

На правах рукописи

СУВОРКИНА ЕКАТЕРИНА СЕРГЕЕВНА

**ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ
ДИОКСИДОМ ХЛОРА**

Специальность 02.00.03 – "Органическая химия"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

УФА - 2002

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете и в институте органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Имашев Урал Булатович;
доктор химических наук
Кабальнова Наталья Нурулловна.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Злотский Семен Соломонович;
кандидат химических наук
Акбалина Зульфия Файзулловна.

Ведущая организация Башкирский государственный университет.

Защита состоится 27 декабря 2002 года в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан 27 ноября 2002 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сыркин Алик Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из распространенных способов получения органических соединений различного строения является их окислительная трансформация под действием неорганических и органических окислителей. Это объясняет постоянный, неослабевающий интерес исследователей, работающих в области органической химии, к изучению механизмов окислительных превращений, поиску новых, высокоэффективных окислителей. С этой точки зрения значительный интерес представляет диоксид хлора, широко применяемый в промышленности в качестве отбеливателя, а также в водочистке. Область применения определила направление исследований реакций ClO_2 . Это, прежде всего, реакции с основными загрязнителями питьевой воды – фенолами, углеводородами и т.д. – в водных растворах при $\text{pH}=3 - 9$ и крайне низких концентрациях окисляемых веществ ($10^{-6} - 10^{-4}$ моль·л⁻¹). Сведения о реакциях ClO_2 в органических растворителях практически отсутствуют, что ограничивает его применения как потенциального реагента. Поэтому исследование реакций окисления органических соединений диоксидом хлора в органических растворителях является интересной и актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Института органической химии УНЦ РАН по теме "Окисление органических молекул соединениями, содержащими активный кислород. Продукты, кинетика и механизм." (№ 01.9.70008865). Научные исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-33195).

Цель работы:

- изучение продуктов, кинетических закономерностей реакции окисления спиртов и фенолов диоксидом хлора;
- исследование влияния строения органического соединения и природы растворителя на кинетику реакции;
- установление механизма реакции окисления;

— сравнение реакционной способности диоксида хлора, диметилдиоксирана и хлорита 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила по отношению к спиртам.

Научная новизна работы. Впервые изучены продукты, кинетические закономерности реакций окисления спиртов и фенолов диоксидом хлора в органических растворителях. Впервые установлено влияние растворителя и строения фенолов на кинетику реакции окисления. Предложен механизм реакции.

Практическая ценность. Предложен новый метод получения карбонильных соединений и замещенных 1,4-бензохинонов окислением спиртов и фенолов диоксидом хлора в органических растворителях. Полученные данные о влиянии строения субстрата и среды на скорость реакции позволяют регулировать процесс окисления. Результаты исследования реакционной способности диоксида хлора, хлорита 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила и диметилдиоксирана по отношению к спиртам расширяют возможности применения данных окислителей в органическом синтезе.

Полученные экспериментальные данные по окислению спиртов и фенолов представляют интерес в качестве справочного материала.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на XIV симпозиуме "Современная химическая физика" (Туапсе, 2002); пятой молодежной научной школе - конференции по органической химии (Екатеринбург, 2002); конференции молодых ученых, аспирантов и студентов (Уфа, 2002); Международной конференции VI Voevodsky Conference, "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (Novosibirsk, 2002).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 2 статьи и тезисы 5 докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 135 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, содержит 22 таблицы и 45 рисунков. Список литературы включает 144 ссылки на публикации отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, а также ее новизна и практическая ценность.

В первой главе (обзор литературы) рассмотрены общие свойства и строение молекулы диоксида хлора. Представлены имеющиеся сведения о реакциях диоксида хлора с органическими соединениями.

Во второй главе обсуждены продукты, кинетические закономерности окисления спиртов и фенолов. Изучено влияние заместителя и природы растворителя на кинетику реакции окисления. Предложен механизм реакции. Проведен сравнительный анализ окислительной способности диметилдиоксирана, хлорита 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, диоксида хлора по отношению к спиртам.

