

Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Г. Е. Заиков,
О. В. Стоянов, Е. Klodzinska, J. Richert

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОБРАТИМОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗУЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Ключевые слова: азулен, супрамолекулярные димеры, кислотно-каталитическая полимеризация.

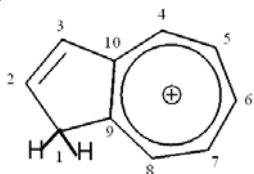
Методом оптической спектроскопии установлено, что ароматический углеводород азулен, находясь в водных растворах кислот, не только участвует в быстром обратимом процессе образования азулений-катионов, но и медленно необратимо полимеризуется в продукт типа дисперсного красителя чёрного цвета. Кинетические закономерности необратимой стадии подтверждают, что в водной среде основным состоянием азулена является не мономер $C_{10}H_8$, а супрамолекулярный димер $C_{20}H_{16}$.

Keywords: azulene, supramolecular dimers, acid catalyzed polymerization.

As shown in our paper by optic spectroscopy technique, aromatic azulene undergoes in acidic-water solutions not only the reversible proton attachment to be as azulene cation but also un-reversible acid catalyzed polymerization resulting in black color product. The kinetics of un-reversible reaction indicates the supramolecular dimer $C_{20}H_{16}$ as the ground state of azulene but not the molecule $C_{10}H_8$.

Введение

В литературе с молекулой азулена $C_{10}H_8$, изомерной молекуле нафталина и состоящей из конденсированных пяти- и семичленных углеродных колец, связывают все физические и химические свойства данного ароматического углеводорода (например, синий цвет кристаллов и растворов, а также наличие экспериментально наблюдаемого дипольного момента). Структура $C_{10}H_8$ положена в основу различных квантово-химических расчётов азулена [1-8]. Результатом таких расчётов стало предсказание относительно высокой основности азулена и его производных, обусловленной их пятичленными углеродными кольцами, которые согласно теории должны присоединять протоны с образованием монопротонированных азулений катионов типа $C_{10}H_9^+$ [2, 6, 9]. ЯМР-исследования растворов азулена подтвердили относительно высокую нуклеофильность атома углерода C1 (C3) в азуленах: в сильных кислотах именно к нему присоединяется протон. При этом положительный заряд в катионах распределяется по всем атомам углерода 7-членного кольца, стремясь принять конфигурацию винилтропилиевого иона [10, 11]



Сложилось представление [2, 9-11], что реакция образования азулений-катионов практически полностью обратима. Так, растворение азулена в концентрированных кислотах H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$ вызывает полное исчезновение полосы поглощения в видимом (VIS) участке спектра за счёт смещения равновесия $H^+ + C_{10}H_8 \longleftrightarrow C_{10}H_9^+$ вправо, а добавление водой таких свежеприготовленных растворов до содержания кислоты 20% и менее приводит к выделению азулена практически в неизменном виде (сине-чёрных кристаллических осадков).

Аналогичная картина имеет место и с производными азулена. Между тем, ниже будет показано, что в среде менее концентрированных кислот азулен не только обратимо протонируется, но и постепенно необратимо расходуется с образованием полимера чёрного цвета.

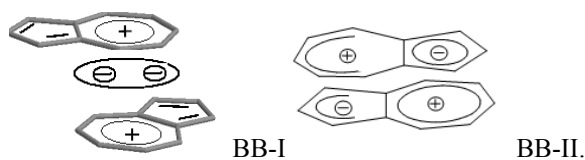
Недавно установлено [12-16], что не молекула $C_{10}H_8$ соответствует нормальному состоянию азулена, а супрамолекулярный димер $C_{20}H_{16}$. Его мономеры $C_{10}H_8$ поглощают только ультрафиолетовую (УФ) радиацию, а за поглощение видимого (VIS) света ответственны непосредственно димеры, как целостные агрегаты. Другими словами, VIS-хромогенами у азулена являются не мономеры, а супрамолекулярные димеры, подобно хромогенам трифенилметановых, ксантеновых и тиазиновых красителей [17]. В настоящем сообщении представлены экспериментальные данные, подтверждающие заключение [16] относительно димеризованного основного состояния азулена.

Экспериментальная часть

Использовали кристаллический азулен (Az, фирма Aldrich, $T_{пл.} = 99^\circ C$) и спектроскопически прозрачные в видимой области спектра коммерческие концентрированные кислоты марки «хч»: серную H_2SO_4 (98%), ортофосфорную H_3PO_4 (75%) и хлористоводородную HCl (35-37%). Спектральные трансформации растворов азулена в этих кислотах, а также в смесях H_2SO_4 с дистиллированной водой регистрировали на приборе Specord UV-VIS.

