

Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, О. В. Стоянов,  
Г. Е. Заиков, S. Kubica, E. Klodzinska

## ОБРАТИМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗУЛЕНОВ В КИСЛОТАХ

Ключевые слова: азулен, супрамолекулярные димеры, механизм протонирования.

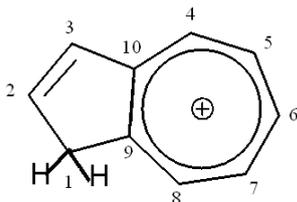
Ароматический углеводород азулен и его алкильные производные претерпевают обратимое протонирование в кислотах  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  и  $HClO_4$ , содержащих воду. Известная из литературы для равновесных условий нелинейная зависимость (близкая к квадратичной) индикаторного отношения (отношения концентрации протонированных азуленов  $BH^+$  к концентрации исходных нейтральных форм "B") от кислотности  $h_0$  свидетельствует, что они не являются основаниями Гаммета. Механизм протонирования, остававшийся нераскрытым, объясняется в настоящей работе с учётом недавно установленного факта, что в качестве основного состояния азуленов выступают не индивидуальные молекулы, а супрамолекулярные димеры. Первичными продуктами реакции димеров с протонами являются нестойкие промежуточные  $\pi$ -комплексы. Последние быстро диссоциируют в обратном направлении, и при атаке на них протонов медленно расщепляются на азулений-катионы  $BH^+$ . Катионы  $BH^+$  распадаются на активные молекулы B, которые либо димеризуются с восстановлением BB, либо иницируют процесс полимеризации азулена.

Keywords: azulene, supramolecular dimers, the mechanism of protonation.

Aromatic hydrocarbon azulene and its alkyl derivatives undergo reversible protonation in acids  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  and  $HClO_4$ , containing water. As known these hydrocarbons form the conjugated acids  $BH^+$  whose equilibrium concentration ratios to those of their free bases "B" are near quadratic dependences from acidity  $h_0$ . This is a peculiarity which indicates azulene to be non-Hammet bases. Protonation mechanism, that remained so far unsolved, explained in this paper with the recently established fact that as the ground state of azulene to be supramolecular dimers but not individual molecules. The primary products of the dimer reactions with protons are unstable intermediate  $\pi$ -complexes being both under the dissociation in the opposite direction, and the attack by protons to split into  $BH^+$ -cations. The latter produce free active molecules B which are capable to form the dimers BB as well to induce polymerization of azulene.

### Введение

Давно установлено, что азулен и его производные реагируют с кислотами, присоединяя протоны к атомам углерода C1 (C3) пятичленных колец и образуя ионы карбония, например  $C_{10}H_9^+$ , (карбокатионы, или  $\sigma$ -комплексы) [1-3]. Согласно методу ЯМР в азулений-катионе, имеющем строение



положительный заряд распределяется по всем атомам углерода семичленного кольца [4, 5]. Считается, что образование азулений-катионов практически полностью обратимо. Так, растворение азулена в концентрированных кислотах  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  сопровождается полным исчезновением полосы поглощения в видимом (VIS) участке спектра. Наоборот, разбавление этих растворов водой до содержания кислоты 20% (и менее) приводит к выделению исходных азуленов практически в неизменном виде (сине-чёрных кристаллических осадков) [1-5]. Такая обратимость характерна только для свежих растворов в очень концентрированных кислотах. В то же время, при достаточном содержании воды азулен постепенно расходуется необратимо с образованием нерастворимого полимера чёрного цвета.

### Экспериментальная часть

Использовали азулен фирмы Aldrich и концентрированные кислоты марки хч: серную (98%) и ортофосфорную (75%). Образцы для спектрофотометрии готовили, растворяя навески азулена в концентрированных кислотах. Сернокислые растворы с желаемым содержанием азулена готовили из концентрированного раствора азулена в 98%-ной  $H_2SO_4$ , разбавляя его исходной или разбавленной кислотой. Спектры растворов регистрировали на приборе Specord UV-VIS в кварцевых кюветках, с длиной оптического пути 1 см, закрытых притёртыми стеклянными пробками.

