис. 1). Расчеты показали (особенности π -параметризации см. в [9]), что CCSD позволяет адекватно описать электрические свойства транс-полиенов (структура А). Так, для $\langle \gamma \rangle$ полиенов мы получили следующие значения, приведенные в табл. 1. Расчеты полиенов проводили с учетом альтернирования C–C-связей. Для этого величины резонансных интегралов соседних C–C- связей вычисляли по формуле:

$$\beta_{\pm} = \beta_0(1 \pm t), \quad (10)$$

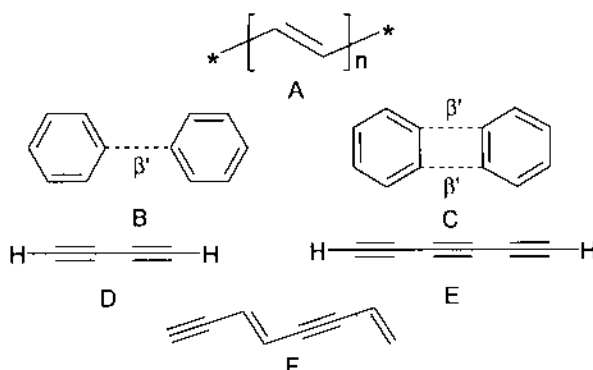


Рис. 1. Исследуемые структуры (А — полиены, В, С — два бензольных цикла в различных конфигурациях, D — бутадиин, Е — гексатриин, F — фрагмент молекулы полидиацетилен).

Т а б л и ц а 1

Средние гиперполяризуемости ($\langle \gamma \rangle$, 10^5 ат.ед.) линейных транс-полиенов $C_N H_{N+2}$

N=2n	RHF	MP2	CCSD	Эксперимент [13]
8	0.791	0.966	0.963	0.993
10	2.07	2.44	2.06	1.97
12	4.29	4.97	3.65	3.57
14	7.59	8.72	5.67	5.56
16	12.0	13.8	8.00	7.94
18	17.5	20.0	10.5	11.3

где параметр альтернирования $t = 0.1$ эВ, а $\beta_0 = -2.274$ эВ.

Рассчитанные величины гиперполяризуемостей, полученные в рамках CCSD, практически совпадают с экспериментальными данными. Так, средняя величина $\langle \gamma \rangle$ для полиена $C_{18}H_{20}$ в методе CCSD составляет $10.5 \cdot 10^5$ ат.ед., тогда как экспериментальное значение $\langle \gamma \rangle_{\text{exp}} = 11.3 \cdot 10^5$ ат.ед. Важно отметить, что RHF и MP2 существенно завышают $\langle \gamma \rangle$ и в целом описывают неверную (слишком резкую) зависимость $\langle \gamma \rangle$ от числа углеродных атомов. Вопрос об эффективности расчетных методов в описании молекулярных систем, состоящих из несвязанных (или слабосвязанных) π -подсистем, интересен в связи с необходимостью оценок нелинейно-оптических характеристик молекулярных кристаллов и наносистем. Для моделирования подобных структур мы провели расчет поля-

Т а б л и ц а 2

Средние р-поляризуемости ($\langle\alpha\rangle$, ат.ед.) и гиперполяризуемости ($\langle\gamma\rangle$, 10^3 ат.ед.) структур В и С при различных значениях резонансного интеграла b'

β'	Поляризуемость	RHF	MP2	CCSD	FCI
Структура В					
0	$\langle\alpha\rangle$	54.17	53.70	50.81	50.66
	$\langle\gamma\rangle$	2.1	2.2	8.3	8.3
-1.0	$\langle\alpha\rangle$	56.36	55.83	52.73	52.60
	$\langle\gamma\rangle$	8.9	9.1	14.8	15.0
-2.274	$\langle\alpha\rangle$	64.75	64.04	60.16	60.06
	$\langle\gamma\rangle$	26.4	28.3	36.3	36.6
Структура С					
0	$\langle\alpha\rangle$	54.34	53.87	50.99	50.86
	$\langle\gamma\rangle$	2.5	2.6	8.9	8.8
-1.0	$\langle\alpha\rangle$	57.32	56.89	53.77	53.68
	$\langle\gamma\rangle$	9.8	10.3	17.0	17.2
-2.274	$\langle\alpha\rangle$	69.31	69.12	64.83	64.80
	$\langle\gamma\rangle$	25.0	27.2	40.6	41.8