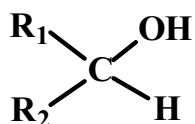
В третьей главе описаны методы очистки, синтеза и анализа исходных реагентов, идентификации продуктов реакции, представлены методики проведения экспериментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

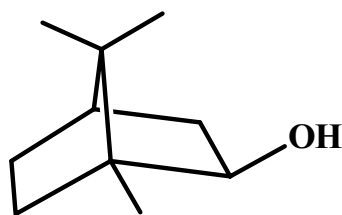
1. Окисление спиртов диоксидом хлора

Окисление спиртов диоксидом хлора (**1**) изучено на примере пропан-2-ола (**2**), 2-метилпропан-1-ола (**3**), бутан-1-ола (**4**), бутан-2-ола (**5**), 3-метилпентан-1-ола (**6**), гептан-4-ола (**7**), декан-2-ола (**8**), циклогексанола (**9**), борнеола (**10**).

Полное расходование спирта наблюдали при соотношении спирта и диоксида хлора 1:2 моль/моль. Продукты окисления спиртов различного строения ClO_2 представлены в табл. 1.



(2)-(9)



(10)

	R_1	R_2		R_1	R_2
(2)	CH ₃ -	CH ₃ -	(6)	H-	C ₂ H ₅ -CH(CH ₃)-CH ₂ -
(3)	H-	i-C ₃ H ₇ -	(7)	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -
(4)	H	n-C ₃ H ₇ -	(8)	n-C ₈ H ₁₇ -	CH ₃ -
(5)	CH ₃ -CH ₂ -	CH ₃ -	(9)	n-C ₆ H ₁₀ -	

Таблица 1

Продукты окисления спиртов диоксидом хлора (тетрахлорметан, T = 25°C)

Спирт	Продукт	Выход, % ¹
2	Пропанон	96
3	2-Метилпропаналь	77
	2-Метил-2-хлорпропан-1-ол	10
	2-Метил-2-хлорпропаналь	5
4	Бутаналь	95
5	Бутан-2-он	94
6	3-Метилпентаналь	55
	3-Метил-3-хлорпентан-1-ол	20
	3-Метил-3-хлорпентаналь	7
7	Гептан-4-он	95
8	Декан-4-он	90
9	Циклогексанон	95
10	Камфора	97

¹Выход на израсходованный окислитель

Кинетику реакции окисления спиртов **2-10** диоксидом хлора изучали спектрофотометрически по расходу диоксида хлора в гептане при $\lambda_{\max} = 356$ нм при условии $[I]_0 \ll [ROH]_0$, где $[I]_0$ и $[ROH]_0$ - начальные концентрации диоксида хлора и спирта соответственно. Для всех указанных соединений кинетические кривые с высоким коэффициентом корреляции (0.990 ÷ 0.999) описываются уравнением первого порядка (рис. 1).

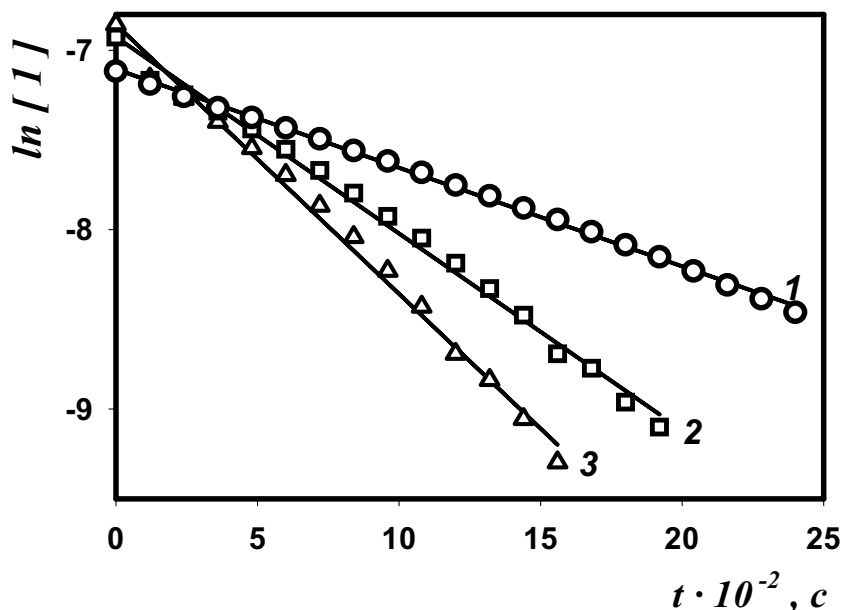


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования диоксида хлора в реакции со спиртом **9** (гептан, $T=60^{\circ}\text{C}$, $[I]_0 = 8 \cdot 10^{-4}$ М, 1– $[9]_0 = 0.19$ М, 2– $[9]_0 = 0.39$ М, 3– $[9]_0 = 0.52$ М)

Зависимость рассчитанных эффективных констант скорости первого порядка ($k_{\text{эфф}}$) от $[ROH]_0$ имеет линейный характер (рис. 2), что свидетельствует об отсутствии влияния ассоциации спирта на его реакционную способность в изученном интервале концентраций и о первом порядке по спирту.