#### Механизм протонирования по-Гаммету

В работах [1-5] исходили из предположения, что процесс протонирования азулена (Az) в водных растворах кислот осуществляется путём простой обратимой реакции молекул и протонов:  $H^+ + C_{10}H_8 \rightleftharpoons C_{10}H_9^+$ . Авторы работы [6] предприняли попытку использовать азулен и его производные в качестве индикаторов кислотности среды по наблюдаемым обратимым трансформациям спектров поглощения в ультрафиолетовой (UV) области. В соответствии с традиционным для оснований Гаммета термодинамическим описанием предполагалось, что в водных кислотах катион  $C_{10}H_9^+$  является обратимо диссоциирующей сопряжённой кислотой:



где  $B = C_{10}H_8$ . Исходя из уравнения (1) и используя термодинамические активности реагирующих час-

тиц  $a_B$ ,  $a_{H^+}$  и  $a_{BH^+}$ , получают выражение термодинамической (равновесной) константы ионизации сопряжённой кислоты [7]:

$$K_{BH^+} = a_B a_{H^+} / a_{BH^+} = (c_B / c_{BH^+}) a_{H^+} (f_B / f_{BH^+}). \quad (2)$$

Здесь символы  $f$  и  $c$  обозначают, соответственно, коэффициенты активности и молярные концентрации реагентов, сомножитель  $a_{H^+}(f_B/f_{BH^+}) = h_0$  постулируется как реальная кислотность среды, и вводится показатель  $H_0 = -\lg h_0$ , называемый функцией кислотности. На практике [7, 8] применяют логарифмическую анаморфозу уравнения (2), характеризующую взаимосвязь функции кислотности среды с термодинамическим показателем основности соединения В

$$pK_{BH^+} = -\lg K_{BH^+} = \lg I + H_0, \quad (3)$$

где  $I = (c_{BH^+}/c_B)$  – индикаторное отношение (вычисляемое, например, с помощью спектрофотометрического метода),  $H_0$  переходит в  $pH = -\lg c_{H^+}$  в разбавленных водных растворах.

### Реальная картина процесса

В работе [6] изучали растворы азулена и ряда его производных в хлорной кислоте  $HClO_4$  в интервале её концентрации 5 – 40%. Было установлено, что в координатах  $\lg I$ ,  $H_0$  обратимое протонирование азулена, 1-метилазулена, 1-хлоразулена, 1-цианазулена описывается уравнением прямой

$$\lg I = pK_{BH^+} - bH_0 \quad (4)$$

с коэффициентами  $b$  (тангенс угла наклона прямой) равными 1.9, 1.6, 1.8, 1.8, 1.7, соответственно. В отличие от обратимых реакций типа (1) значения  $b$  в ур. 4 значительно больше, чем  $b=1$  в ур.3. Это исключает возможность определения  $pK$  по величине  $H_0$  при равенстве  $I = 1$  [6]. Авторы [6] подчеркнули, что поведение азуленов, протонирующихся по углеродному скелету, не соответствует поведению оснований Гаммета (т.е. простой реакции 1) и отметили сходство с ситуацией, установленной ранее в работе [2].

В [2] изучали межфазное распределение азулена в системе неполярный углеводород – водный раствор кислоты ( $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ ). При этом Аз-растворы в неполярном бензине и толуоле (фазы 1) перемешивали с равными объёмами разбавленных кислот (фазы 2) таким образом, что равновесие достигалось примерно за 1 минуту. Функцию кислотности  $H_0$  фазы 2 изменяли в интервале значений от «-1.1» до «-3.6». Условие равновесия определяли по оптической плотности видимой (VIS) полосы поглощения света в органическом слое (за время эксперимента VIS-поглощение у кислотной фазы 2 не наблюдалось) и характеризовали коэффициентом

$$K = c_1 / (c_s - c_1) = D_1 / (D_s - D_1).$$

Здесь  $c_s$  и  $D_s$  – исходная концентрация азулена и исходная оптическая плотность у фазы 1,  $c_1$  и  $D_1$  – равновесная концентрация азулена и соответственно равновесная оптическая плотность у фазы 1;

$(c_s - c_1)$  – равновесная концентрация азулена в водно-кислотном слое.

Исследовали [2] межфазное распределение 11 алкилзамещённых производных азулена, и во всех случаях установили линейную зависимость

$$\lg K = C + b \cdot H_0, \quad (5)$$

где  $C$ ,  $b$  – константы, причём среднее значение  $b$  для всех изученных азуленов 1.8 (рис.1, 2). В качестве примера на рис.1 приведены графики работы [2], характеризующие распределение производных азулена в системе бензин – серная кислота. Здесь цифры 1-7 относятся соответственно к 5-метилазулену, 8-гваязулену, 2-метилазулену, 6-метилазулену, 4-метилазулену, 1-метилазулену и азулену. Значения  $b \approx 2$  получены также для азулена в системе " $H_2SO_4$  – толуол" ( $b = 1.91$ ) и в системах " $H_3PO_4$  – бензин", " $H_3PO_4$  – толуол"  $b = 1.90, 1.81$ .