Свойства димеров азулена в жидких растворах

Согласно [12-16] индивидуальные молекулы азулена обладают повышенной потенциальной энергией и стабилизируются путём образования димеров, в которых между мономерами возникают связи с участием бензоидных секстетов [16]:



Димеры азулена обладают высокой устойчивостью и не распадаются на мономеры при температуре вплоть до 195°C. Вместе с тем, принадлежащие Az-димерам мономеры $C_{10}H_8$ (В) обладают высокой динамикой движений с изменением взаимной ориентации. Это выражается в наличии у $C_{20}H_{16}$ двух таутомеров (BB-I и BB-II), имеющих слабые полосы поглощения видимого света в одной и той же области частот (14 000 – 22 000 cm^{-1}) с тем отличием, что VIS-спектр у BB-I имеет явно выраженную вибронную структуру, отсутствующую у BB-II.

Термодинамические характеристики равновесия $BB-I \longleftrightarrow BB-II$ в неполярном растворителе полидиметилсилоксане: $\Delta H = 8.7$ кДж/моль, $\Delta S = 34.3$ Дж/моль·К, и $\Delta G^0 = (\Delta H - T\Delta S) = -1.52$ кДж/моль ($T=298$ К). Константы равновесия $K = [BB-2]/[BB-1]$ при 25°C и 95.5°C равны соответственно 1.86 и 3.63. В соответствии с термодинамическими характеристиками, концентрация таутомера BB-II, несмотря на его небольшую эндотермичность относительно BB-I ($\Delta H = 8.7$ кДж/моль), в 1.86 раз выше концентрации BB-I при 25°C за счёт энтропийного фактора ($\Delta S = 34.3$ Дж/моль·К). Равенство концентраций обоих изомеров определяется условием $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, что соответствует $T \approx 253$ К (–20°C). Обмен $BB-I \longleftrightarrow BB-II$ идёт при практическом отсутствии энергетического барьера и весьма низком значении $\Delta G^0 = -1.52$ кДж/моль. Это при средней энергии соударений молекул жидкости $RT = 2.47$ кДж/моль (25°C) позволяет сделать вывод о весьма высокой частоте взаимных переходов обоих Az-таутомеров.

В водных Az-растворах равновесие $B-I \longleftrightarrow BB-II$ смещено практически полностью вправо: к таутомеру с безвибронной VIS-полосой. Это объясняется механизмом гидрофобной гидратации [13-15]. Дело в том, что, находясь в воде, Az-димеры формируют вокруг себя, как и другие гидрофобные частицы, гидратные нанокapsулы. При этом между гидрофобными Az-димерами и стенками гидрокапсул появляются близкодействующие дисперсионные силы отталкивания, на капсулируемых таутомерах индуцируются поверхности, и они приобретают свойства коллоидных частиц [18]. Одновременно возникает термодинамическая движущая сила, направленная на уменьшение площади поверхности системы, вследствие чего Az-димер стабилизируется в форме таутомера BB-II.

Спектральная картина необратимого протонирования

Как уже отмечалось, в воде азулен находится в форме таутомера BB-II [13-15]. При этом его широкая безвибронная VIS-полоса имеет максимум оптической плотности D на частоте $\nu_{max} = 17\,450$ cm^{-1} ($\lambda_{max} = 573$ нм, коэффициент поглощения $\epsilon_{max} = 350$ л/моль·см (в расчёте на мономер) [19]). Его первая

UV-полоса с $\nu_{max} = 28\,450$ cm^{-1} , имеющая вид острого пика в полидиметилсилоксане и гептане, предстаёт в воде [13-15] как слабый перегиб на правом склоне UV-полосы с $\nu_{max} = 29\,500$ cm^{-1} ($\lambda_{max} = 339$ нм, имеет $\epsilon_{max} = 4\,400$ л/моль·см [19]). Введение в водный раствор сильных кислот вызывает протонирование азулена, увеличивает его растворимость и приводит к росту полосы UV-поглощения азулений-катиона в области частот 26 000 – 33 000 cm^{-1} ($\nu_{max} = 28\,550$ cm^{-1} , $\lambda_{max} = 350$ нм, $\epsilon_{max} = 14\,000$ л/моль·см [19]). Одновременно в условиях достаточно высоких концентраций кислот практически полностью исчезает VIS-полоса таутомера BB-II.

Наблюдая картину трансформации спектров азулена в кислотных средах, мы обнаружили, что кроме быстрой стадии обратимого протонирования, изученной в [9, 19] и завершающейся в течение всего одной минуты, существует медленная стадия необратимого протонирования, скорость которой зависит от содержания воды, а в случае с серной кислотой ещё и от пути приготовления растворов. В необратимой стадии азулен расходуется с образованием дисперсного полимерного продукта, цвет которого изменяется по ходу полимеризации и в конечном итоге становится чёрным.