ризуемостей пары молекул бензола в двух геометрических конфигурациях (структуры В и С, рис. 1). Варьирование величины резонансного интеграла $\beta' = 0 - -2.274$ позволяет промоделировать переход от несвязанных систем двух бензольных ядер до бифенила (структура В) и бифенилена (структура С). Величины средних гипер(поляризуемостей) структур В и С представлены в табл. 2. Как видно, данные CCSD расчета практически полностью совпадают со значениями FCI, что еще раз указывает на преимущества CCSD в сравнении с методами MP2 и RHF. В случае структуры С MP2 и RHF значительно занижают величины $\langle\gamma\rangle$ и несколько переоценивают величины $\langle\alpha\rangle$. Существенно то обстоятельство, что CCSD характеризуется примерно равной точностью при различных значениях резонансного интеграла. Таким образом, метод позволяет адекватно описать как отдельные молекулы, так и комплексы.

Особое внимание в современной литературе уделяется соединениям, содержащим тройную углерод-углеродную связь. Такие углеводороды могут быть квалифицированы как слабосвязанные системы, по-

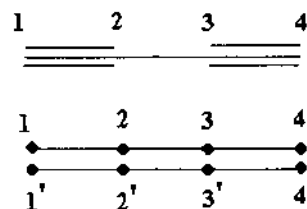


Рис. 2. Бутадиин (структура D) и его граф.

скольку содержат две "ортогональные" не перекрывающиеся π -электронные подсистемы. В связи с этим мы рассчитали (гипер)поляризуемости систем с тройной связью (рис. 1): 1,3-бутадиин (структура D), 1,3,5-гексатриин (структура E), а также фрагмент молекулы полидиацетилена (PDA, структура F). При расчете этих соединений нами использовалась модель, учитывающая наличие двух π -электронных подсистем. Так, для бутадиина (структура D) каждому углеродному атому приписываются две ортогональные π -орбитали (рис. 2). Перекрывание пар орбиталей внутри соответствующей подсистемы, в π -электронном приближении, моделируется введением определенных резонансных интегралов $\beta_{\mu\nu}$ и $\beta_{\mu'\nu'}$ (индексы μ и ν нумеруют атомы π -системы), при этом $\beta_{\mu\mu'} = \beta_{\nu\nu'} = 0$. Такой подход с успехом использовался нами ранее при расчете спиновых плотностей радикалов, содержащих тройную связь [16]. В

Т а б л и ц а 3

р-(Гипер)поляризуемости алкинов (ат.ед.) и относительная точность расчета при величине резонансного интеграла всех связей ($\beta_0 = -2.274$ эВ)

Метод	$\langle\alpha\rangle$	$\frac{\langle\alpha\rangle - \langle\alpha_{FCI}\rangle}{\langle\alpha_{FCI}\rangle}, \%$		$\langle\gamma\rangle, 10^3$	$\frac{\langle\gamma\rangle - \langle\gamma_{FCI}\rangle}{\langle\gamma_{FCI}\rangle}, \%$	
Структура D						
RHF	30.83	15.6	2.8	-54.7		
MP2	27.32	2.4	4.7	-23.3		
CCSD	25.84	-3.2	4.6	-25.4		
u-CCSD	24.65	-7.6	6.21	0.5		
FCI	26.68	—	6.18	—		
Структура E						
RHF	69.43	16.5	24.1	-47.6		
MP2	61.37	3.0	36.5	-20.4		
CCSD	56.86	4.6	34.7	-24.4		
u-CCSD	54.32	-8.8	41.5	-9.5		
FCI	59.60	—	45.9	—		

табл. 3 представлены π -(гипер)поляризуемости алкинов и точность расчета относительно метода FCI. Следует отметить, что взаимодействие ортогональных π -подсистем является чисто корреляционным эффектом. Соответствующее достаточно точное описание таких взаимодействий присуще лишь эффективным методам. Поэтому тестирование возможностей приближенного метода CCSD является актуальной задачей. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что расчет CCSD заметно ближе к FCI по сравнению с RHF. Однако точность CCSD-расчета существенно ниже по сравнению с данными, приведенными в табл. 1 и 2. Интересно, что метод, который неявно включает эффекты орбитальной релаксации (u-CCSD) дает хорошее описание всех расчетных величин.