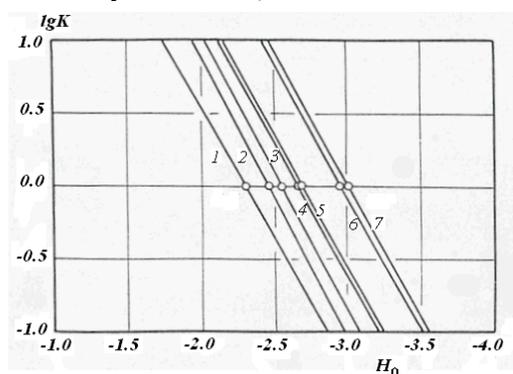


Рис. 1 - Зависимость коэффициентов распределения азуленов в системе бензин – серная кислота от функции кислотности Гаммета. Нумерацию соединений см. в тексте. (Данные [2])

На рис.2 показано, что увеличение размера алкильного заместителя в позиции 2 молекулы азулена смещает прямые к повышенной функции кислотности.

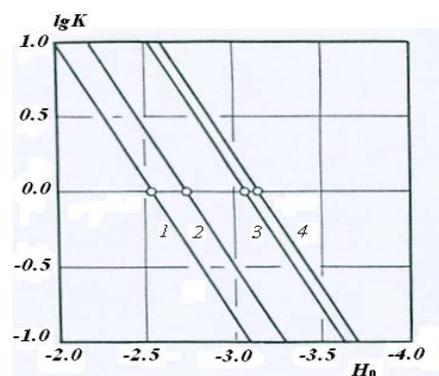


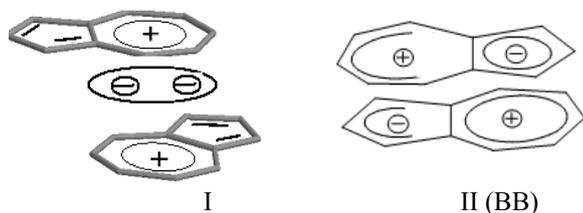
Рис. 2 - Коэффициенты распределения 2-алкилазуленов в системе бензин – серная кислота. Цифры 1-4 соответствуют метилазулену, этилазулену, изопропилазулену, н-пропилазулену. (Данные работы [2])

Большая величина  $b \approx 2$  свидетельствует против механизма простой реакции (1). Реальный механизм протонирования азулена до сих пор не

был раскрыт вследствие традиционного представления о молекуле как основном состоянии азулена.

В настоящее время установлено, что элементарной корпускулой азулена в обычном состоянии является не молекула  $C_{10}H_8$ , а супрамолекулярный димер  $C_{20}H_{16}$  [9-13].

В неполярных и слабо полярных органических растворителях Az-димер существует в виде двух таутомерных форм I и II [10-13]:



Оба таутомера имеют интенсивные полосы поглощения в ультрафиолетовой (UV) области спектра и низко интенсивные полосы в видимой (VIS) области, причём VIS-полоса таутомера I обладает ярко выраженной вибронной структурой, отсутствующей у II. В воде равновесие  $I \leftrightarrow II$  смещено практически полностью в сторону таутомера II (BB) [9-12]. Широкая безвибронная VIS-полоса таутомера II в водной среде имеет максимум оптической плотности  $D$  при  $\nu_{max} = 17\,450\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda_{max} = 573\text{ нм}$ , рис.3, кривая 1) и коэффициент поглощения  $\epsilon_{max} = 350\text{ л/моль}\cdot\text{см}$  (в расчёте на мономер) [6]. Одновременно первая UV-полоса с  $\nu_{max} = 28\,450\text{ см}^{-1}$ , имеющая вид острого пика в полидиметилсилоксане и гептане [9-12], предстаёт как слабый перегиб на правом склоне UV-полосы с  $\nu_{max} = 29\,500\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda_{max} = 339\text{ нм}$ , рис.3, кривая 1). Последняя согласно [6] имеет  $\epsilon_{max} = 4\,400\text{ л/моль}\cdot\text{см}$ .