Наибольшей устойчивостью обладают растворы азулена в концентрированной H_2SO_4 , в которой единственным продуктом является азулений-катион BH^+ , не обладающий поглощением света в VIS-области спектра ($\nu < 25\,000$ cm^{-1}). Специально оставленный на длительный срок Az-раствор с достаточно большой концентрацией 3.43×10^{-3} моль/л не обнаружил заметного VIS-поглощения через 3 месяца хранения. Между тем, при разбавлении исходных Az-растворов в 98%-ной H_2SO_4 путем смешения их с водой, наблюдается появление VIS-полос окрашенных продуктов с той или иной интенсивностью уже при смешении (рис.1, кривые 2, 5). После смешения процесс протекает медленно, а быстрое

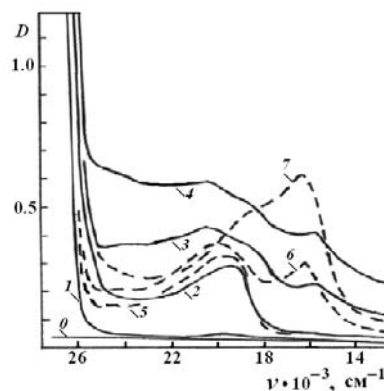


Рис. 1 - Спектры растворов серной кислоты, %: 98 (0, 1), 77 (2-4), 59 (5-7), исходно содержащих азулен в концентрации $n \times 10^{-3}$ моль/л, n : 0 (0), 4 (1-4), 2.4 (5-7), зафиксированные после смешения через время 2 мин (2, 5), 7 дней (3,6) и 14 дней (4, 7)

начальное окрашивание связано, вероятно, с сильным повышением температуры на этапе смешения и ускоренным образованием продуктов реакции, устойчивых к кислотной среде. Последующая медлен-

ная стадия накопления окрашенных соединений протекает при комнатной температуре. Стадия с нагреванием была исключена в опытах [9], в которых изучали перераспределение азулена в гетерогенных условиях: из слоя неполярного растворителя (бензин, толуол) в слой разбавленных серной и ортофосфорной кислот. При этом кислотные слои оставались бесцветными.

На рис.1 видно, что форма спектров накапливающихся продуктов зависит от концентрации кислоты: раствор в 77%-ной H_2SO_4 (кривые 2-4) постепенно становится тёмно-жёлтым, а в 59%-ной H_2SO_4 (кривые 5-7) – тёмно-фиолетовым.

Сходным образом ведёт себя азулен в хлористоводородной (HCl) и ортофосфорной (H_3PO_4) кислоте. Например, в спектре свежеприготовленного Az-раствора ($1.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в конц. HCl (рис.2, кривая 1) VIS-поглощение отсутствует, тогда как оптическая плотность UV-полосы при $28\,500\text{ см}^{-1}$ (352 нм) превышает $D = 1.4$. Иначе говоря, в данной ситуации азулений катион регистрируется как единственный продукт протонирования.

Азулений-катион (с его UV-полосой при $28\,500\text{ см}^{-1}$ (352 нм)) является единственным продуктом сразу после растворения азулена и в конц. H_3PO_4 . Об этом свидетельствует отсутствие VIS-поглощения на рис.3, кривая 1. Однако Az-растворы в данных кислотах не обладают такой стабильностью, как в 98%-ной H_2SO_4 из-за относительно высокого содержания в них воды. По этой причине в них медленно протекают реакции образования окрашенных соединений. Например, в концентрированной HCl , содержащей азулен ($1.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л), наблюдается медленный рост VIS-полосы при $\nu_{\max} \approx 16\,000\text{ см}^{-1}$ (рис.2 кривые 2, 3).

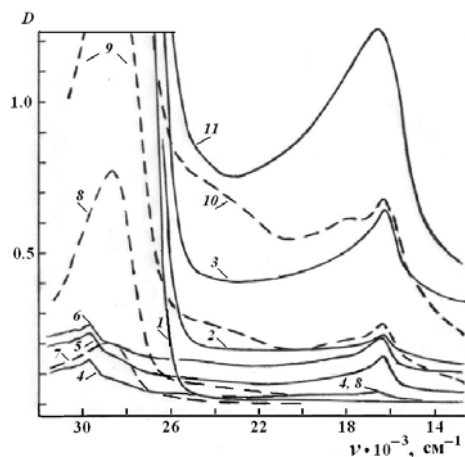


Рис. 2 - Спектры растворов азулена в концентрированной HCl (1-3, 11), разбавленной в 4 раза HCl (4-6) и разбавленной в 2 раза ортофосфорной кислоте (7-10). Время регистрации после внесения азулена в жидкость, ч: 0.1 (1), 3 (2, 4), 21 (3, 5), 47 (6), 0.5 (7), 4.5 (8), 24 (9), 50 (10). Спектры 4-10 соответствуют гетерогенному процессу постепенного и неполного растворения навесок ($\approx 1\text{ мг}$). Дополнительные пояснения даны в тексте