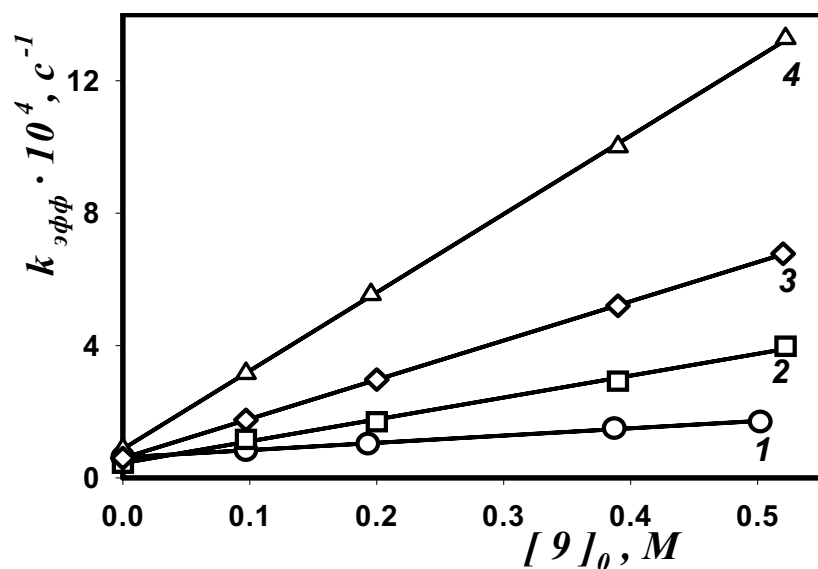


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости реакции окисления спирта **9** диоксидом хлора от концентрации спирта при различных температурах (гептан, 1-29, 2-42, 3-50, 4-60°C)

Отсечение на оси ординат является константой термического распада диоксида хлора, и кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$-\frac{d[I]}{dt} = (k_d + k \cdot [ROH]) \cdot [I], \text{ где } k_d + k \cdot [ROH] = k_{\text{эфф}}; k_d - \text{константа термического распада диоксида хлора.}$$

Для всех спиртов изучена зависимость константы скорости реакции от температуры и определены активационные параметры (табл. 2).

Таблица 2
Активационные параметры реакции окисления спиртов 2 – 10 диоксидом хлора ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, гептан, ошибка эксперимента не превышает 10 %)

Спирт	$k \cdot 10^5, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	$\lg A$	$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$			$\Delta S^{\ddagger}, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
			E_a	ΔH^{\ddagger}	ΔG^{\ddagger}	
2	5.9	5.0	53.4	50.9	98.6	-157.2
3	5.2	6.2	60.7	58.2	99.0	-134.7
4	6.4	3.0	43.5	41.0	98.5	-189.8
5	13.7	2.2	35.0	32.5	96.5	-211.2
6	6.3	3.1	42.1	39.6	98.5	-194.5
7	5.3	8.4	73.0	70.5	98.9	-93.7
8	13.6	3.7	43.7	41.2	96.6	-183.0
9	23.3	7.2	62.6	60.1	95.0	-115.5
10	63.6	4.2	42.5	40.0	92.7	-173.9

Из данных табл. 2 видно, что рост энергии активации сопровождается увеличением предэкспоненциального множителя:

$$E_a = (23.0 \pm 2.3) + (5.8 \pm 0.4) \cdot \lg A, (r = 0.98).$$

Аналогично происходит увеличение энтальпии активации с ростом энтропии активации (рис. 3):

$$\Delta H^{\ddagger} = (98.4 \pm 3.4) + (0.31 \pm 0.02) \cdot \Delta S^{\ddagger}, (r = 0.98).$$