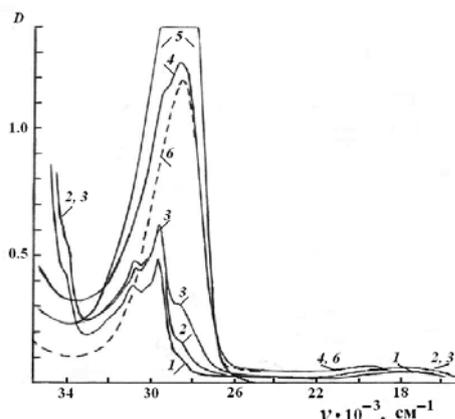


Рис. 3 - Спектры растворов азулена в смесях серной кислоты с водой при концентрации азулена,  $n \times 10^{-4}$ , моль/л,  $n$ : 1.0 (1), 1.6 (2-5), 0.41 (6), и концентрации кислоты, %: 0 (1), 1 (2), 10 (3), 20 (4), 98 (5) и 60 (6)

На рис.3 кривые 2-5 получены для растворов с одинаковой концентрацией азулена  $1.6 \times 10^{-4}$  моль/л (в расчёте на мономер В) и постепенно повышающейся концентрацией  $H_2SO_4$ . Для спектрометрии готовили Az-раствор  $3.43 \times 10^{-3}$  моль/л в 98%-ной кислоте. Затем 0.15 мл этого раствора

смешивали с 2.98 мл соответственно 1.0-, 10.0-, 20.0- и 98.0%-ными кислотами.

Из данных рис.3 следует, что увеличение концентрации кислоты вызывает рост оптической плотности ( $D$ ) UV-полосы поглощения азулений-катиона с максимумом при  $\nu_{max} = 28\,550\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda_{max} = 350\text{ нм}$ ,  $\epsilon_{max} = 14\,000\text{ л/моль}\cdot\text{см}$  [6]). При этом вплоть до 10% кислоты наблюдается VIS-полоса таутомера II (BB) с максимумом  $17\,450\text{ см}^{-1}$  (рис.3, кривые 2, 3), но при 20 и 60%  $H_2SO_4$  (кривые 4, 6) появляется слабое поглощение света в области  $18\,000 - 26\,000\text{ см}^{-1}$ , которое связано с образованием устойчивого продукта реакции. В то же время, в 98%-ной кислоте (рис.3, кривая 5) азулен полностью превращается в катион  $BH^+$ , и VIS-зона ( $\nu > 25\,000\text{ см}^{-1}$ ) остаётся оптически пустой.

Отметим, что Az-раствор  $3.43 \times 10^{-3}$  моль/л в концентрированной  $H_2SO_4$  не обнаружил заметного VIS-поглощения за 3 месяца хранения. (Между тем, если исходные Az-растворы в 98%-ной  $H_2SO_4$  смешивать с водой, то связанное с этим сильное нагревание смесей сопровождается появлением VIS-поглощения, но после охлаждения смесей до комнатной температуры рост VIS-поглощения протекает медленно [14, 15]).

Сходным образом ведёт себя азулен в концентрированной ортофосфорной ( $H_3PO_4$ ) кислоте. В ней азулений-катион (с его UV-полосой при  $28\,500\text{ см}^{-1}$  ( $352\text{ нм}$ )) появляется как единственный продукт сразу после растворения. Об этом свидетельствует отсутствие VIS-поглощения на рис.4, кривая 1. Однако Az-растворы в этой кислоте не обладают такой стабильностью, как в 98%-ной  $H_2SO_4$ , из-за относительно высокого содержания в ней воды (~25%). По этой причине в  $H_3PO_4$  медленно протекают реакции с образованием окрашенных соединений. Так, из данных рис.4 (кривые 1-8) следует, что в концентрированной кислоте  $H_3PO_4$  постепенно накапливается продукт с VIS-полосой в области  $25\,000 - 20\,000\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{max} = 23\,250\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda_{max} = 430\text{ нм}$ ).