Такая же полоса наблюдается в разбавленной серной кислоте (рис.1, кривые 6, 7), разбавленной в 4 раза HCl (рис.2, кривые 4-6) и разбавленной

в два раза (по объёму) фосфорной кислоте (рис.2, кривые 7-10). В результате накопления продуктов с VIS-поглощением растворы приобретают чёрно-фиолетовый цвет и в них образуются черные осадки. В отдельном опыте с концентрированной кислотой HCl и большим содержанием азулена ($7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) раствор через 72 часа стал непрозрачно-чёрным. Разбавив его в 7 раз концентрированной HCl , получили раствор со спектром 11 (рис. 2) и взвесью, выпадающей в виде черного осадка, не растворимого ни в кислоте, ни в гептане, ни в этаноле.

Следует отметить, что в опытах, проведённых с разбавленными кислотами HCl (четырёхкратное разбавление) и H_3PO_4 (двукратное разбавление), азулен растворялся весьма слабо (основная его доля остаётся в ходе опыта в виде осадка). В разбавленной ортофосфорной кислоте спектральная картина выглядит как медленный процесс роста UV-полосы азулений-катиона (BH^+) при $28\,500\text{ см}^{-1}$ (352 нм) (рис.2, кривые 7-10), но UV-полоса непротонированного азулена (BB) $29\,500\text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{\max} = 339\text{ нм}$) не наблюдается на всём протяжении опыта. Через 2-3 ч после внесения навески начинается рост VIS-поглощения окрашенных продуктов, причём через 24 ч раствор мутнеет вследствие агрегации нерастворимых окрашенных частиц продукта.

Спектральные изменения в системе "разбавленная кислота HCl + порошок азулена" выглядят иначе. Здесь отсутствует в явном виде рост UV-полосы азулений-катиона (BH^+) $28\,500\text{ см}^{-1}$ (352 нм). Рост оптической плотности в диапазоне частот $32\,000 - 13\,500\text{ см}^{-1}$ (рис.2, кривые 4-6) связан с накоплением только продуктов, обладающих бесструктурным поглощением и пиком VIS-поглощения при $16\,000\text{ см}^{-1}$. Наблюдаемая при этом слабая UV-полоса непротонированного азулена (BB) $29\,500\text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{\max} = 339\text{ нм}$) не изменяет свою интенсивность. Отсюда следует, что образование золя в четырёхкратно разбавленной кислоте HCl протекает при крайне низкой стационарной концентрации растворённого $BB-II$ и отсутствии обратимого равновесия с BH^+ . В то же время в H_3PO_4 (рис.2, кривые 7-10) и конц. кислоте HCl (рис.2, кривые 1-3) эта же реакция протекает при наличии обратимого равновесия.

Интересно, что оптическая плотность окрашенного продукта с VIS-полосой при $16\,000\text{ см}^{-1}$ достигает примерно одинаковой величины как в отсутствие равновесия (при крайне низкой стационарной концентрации BB и практическом отсутствии катионов BH^+ , рис.2, кривая 6), так и при высокой концентрации BH^+ (рис.2, кривая 9). Указанный результат достигается примерно за одно и то же время, (47 и 50 ч.), что свидетельствует о близких скоростях синтеза дисперсных частиц в кислой среде и в среде с низкой кислотностью и низким содержанием $BB-II$.

Сопоставляя кривые 2 и 6 (рис.2), можно видеть практическое совпадение оптических плотностей D при $16\,000\text{ см}^{-1}$ у накопившихся одинаково окрашенных продуктов. При этом кривая 2 получена при значительном превосходстве формы BH^+ над BB (концентрированная HCl), а кривая 6, наоборот,

– с явным превосходством формы ВВ (четырёхкратно разбавленная HCl). То есть, в данных системах образуются одинаковые VIS-поглощающие дисперсные продукты при кардинально разных кислотностях и концентрациях BH^+ , что свидетельствует о различии кинетических стадий, определяющих скорости полимеризации азулена в обоих случаях.