Т а б л и ц а 4

Средние поляризуемости и гиперполяризуемости $\langle g \rangle$, 10^4 ат.ед. PDA при величине резонансного интеграла всех связей $b_0 = -2.274$ эВ

Метод	$\langle \alpha \rangle$	$\langle \gamma \rangle$
RHF	117.48	-25.0
MP2	28.77	329.7
CCSD	65.28	22.4
u-CCSD	64.70	14.8
FCI	67.46	15.3
Эксперимент [1] ($\omega = 0.65$ эВ)	—	≈ 24

Еще один пример системы с тройной связью — фрагмент молекулы полидиацетилен (табл. 4). Расчеты средних поляризуемостей методами CCSD и u-CCSD дают значения, близкие к данным FCI. При расчете второй гиперполяризуемости по CCSD обнаруживается заметная ошибка, которая исправляется в u-CCSD. Выяснение причин столь высокой точности метода u-CCSD (или падение точности в CCSD) требует дополнительного исследования.

Таким образом, теория связанных кластеров продемонстрировала высокую точность в проблеме расчета поляризуемостей и гиперполяризуемостей молекулярных систем в сравнении с точным методом FCI, с одной стороны, и доступными экспериментальными данными — с другой. В дальнейшем мы предполагаем использование разработанной методики для расчета гиперполяри-

зуемостей функционализированных нанотрубок различной топологии.

РЕЗЮМЕ. Представлено результати теоретичного розрахунку характеристик взаємодії статичного електричного поля та молекулярної системи (електронні дипольні поляризованості та гіперполяризованості). Теоретичні підходи тестовано на прикладі органічних систем, що містять подвійні та потрійні зв'язки, а також ароматичні цикли. Головну увагу приділено особливостям представлення гіперполяризованостей для взаємодіючих π -електронних підсистем. Продемонстровано значну ефективність теорії зв'язаних кластерів відносно методу Хартрі–Фока, теорії збурень та методу повної конфігураційної взаємодії. Отримані розрахункові значення поляризованості та гіперполяризованості добре співвідносяться з експериментальними даними.

SUMMARY. This paper presents electronic dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities calculated in the framework of couple cluster theory. A systematic study includes benzene hydrocarbons and organic systems with double and triple bonds. This work demonstrates the theoretical possibilities in calculations of hyper(polarizabilities) of π -electron interactive subsystems. The described couple cluster method provides polarizabilities and hyperpolarizabilities considerably better than the Hartree–Fock method, perturbation theory and almost as accurate as full configuration interaction method. A systematic study including small and medium size molecules demonstrates that the obtained hyperpolarizabilities are in good qualitative agreement with experimental data.

1. Burland D.M., Miller R.D., Walsh C.A. // Chem. Rev. -1994. -**94**. -P. 31—75.
2. Bredas J.L., Adant C., Tackx P. et al. // Ibid. -1994. -**94**. -P. 243—278.
3. Kanis D.R., Ratner M.A., Marks T.J. // Ibid. -1994. -**94**. -P. 195—242.
4. Bulat F.A., Toro-Labbe A., Champagne B. et al. // J. Chem. Phys. -2005. -**123**. -014319 (7 pages).
5. Педаш Ю.Ф., Иванов В.В., Лузанов А.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -1992. -**28**, № 1. -С. 21—24.
6. Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Семенов А.Ю., Коняев Д.С. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2001. -№ 532. -Вип. 7(30). -С. 70—75.
7. Cizek J. // J. Chem. Phys. -1966. -**45**. -P. 4256—4266.
8. Kucharski S., Bartlett R.J. // Adv. Quant. Chem. -1986. -**18**. -P. 281—345.
9. Иванов В.В., Слепа Л.А., Клименко Т.А. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2007. -№ 770. -Вип. 15(38). -С. 195—200.
10. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. -М.: Мир, 1987.
11. Лузанов А.В., Иванов В.В., Педаш Ю.Ф. // Теорет. и эксперимент. химия. -1989. -**24**, № 6. -С. 659—664.