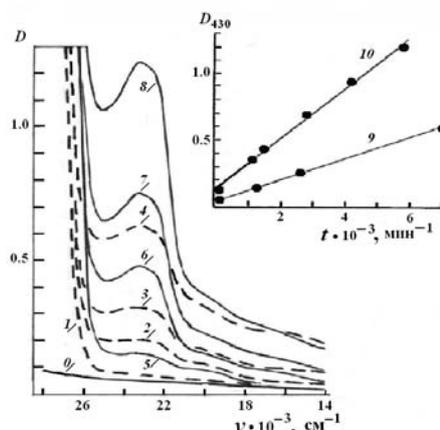


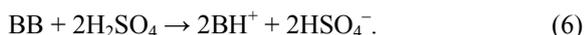
Рис. 4 - Изменение спектров (1-8) и оптической плотности продукта полимеризации азулена  $D_{430}$  (9, 10) в концентрированной ортофосфорной кислоте. Концентрации азулена:  $1.0 \cdot 10^{-3}$  (1-4) и  $5 \cdot 10^{-3}$  (5-8) моль/л. Время реакции  $t$ , мин: 12(1), 85 (2), 2 700 (3), 7 000 (4), 100 (5), 1 525 (6), 2 860 (7), 5 800 (8)

Приведённые на рис.4 кривые 1-4 и 5-8 получены соответственно при концентрациях азулена  $1.0 \cdot 10^{-3}$  и  $5.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Здесь же нанесены графики 9, 10 зависимости оптической плотности в максимуме полосы поглощения продукта от времени хранения обоих растворов при  $T_{\text{комн.}}$ . Следует отметить, что в этой кислоте на большой глубине реакции окрашенные полимерные частицы выделяются из объёма раствора на поверхность в силу высокой плотности жидкости (1.6 г/мл), образуя черные плёнки.

Наличие кинетических прямых 9, 10 (рис.4) свидетельствует, что концентрация исходного реагента на начальной стадии реакции остаётся практически постоянной. По наклонам прямых 9, 10 можно рассчитать скорости роста оптической плотности:  $w_1 = 8.8 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$  (концентрация азулена  $1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и  $w_2 = 21.2 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Эти скорости дают отношение  $w_2/w_1 = 2.4$ , приближённо соответствующее корню квадратному из отношения исходных концентраций, равному 2.2. Полученный результат не согласуется с традиционно постулируемой простой обратимой реакцией протонирования мономера (ур.1) и свидетельствует о том, что в водно-кислотной среде азулен становится инициатором своей полимеризации [14, 15].

### Механизм протонирования

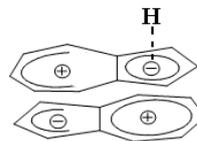
Считается [8, 16], что в водных растворах кислот протоны находятся в виде гидратов  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , свойства которых влияют на ход протонирования. В серной кислоте при содержании воды менее 20% в качестве наиболее активного донора протонов выступает недиссоциированная серная кислота [5, 16]. В ней катионы  $\text{BH}^+$  устойчивы весьма продолжительное время, и можно принять, что равновесие полностью смещено в их сторону:



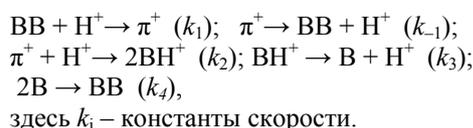
Разбавление кислоты водой изменяет природу частицы, атакующей димеры BB. Так, в водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией ниже 67% и  $\text{HClO}_4$  с концентрацией ниже 75% донором протона становится гидрат  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  [16]. Казалось бы, что в этом случае можно воспользоваться аналогией с (6) и охарактеризовать равновесие уравнением  $\text{BB} + 2\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n \rightleftharpoons 2\text{BH}^+ + 2n\text{H}_2\text{O}$  (в последующем вместо  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  будем использовать символ  $\text{H}^+$ , подразумевая, что в реальных процессах участвует гидратированный протон). Это уравнение, однако, не согласуется с термодинамической равновесия, характеризуемого как уравнением (3), так и (4), и не позволяет выразить экспериментально наблюдаемое отношение:  $I = (c_{\text{BH}^+}/c_{\text{BB}})$ . Не согласуется оно и с реакцией полимеризации, которая инициируется за счёт расщепления BB.

Простейший индуцированный протоном акт расщепления BB на катион и молекулу имеет вид:  $\text{BB} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{B}$ . Молекула B неустойчива, так как представляет собой электрически некомпенси-

рованный диполь с высоким запасом энергии (570 кДж/моль) [12, 13]. Выделяющаяся при нейтрализации зарядов энергия вызывает разрушение азуленового ядра. Учитывая, что скорость образования окрашенных продуктов значительно меньше, чем у квазиравновесной стадии протонирования, заканчивающейся за 1 мин, можно принять, что расщеплению BB предшествует образование  $\pi^+$ -комплекса