Следует отметить, что при различных кислотностях H_2SO_4 и H_3PO_4 у растворов азулена различается также и вид VIS-спектров накапливающихся продуктов. Например, на рис.1 видно, что интенсивность поглощения в коротковолновой части VIS-области больше у спектра 4 по сравнению со спектром 7. На рис.2, кривые 7-10 (реакция в двукратно разбавленной H_3PO_4) соответствуют среде со средней протонирующей способностью, в ней образуются продукты с двумя VIS-полосами: одна в области частот $25\,000 - 20\,000\text{ см}^{-1}$, другая – в области $20\,000 - 14\,000\text{ см}^{-1}$. В неразбавленной кислоте H_3PO_4 преобладает продукт с полосой в области $25\,000 - 20\,000\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{max}} = 23\,250\text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 430\text{ нм}$) (рис.3, кривые 1-8).

Наблюдаемые спектральные трансформации можно связать с влиянием среды (в частности, содержания воды) на скорость полимеризации и свойства частиц, образующихся путём полимеризации (их строение, размеры и характер их агрегации). Приведённые на рис.3 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, образуя черные плёнки в силу высокой плотности жидкости (1.6 г/мл).

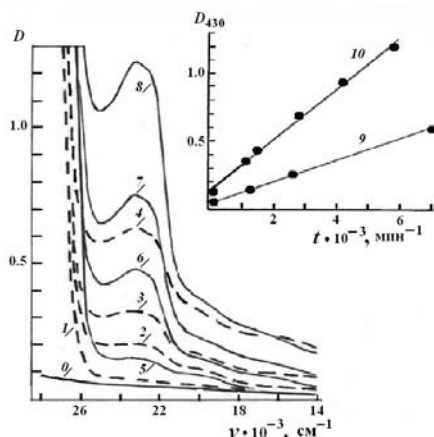


Рис. 3 - Изменение спектров (1-8) и оптической плотности продукта полимеризации азулена D_{430} (9, 10) в концентрированной ортофосфорной кислоте. Концентрации азулена: $1.0 \cdot 10^{-3}$ (1-4) и $5 \cdot 10^{-3}$ (5-8) моль/л. Время реакции t , мин: 12(1), 85 (2), 2 700 (3), 7 000 (4), 100 (5), 1 525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

Кинетические прямые 9, 10 (рис.3) свидетельствуют, что концентрация исходного реагента во время реакции остаётся практически постоянной. Рассчитанные по углам наклона этих прямых скоро-

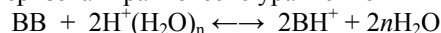
сти роста оптической плотности $w_1 = 8.8 \cdot 10^{-5}\text{ мин}^{-1}$ (концентрация азулена $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и $w_2 = 21.2 \cdot 10^{-5}\text{ мин}^{-1}$ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) дают отношение $w_2/w_1 = 2.4$, приближённо соответствующее корню квадратному из отношения исходных концентраций – 2.2. Это не согласуется с традиционно постулируемой простой обратимой реакцией протонирования мономера $\text{B} + \text{H}^+ \longleftrightarrow \text{BH}^+$ и свидетельствует о том, что в водно-кислотной среде азулен становится инициатором своей полимеризации.

Механизм катионной полимеризации

Считается [20, 21], 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 сернокислых растворах, начиная с концентрации 80% и выше, в качестве наиболее активного донора протонов выступает недиссоциированная серная кислота [11, 21]. В ней катионы BH^+ существуют устойчиво весьма продолжительное время, и можно принять, что равновесие полностью смещается в их сторону по стехиометрическому уравнению



Разбавление кислоты водой изменяет природу частиц, атакующей димеры ВВ. Так, в растворах H_2SO_4 с концентрацией ниже 67% и HClO_4 с концентрацией ниже 75% донорами протонов становятся гидраты $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ [21]. Казалось бы, в этом случае следует воспользоваться аналогией с ур.(1) и охарактеризовать равновесие уравнением

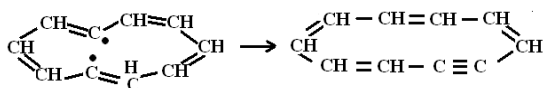


(в последующем будем использовать символ H^+ , подразумевая, что в реальных процессах участвуют гидратированные протоны). Это уравнение, однако, не согласуется с экспериментально установленной в [19] термодинамикой равновесия между непротонированным и протонированным азуленом в растворе сильной кислоты HClO_4 . Не согласуется оно и с наличием реакции полимеризации, которая наблюдается водно-кислотных растворах и, как теперь можно предполагать, связана с кислотно-катализированным расщеплением димеров ВВ.

Простейший индуцированный протоном акт расщепления ВВ на катион и свободный мономер имеет вид: $\text{BB} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{B}$. Мономер В неустойчив, так как представляет собой электрически некомпенсированный диполь с высоким запасом энергии (570 кДж/моль) [15, 16]. Выделяющаяся при нейтрализации зарядов энергия может повлечь за собой разрушение азуленового ядра, приводя к иницированию полимеризации.