12. *Pierce B.M.* // *J. Chem. Phys.* -1989. -**91**. -P. 791—811.
13. *Craig G.S.W., Cohen R.E., Schrock R.R. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1993. -**115**. -P. 860—867.
14. *Buckingham A.D.* // *Adv. Chem. Phys.* -1967. -**12**. -P. 107.
15. *Thouless D.J.* // *Nuclear Physics.* -1960. -P. 225—232.
16. *Іванов В.В., Лузанов А.В.* // *Укр. хім. журн.* -1994. -**60**, № 1. -С. 11—16.

Харьковский национальный университет
им. В.Н. Каразина

Поступила 11.11.2008

УДК 541.127:542.943

О.І. Тарасенко, А.Г. Галстян, І.А. Чалиш

КІНЕТИКА РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ГІДРОКСИТОЛУОЛІВ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ

Вивчено кінетику рідиннофазного окиснення гідрокситолуолів озонופовітряною сумішшю в присутності ацетату кобальту (II) і кобальт-бромідного каталізатору. Показано, що участь гідрокситолуолів у реакції з озоном в оцтовій кислоті у вигляді відповідних ацетатів дозволяє отримувати в якості продуктів окиснення метильної групи ізомерні ацетоксибензойні кислоти. У випадку окиснення в присутності ацетату кобальту (II) селективність досягає 55–87 %, а при залученні до системи бромиду калію — 66–97 %. Запропоновано механізм окислювально-відновного каталізу процесу, що дозволяє пояснити отримані результати.

Реакція озону з гідрокситолуолами вивчена недостатньо, лише відомо, що у тетрахлорметані атака озоном відбувається швидко ($k_{\text{еф}} = (0.9—2.2) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹) за вільною парою електронів кисню оксигрупи з подальшим руйнуванням ароматичного кільця і з утворенням лише аліфатичних продуктів — гліоксилового альдегіду, спирту і гліоксалевої кислоти [1—3]. Будь-які продукти ароматичного характеру в цих умовах не утворюються.

З метою отримання ароматичних продуктів окиснення гідрокситолуолів — гідроксибензилових спиртів, альдегідів і кислот, які широко використовуються у виробництві біологічно активних субстанцій і барвників [4, 5], були проведені дослідження озонолітичних перетворень гідрокситолуолів в оцтовій кислоті. Методики проведення експерименту і аналізів описані у роботі [6].

Як виявилося, основні закономірності озонування гідрокситолуолів в оцтовій кислоті такі ж, як і у тетрахлорметані, реакція перебігає з високою швидкістю ($k_{\text{еф}} = (1.9—2.6) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹) з утворенням в основному пероксидів аліфатичного характеру. Але після О-ацилювання субстратів ацетокситолуоли, які утворюються, мають значно нижчу реакційну здатність ($k_{\text{еф}} = (0.44—0.66)$ л·моль⁻¹·с⁻¹), що свідчить про зміну напряму атаки озоном — переважною стає реакція за ароматичним кіль-

цем (85—92 %) і, меншою мірою, по метильній групі з отриманням відповідних ацетоксибензойних кислот (6—13 %).

Селективність окиснення ацетокситолуолів по метильній групі в середовищі оцтової кислоти підвищується в присутності каталізатора — ацетату кобальту (II). При температурі 95 °С і концентрації каталізатора 0.18 моль·л⁻¹ вихід продуктів окиснення по метильній групі збільшується до 55—87 % (табл. 1). У продуктах реакції виявлені в основному відповідні ацетоксибензойні кислоти (рисунок, а). Відносно низька селективність у випадку окиснення 2-ізомеру (табл. 1), імовірно, пов'язана зі стеричним ефектом замісника. Характерним для каталітичної реакції є той факт, що окиснення не починається у відсутності озону, але в його присутності слідом за нетривалим індукційним періодом протікає з високою швидкістю. Якщо субстрат залучається до системи, в якій кобальт перебуває у формі Со(III), окиснення розвивається без індукційного періоду. Постачання озону до системи необхідно здійснювати безперервно, припинення його подачі приводить до загасання процесу: окиснення ацетокситолуолів і накопичення продуктів швидко припиняється, Со(III) переходить у Со(II). Початкова швидкість каталітичної реакції має перший порядок не тільки по каталі-