который быстро распадается на исходные реагенты, приобретая весьма низкую квазистационарную концентрацию. Параллельно с такой диссоциацией  $\pi^+$ -комплекс испытывает атаку второго протона  $\text{H}^+$  и распадается на два катиона  $\text{BH}^+$ . Катионы  $\text{BH}^+$  затем депротонируются с образованием молекул B, превращения которых определяются кислотностью среды и скоростью их соединения в BB. Данному описанию соответствует схема реакций:



Эта схема приводит к кинетическим дифференциальным уравнениям, которые в квазиравновесном приближении заменяются алгебраическими:

$$\begin{aligned} d[\pi^+]/dt &= k_1[\text{BB}][\text{H}^+] - k_{-1}[\pi^+] - k_2[\pi^+][\text{H}^+] = 0, \quad (\text{I}) \\ d[\text{BH}^+]/dt &= 2k_2[\pi^+][\text{H}^+] - k_3[\text{BH}^+] = 0, \quad (\text{II}) \\ d[\text{B}]/dt &= k_3[\text{BH}^+] - 2k_4[\text{B}]^2 = 0, \quad (\text{III}) \\ d[\text{BB}]/dt &= -k_1[\text{BB}][\text{H}^+] + k_{-1}[\pi^+] + k_4[\text{B}]^2 = 0. \quad (\text{IV}) \end{aligned}$$

Из ур.(I) следует  $[\pi^+] = k_1[\text{BB}][\text{H}^+]/(k_{-1} + k_2[\text{H}^+])$ , и при учёте очень быстрого обратимого распада  $\pi^+$ -комплекса ( $k_{-1} > k_1 > k_2[\text{H}^+]$ ):

$$[\pi^+] = k_1[\text{BB}][\text{H}^+]/k_{-1} \quad (\text{V})$$

Объединив ур.(V) и ур.(II) и проведя тождественное преобразование, получают "индикаторное отношение"  $I = [\text{BH}^+]/[\text{BB}] = (2k_1k_2/k_{-1}k_3)(\text{H}^+)^2$ , которое соответствует квадратичной зависимости I от кислотности  $h_0$ :

$$I = c_{\text{BH}^+}/c_{\text{BB}} = K (h_0)^2, \quad \text{где } K = 2k_1k_2f_{\text{BH}^+}/k_{-1}k_3f_{\text{BB}}, \\ h_0 = f_{\text{BB}}a_{\text{H}^+}/f_{\text{BH}^+}, \quad H_0 = -\lg h_0.$$

Логарифмическая форма

$$\lg I = \lg K - 2 \lg H_0 \quad (7)$$

согласуется с ур.4. То, что коэффициент  $b$  (ур.4), установленный в [6], несколько меньше 2 можно связать с небольшим вкладом простой обратимой реакции протонирования (1), которая обязана появлению мономера B и которой пренебрегли в схеме реакций (I-IV). Следует подчеркнуть, что составная кинетическая константа K в ур.(7) не является константой равновесия  $K_{\text{BH}^+}$  простой реакции (ур.1, ур.3), что соответствует выводу [6].

Существенно, что ур.4 (и его теоретическое выражение ур.7) имеет силу для азуленов работы [6] при близких значениях характеристических коэффициентов  $b \approx 2$ . Это свидетельствует о едином для них механизме протонирования в кислоте  $\text{HClO}_4$  и, соответственно, о том, что они, как незамещённый азулен, в своём основном состоянии являются супрамолекулярными димерами.

### Механизм гетерогенного протонирования

Рассмотренный механизм обратимого гомогенного протонирования азулена позволяет объяснить закономерность изученного в [2] распределения азуленов в гетерогенных условиях: между слоями органических растворителей (бензин, толуол) и водными растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Отметим, что в опытах [2] стадия с нагреванием была исключена. При этом кислотные слои оставались бесцветными.

В этих опытах перенос димеров азулена ВВ из слоя органического растворителя в водно-кислотный слой осуществлялся через поверхность раздела фаз в условиях интенсивного перемешивания. Состояние равновесия достигалось всего за 1-2 минуты, и как оказалось, коэффициенты межфазного распределения  $K$  азулена и девяти его алкильных производных определяются величиной  $H_0$  в соответствии с ур.5. Этот результат позволяет считать, что условия перемешивания [2] обеспечивали высоко-развитую межфазную поверхность раздела и быстрый обмен ВВ между фазами:

$$d[\text{BB}_{\text{SH}}]/dt = -k_{s1}[\text{BB}_{\text{SH}}] + k_{-s1}[\text{BB}] = 0,$$