Выше указывалось, что расходование азулена в необратимом процессе полимеризации сопровождается спектральными трансформациями, которые свидетельствуют о сложности процесса. Между тем, его основные особенности можно объяснить в рамках упрощённой кинетической схемы, в которой носителями цепей являются протонированные интермедиаты. При этом зарождение активных частиц связано с освобождением молекулы В. В ней в результате нейтрализации зарядов разрывается связь C9–C10 и образуется бирадикал (B^*), претерпевающий внутримолекулярное диспропорциониро-

вание – перенос атома водорода от углерода C8 к C10 (или от C4 к C9), в результате чего появляется циклический ненасыщенный углеводород со строением тетраен-ина (D):

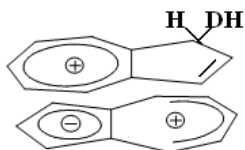


Схему реакций с участием мономера В можно представить в следующем упрощённом виде: $BB + H^+ \rightarrow BH^+ + B$ (k_1), $B + H^+ \rightarrow BH^+$ (k_2), $BH^+ \rightarrow B + H^+$ (k_3), $2B \rightarrow BB$ (k_4), $B \rightarrow B^*$ (k_5), где k_i – константы скорости.

Следует иметь в виду, что в концентрированных кислотах H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl концентрация раствора ВВ достаточно высока, а скорость образования активной частицы B^* значительно меньше скорости реакций мономера В в актах, относящихся к быстрой обратимой стадии: $k_5 < k_2[H^+]$, $k_5 < k_4[B]$. Из данной схемы получается выражение квазистационарной концентрации мономеров: $[B]^2 = (2k_1/k_4)[H^+][BB]$, и при постоянной $[H^+]$:

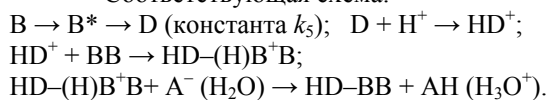
$$B = (2k_1[H^+]/k_4)^{0.5} [BB]^{0.5} = const [BB]^{0.5}. \quad (2)$$

Образующийся из В тетраен-ин (D) присоединяет протон по тройной связи и превращается в карбкатион HD^+ . Затем карбкатион атакует димер ВВ по одному из пятичленных колец (в позиции 1), создавая катион $HD-(H)B^+V$:



Он может распадаться двумя путями. Один путь связан с освобождением второго мономера В (который может продолжать цепь распада ВВ, это соответствует сложной последовательности превращений). Другой путь связан с отщеплением протона нуклеофильными частицами, в качестве которых выступают анионы кислот (при высоких кислотностях) и молекулы воды (при низких кислотностях), либо и те и другие (в промежуточной области кислотностей). Для упрощения предположим, что превалирует депротонирование катионов $HD-(H)B^+V$ на нуклеофилах A^- или H_2O (равносильно линейному обрыву на стадии коротких реакционных цепочек).

Соответствующая схема:



Здесь продукт $HD-BB$ представляет собой димер азулена, содержащий заместитель с системой циклически сопряжённых $C=C$ -связей.

Согласно этой схеме, скорость накопления первичных продуктов протонирования $HD-BB$ (при достаточно высоких концентрациях ВВ и H^+) равна $w_0 = d[HD-BB]/dt = k_5[B] = w_i$ (в соответствии с условием стационарности концентраций промежуточных активных катионов). Подставляя сюда квазиравновесную концентрацию мономера В (ур.2), на-

$$w_0 = d[HD-BB]/dt = k_5(2k_1[H^+]/k_4)^{0.5} [BB]^{0.5} = const [BB]^{0.5}.$$

Согласно этому уравнению начальная скорость w_0 пропорциональна корню квадратному из начальной концентрации азулена.

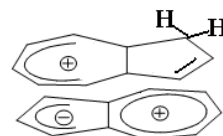
Учитывая строение и химические свойства молекул $HD-BB$, следует ожидать, что они по мере накопления тоже будут претерпевать ряд превращений, например, протонирование (с отщеплением В), присоединение катиона HD^+ , приводящую к увеличению массы молекул и т.д., а также агглютинацию с другими гидрофобными молекулами. В конечном итоге возникнет система коллоидных частиц, коагулирующих с образованием либо осадков, либо пленок на поверхности кислотных растворов.

При всей сложности наблюдаемой картины, на её начальной стадии процессы коагуляции ещё недостаточно активны (например, в концентрированной ортофосфорной кислоте (рис.3, прямые 9, 10)). Поэтому зависимость начальной скорости w_0 накопления окрашенных продуктов близка к предсказанию ур.2, а именно, корню квадратному из исходной концентрации азулена. Всё же, в данной системе наблюдается некоторое превышение w_0 над чисто корневой зависимостью, что указывает на ещё один путь инициирования, вклад которого невелик в концентрированной кислоте.