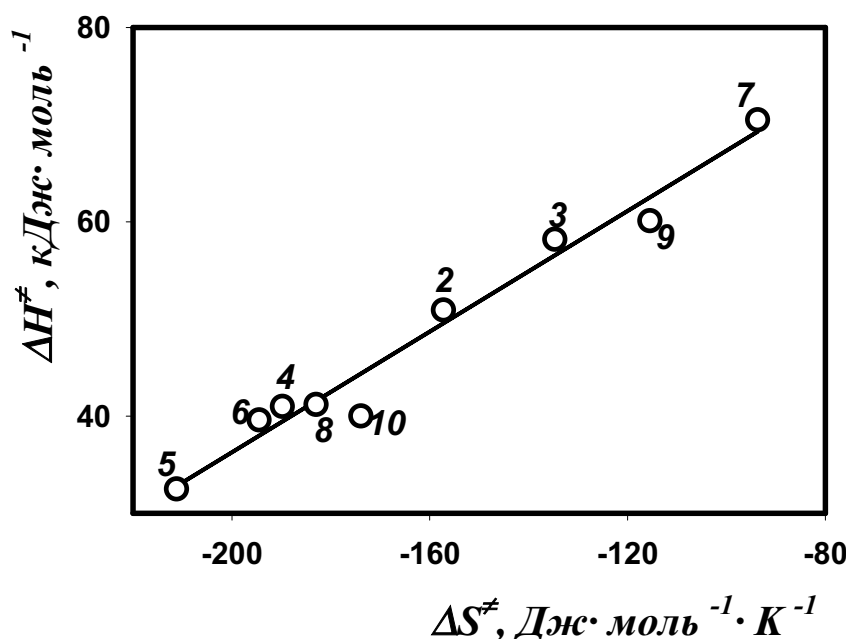


Рис. 3. Зависимость ΔH^{\ddagger} от ΔS^{\ddagger} для реакции ClO_2 со спиртами 2–10, $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, гептан

Наличие компенсационного эффекта объясняется, по - видимому, единым механизмом окисления спиртов **2** - **10** диоксидом хлора.

Из анализа полученных данных следует, что в изученном интервале температур строение исходного спирта слабо влияет на кинетику реакции.

Влияние растворителя на реакцию окисления спиртов было изучено на примере **2** в гептане (**I**), тетрахлоруглероде (**II**), бензоле (**III**), 1,4-диоксане (**IV**), хлорбензоле (**V**), этилацетате (**VI**), 1,2-дихлорэтане (**VII**), ацетонитриле (**VIII**). Во всех растворителях кинетическое уравнение реакции имеет вид $-\frac{d[I]}{dt} = (k_d + k \cdot [ROH]) \cdot [I]$, где $k_d + k \cdot [ROH] = k_{эфф}$; k_d - константа термического распада диоксида хлора. Изучена зависимость константы скорости окисления пропан-2-ола диоксидом хлора от температуры и определены активационные параметры реакции (табл. 3).

Таблица 3

Кинетические параметры окисления пропан-2-ола диоксидом хлора в различных растворителях (Т = 30°C, ошибка измерений не превышает 10 %)

Растворитель	$k \cdot 10^4$, $M^{-1} \cdot c^{-1}$	E_a	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔS^\ddagger , $Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$	$lg A$
		$кДж \cdot моль^{-1}$				
I	0.59	53.2	50.7	98.5	-157.6	5
II	0.74	79.6	77.1	97.6	-67.8	9.7
III	0.86	61.6	59.1	98.2	-129	6.5
IV	0.38	48.5	45.7	100.4	-180.6	3.8
V	0.41	90.5	88.0	99.3	-37.2	11.3
VI	0.2	51.1	48.6	101.6	-174.8	4.1
VII	0.41	70.8	68.3	99.8	-104.1	7.8
VIII	0.27	52.0	49.4	100.7	-169	4.4
IX*	0.26	53.2	50.7	100.8	-165.3	4.6

* Вода, литературные данные.