здесь константы скорости  $k_{s1}$  и  $k_{-s1}$  относятся соответственно к переходам димеров из органической фазы (SH) в кислотную и обратно. Отсюда для равновесных концентраций, которые устанавливаются во время интенсивного перемешивания фаз, получают  $[\text{BB}_{\text{SH}}] = k_{-s1}[\text{BB}]/k_{s1}$ . Подставляя сюда последовательно концентрацию ВВ из ур.(V) и концентрацию  $\pi^+$  из ур.(II), приходят к отношению разделённых по фазам равновесных концентраций:  $[\text{BB}_{\text{SH}}]/[\text{BH}^+] = \text{const}/[\text{H}^+]^2$ , где  $\text{const} = k_{-s1}k_{-1}k_3/2k_{s1}k_1k_2$ .

Это отношение, выраженное через кислотность  $h_0$  и функцию кислотности Гаммета:  $[\text{BB}_{\text{SH}}]/[\text{BH}^+] = \text{const} \cdot f_{\text{BB}}/f_{\text{BH}^+}(h_0)^2 = K^*(h_0)^{-2}$ ,

$$\lg([\text{BB}_{\text{SH}}]/[\text{BH}^+]) = \lg K^* + 2H_0, \quad (8)$$

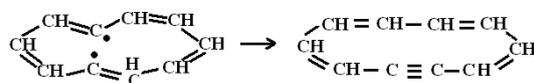
согласуется с ур.5. Здесь, как и в гомогенном равновесии (ур.4), коэффициент при  $H_0$ ,  $b = 2$  несколько отличается от среднего значения 1.8 работы [2] вследствие пренебрежения небольшим вкладом обратимого протонирования мономера В (ур.1).

Важно подчеркнуть, что в данном случае равновесие реализуется только во время интенсивного перемешивания органической и водно-кислотной фаз благодаря быстрому обмену димеров ВВ через механически созданную обширную межфазную поверхность. Этот обмен практически прекращается с прекращением перемешивания фаз вследствие резкого сокращения межфазной поверх-

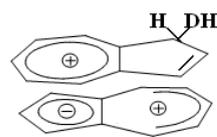
ности с исчезновением микрокапель механически генерируемых эмульсий. Образующиеся при этом две несмешивающиеся макрофазы консервируют достигнутый результат в состоянии типа "закалённого" равновесия в силу крайне низкой скорости простого диффузионного обмена димеров ВВ через резко уменьшившуюся межфазную поверхность. Естественно, что вслед за этим в водно-кислотной фазе устанавливается новое равновесное состояние вследствие изоляции определённой доли димеров ВВ в органическом слое. Именно эту долю димеров определяли в [2] по оптической плотности VIS-полосы.

### О механизме необратимой реакции

Система реакций (I–IV), характеризующих обратимую стадию протонирования, является более точной по сравнению с упрощённой схемой, рассмотренной в [14, 15], однако хорошо согласуется с приведённой там упрощённой схемой расходования азулена в сопряжённом медленном процессе полимеризации. Необратимый процесс полимеризации связан с образованием свободного мономера В, обладающего большим дипольным моментом и, соответственно, запасом энергии. Энергия, выделяющаяся в результате аннигиляции зарядов, вызывает разрыв связи C9–C10. Образующийся при этом бирадикал (В\*) претерпевает внутримолекулярное диспропорционирование – перенос атома водорода от углерода C8 к C10 (или от C4 к C9), в результате чего образуется циклический ненасыщенный углеводород со строением тетраен-ина (D):



Тетраен-ин (D) присоединяет протон по тройной связи и превращается в карбокатион  $\text{HD}^+$ . Карбокатион затем атакует димер ВВ по одному из пятичленных колец (в позиции 1), образуя катион  $\text{HD}-(\text{H})\text{V}^+$ :

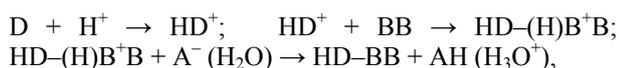


вступающий в дальнейшие превращения.