Другой путь инициирования преобладает при низкой кислотности среды, например, с порошком азулена в четырёхкратно разбавленной кислоте HCl (рис.2, кривые 4-6). В данной реакционной среде UV-полосы катионов BH^+ практически отсутствуют вследствие их низкой скорости образования в реакциях с константами k_1 и k_2 и высокой скорости депротонирования в реакции с константой k_3 . При этом скорость регенерации ВВ (константа k_4) становится крайне низкой, и в результате обратимая стадия протонирования азулена практически исчезает.

Однако и при этом наблюдается образование окрашенных полимеров азулена, которое можно связать с образованием, хотя и с меньшей скоростью, молекул В, индуцирующих полимеризацию (полимеризация обнаруживается по образованию золь с полосой поглощения при $16\,000\text{ см}^{-1}$ (рис.2, спектры 4-6)).

В целях более полного представления о механизме спектральных трансформаций в ходе полимеризации необходимо учесть то, что распаду ВВ (с константой k_1) предшествует образование σ^+ -комплекса ВВ, имеющего строение



В таком σ^+ -комплексе атакуемый атом С переходит из sp^2 в sp^3 -гибридное состояние (как в случае BH^+ и $HD-(H)B^+V$). В нём атомы Н в CH_2 -группе расположены по обе стороны плоскости мономера, что способствует образованию азулений-катиона и освобождению молекулы В.

Азулений-катион затем депротонируется по реакции, которая в схеме обозначена через констан-

ту скорости k_3 . Между тем, в действительности депротонирование осуществляется в результате взаимодействия BH^+ с анионами кислот и молекулами воды так же, как и в случае HD^+ , $\text{HD}-(\text{H})\text{B}^+\text{V}$. Причём уже при относительно небольшом содержании воды превалирует реакция $\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$ вследствие превосходства нуклеофильности её молекул над нуклеофильностью анионов кислот (в 100 раз выше, чем у HSO_4^-) [21].

При высоких концентрациях протонов $[\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n]$ скорость необратимых превращений снижается вследствие того, что молекулы В более интенсивно уводятся в обратимый цикл за счёт реакции $\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$ (с k_2).

Наблюдаемое изменение формы VIS-спектров при разбавлении кислот водой можно связать с изменением состава действующих нуклеофилов. Например, в растворах с 77%-ной H_2SO_4 (и 75%-ной H_3PO_4) на начальных стадиях необратимых реакций накапливаются продукты, поглощающие свет в зелёно-фиолетовой области спектра (рис.1, кривые 2-4; рис.3). В этих системах в числе активных нуклеофилов преобладают анионы кислот. При пониженных кислотностях (59%-ная H_2SO_4 , рис.2, кривые 6, 7 и двукратно разбавленная H_3PO_4 , рис.2, кривые 7-10) в число активных нуклеофилов входят молекулы воды, и это сочетается с увеличением доли полимерных продуктов, поглощающих свет в красной области спектра. По той же причине и в растворах HCl с азуленом всегда присутствуют продукты, которые поглощают свет в красной области спектра при $16\,000\text{ см}^{-1}$.

Закключение

Вместо принятого в литературе представления о мономере азулена как основном состоянии этого ароматического углеводорода настоящая работа базируется на недавно установленном факте, что азулен в своём обычном состоянии является супрамолекулярным димером. В работе установлено, что одновременно с обратимой реакцией протонирования (её механизм рассмотрен в [22]) азулен расходуется в необратимых реакциях, превращаясь в смесь дисперсных полимерных красителей, нерастворимых в кислотах, спирте и гептане. В качестве индуктора полимеризации выступает мономер C_{10}H_8 — неустойчивая частица с повышенным запасом энергии.

Изложенный материал противоречит представлению о том, что кинетической единицей азулена является ароматический мономер C_{10}H_8 . Это представление возникло в ранних работах [1, 23-24] на основании результатов химического элементного анализа и криоскопии. Теперь, согласно новым данным, в растворах, парах и кристаллах кинетическая единица азулена предстаёт в виде физического димера $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$. Для объяснения этого "противоречия" отметим следующее. Элементный состав молекул устанавливается методом сжигания, который приводит к брутто-формуле, выражающей соотношение атомов С и Н в молекуле. Искомая молекулярная формула кратна брутто-формуле, и для выяснения структуры сложных молекул необходимы дополни-

тельные методы. В ранних работах в качестве дополнительного метода использовали криоскопию, а именно, определение молекулярной массы (ММ) по депрессии температуры начала кристаллизации подходящего жидкого растворителя. В работе [25] криоскопию осуществили с применением камфоры ($T_{\text{пл}} = 178-179^\circ\text{C}$, криоскопическая постоянная $40^\circ\text{C}\cdot\text{моль}^{-1}$). Криоскопия дала значение $\text{ММ} = 123$, близкую к расчётной массе 128.1 (для формулы C_{10}H_8), и это составило основу для дальнейших работ с азуленом.