С учётом отмеченных актов  $\text{V} \rightarrow \text{V}^* \rightarrow \text{D}$  следует уточнить схему обратимых реакций, которая должна включать в себя, вообще говоря, не алгебраическое ур.(III), а дифференциальное уравнение:  $d[\text{V}]/dt = k_3[\text{BH}^+] - 2k_4[\text{V}]^2 - k_5[\text{V}]$ , где  $k_5[\text{V}] = w_1$  – скорость потери мономера. При достаточно высокой кислотности, обеспечивающей высокую скорость образования молекул В и высокую скорость их димеризации, допустимо пренебречь на квазиравновесной стадии протонирования скоростью необратимой потери В:  $w_1 = k_5[\text{V}] < 2k_4[\text{V}]^2$ . При этом, объединяя ур.II и ур.III, получают равенства  $k_2[\pi^+][\text{H}^+] - k_4[\text{V}]^2 = 0$  и  $[\text{V}] = (k_2[\pi^+][\text{H}^+]/k_4)^{0.5}$ , а с учётом ур.(V):

$$[\text{V}] = (k_1k_2[\text{BB}][\text{H}^+]^2/k_{-1}k_4)^{0.5}. \quad (9)$$

В работах [14, 15] приведена упрощённая схема расходования азулена:



где HD-BV — замещённый димер азулена, в котором заместитель имеет систему циклически сопряжённых C=C-связей.

Согласно схеме, скорость накопления первичных продуктов HD-BV равна  $w_0 = d[HD-BV]/dt = k_5[B] = w_1$  (в соответствии с условием стационарности концентраций промежуточных активных катионов). Подставляя сюда квазиравновесную концентрацию В (ур.9), получают

$$w_0 = d[HD-BV]/dt = k_5(k_1k_2[BV][H^+]^2/k_{-1}k_4)^{0.5}. \quad (10)$$

Это уравнение при условии постоянной кислотности среды предсказывает зависимость  $w_0$  от корня квадратного из начальной концентрации димеров азулена BV в согласии с данными, представленными на рис.4.

Следует отметить, что соединение HD-BV по мере своего накопления претерпевает реакции протонирования, присоединяет катионы  $HD^+$  (что приводит к увеличению массы молекул), и промежуточные, растущие в размерах, катионы взаимодействует с нуклеофильными агентами  $A^-$  и  $H_2O$ . В итоге возникает система коллоидных частиц, коагулирующих с образованием либо осадков, либо пленок на поверхности кислотных растворов [14].

## Выводы

Данные [2, 6] об особенностях обратимого протонирования азулена в водных растворах кислот получили адекватное объяснение благодаря учёту реального строения азулена, а именно того, что азу-

лен в своём обычном состоянии является не индивидуальной молекулой, а супрамолекулярным димером, как и незамещённый азулен [9-14].

## Литература

1. Heilbronner E. "Non-Benzenoid Aromatic Compounds". Ed. D. Ginsburg. New York; London: Interscience Publishers, 1959. Chapter 5. PP. 177-278.
2. Plattner Pl.A., Heilbronner E., Weber S.// Helv. Chim. Acta. 1949. V.32.№2. P.574-587.
3. Chopard-dit-Jean, Heilbronner E.// Helv. Chim. Acta. 1952. V.35. №7. P.2170-2193.
4. Danyluk S.S., Schneider W.G.//J. Am. Chem. Soc. 1960. V.82. №4 P.997-998.
5. Schulze Ja., Long F.A.//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V.86. №3. P.322-326.
6. Long F.A., Schulze Ja.//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V.86. №3. P.327-331.
7. Paul M.A., Long F.A.//Chem. Rev. 1957. V.57. №1. P.1-45.
8. Либрович Н.Б. Функция кислотности. //Химическая энциклопедия. Т.5. (Гл. ред. Зефиоров Н.С.). М.: Большая Российская энциклопедия. 1998. С.215. (www.edudic.ru/hie/1706/).
9. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Еришов Ю.А.//Журн. физ. химии. 2010. Т.84. №11. С.2161-2167.
10. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Еришов Ю.А.//Журн. физ. химии. 2012. Т.86. №1. С.93-100.
11. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. / Энциклопедия инженера-химика. 2012. № 3. С.4-13.
12. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.//Известия вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т.55. №5. С.3-17.
13. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Еришов Ю.А.//Журн. физ. химии. 2012. Т.86. №12. С.2007-2013.
14. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.//Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. Т.2. С.15-22.
15. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н. Новое в полимерах и полимерных композитах. 2012. №3. С.20-30.
16. Cox R.A.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. №4. P.1059-1063.

© Ю. А. Михеев – сопр. Института биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН; Л. Н. Гусева – сопр. Института биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН; О. В. Стоянов – д.т.н. зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov\_stoyanov@mail.ru; Г. Е. Заиков – сопр. Института биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН; S. Kubica - Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, Torun, Poland; E. Klodzinska - Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, Torun, Poland.