Между тем, сам по себе элементный анализ допускает также и удвоенную структуру $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$. При этом согласно приведённым выше данным, мономерные фрагменты Az-димеров обладают высокой колебательно-вращательной динамикой, которая обеспечивает в жидких растворах термодинамическое равновесие между димерами ВВ-I и ВВ-II. Наличие высокой частоты обратимых переходов $\text{ВВ-I} \leftrightarrow \text{ВВ-II}$ в растворах одновременно означает, что непосредственно контактирующие с жидкостью мономерные фрагменты C_{10}H_8 Az-димеров выступают как самостоятельные кинетические единицы, определяющие понижение температуры начала кристаллизации растворителя. В данном случае кристаллизация растворителя тормозится вследствие того, что, фигурально выражаясь, пульсирующие в своих формах и размерах димеры $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ выступают в роли наномолотков, разбивающих флуктуационно возникающие зародыши кристаллизации. В такой ситуации методика криоскопии недостаточна, и необходимы другие дополнительные методы определения структуры материнской кинетической единицы. Результаты исследований, рассмотренные в [12-16, 22] и в настоящей статье, свидетельствуют о том, что такой структурой в случае азулена является димер $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$.

Литература

1. Plattner Pl. A., Pfau A. St., *Helvetica Chimica Acta*. **20**, 224-232, (1937).
2. Heilbronner E. In "Non-Benzenoid Aromatic Compounds". Ed. D. Ginsburg. Chapter 5, Interscience Publishers, New York-London, 176-278, (1959).
3. Mann D. E., Platt J. R., Kleven H.B., *J. Chem. Phys.*, **17**, 5, 481-484, (1949).
4. Pullman B., Mayot M., Berthier G., *Ibid.*, **18**, 3, 257-260, (1950).
5. Pariser R., *Ibid.*, **25**, 6, 1112-1116, (1956).
6. Стрейтвизер Э., *Теория молекулярных орбит для химиков органиков*. Мир, Москва, 1965, С. 37.
7. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. *Квантовая органическая химия*. Мир, Москва, 1967, 379 с.
8. Piacenza M., Grimme S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **127**, 42, 14841-14848, (2005).
9. Plattner Pl. A., Heilbronner E., Weber S., *Helv. Chim. Acta*. **32**, 2, 574-587, (1949).
10. Danyluk S. S., Schneider W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4, 997-998, (1960).
11. Schulze Ja., Long F. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3, 322-326, (1964).
12. Михеев Ю. А., Гусева Л.Н., Ершов Ю. А., *Журн. физ. химии*. **84**, 11, 2161-2167, (2010).
13. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Заиков Г. Е., *Энциклопедия инженера-химика*, 3, 4-13, (2012).

14. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Ершов Ю. А., *Журн. физ. химии*, **86**, 1, 93-100, (2012).
15. Михеев Ю. А., Гусева Л.Н., Заиков Г. Е., *Известия вузов. Химия и химическая технология*, **55**, 5, 3-7, (2012).
16. Михеев Ю. А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А., *Журн. физ. химии*, **86**, 12, 2007-2013, (2012).
17. Михеев Ю. А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А., *Журнал физической химии*, **84**, 10, 1949-1963, (2010).
18. Михеев Ю. А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А., *Журн. физ. химии*, **81**, 12, 2119-2136, (2007).
19. Long F.A., Schulze Ja., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3, 327-331, (1964).
20. Либрович Н. Б. www.ximik.ru- функции кислотности.
21. Cox R. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 4, 1059-1063, (1974).
22. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Стоянов О.В., Заиков Г.Е., Kubica S., Klodzinska. E., *Вестник Казанского технологического Университета*, **16**, 7, 149-154. (2013).
23. Sherndal A. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **37**, 1, 167-171, (1915).
24. Sherndal A. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **37**, 6, 1537-1544, (1915).
25. Plattner Pl., Pfau A.St./*Helvetica Chimica Acta*. 1937. V.20. P.224.

© **Ю. А. Михеев** – д-р хим. наук, зав. лаб. Института биохимической физики РАН; **Л. Н. Гусева** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Института биохимической физики РАН; **Г. Е. Заиков** – д-р хим наук, проф., проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **E. Klodzinska** - PhD, research worker, Institute for Technology of Polymer Materials and Dyes, Torun, Poland; **J. Richert** - PhD, director Institute for Technology of Polymer Materials and Dyes, Torun, Poland.