Из данных табл. 3 видно, что рост энергии активации сопровождается увеличением предэкспоненциального множителя:

$$E_a = (27.1 \pm 1.7) + (5.5 \pm 0.2) \cdot \lg A, (r = 0.99).$$

Аналогично происходит увеличение энтальпии активации с ростом энтропии активации (рис. 4):

$$\Delta H^\ddagger = (97.6 \pm 1.1) + (0.29 \pm 0.01) \cdot \Delta S^\ddagger, (r = 0.99).$$

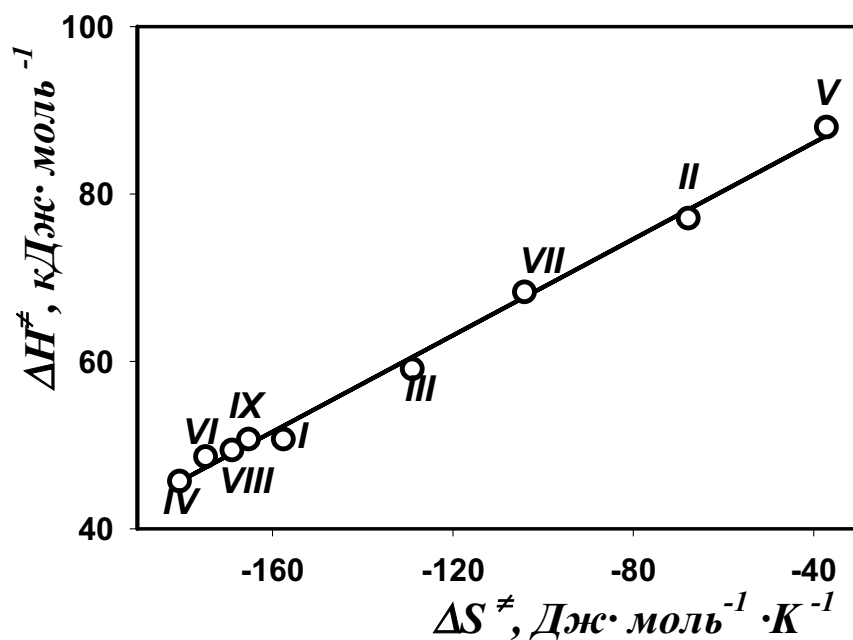


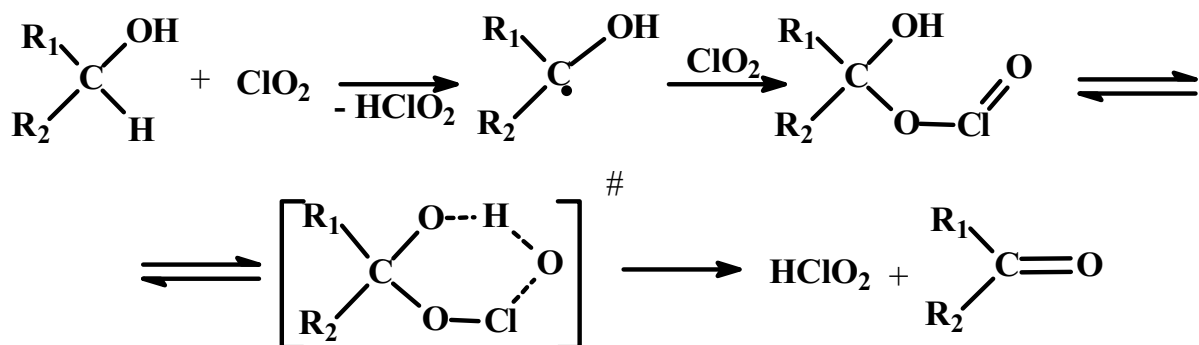
Рис. 4. Зависимость ΔH^\ddagger от ΔS^\ddagger для реакции окисления пропан-2-ола диоксидом хлора в изученных растворителях, $T=30\text{ }^\circ\text{C}$

Наличие компенсационного эффекта объясняется, по - видимому, единым механизмом окисления пропан-2-ола диоксидом хлора в изученных растворителях.

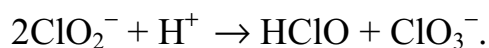
Незначительное влияние растворителя на кинетику реакции свидетельствует о том, что переходное состояние мало полярно.

Формально - кинетические закономерности (первый порядок по спирту и по окислителю) позволяют сделать вывод о том, что в лимитирующей стадии участвует одна молекула диоксида хлора; низкое значение энтропии активации ($\Delta S^\ddagger = -211.2 \div -93.7$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) предполагает высокоупорядоченное переходное состояние; отсутствие влияния растворителя на кинетику реакции свидетельствует о том, что переходное состояние малополярно; полное расходование спирта наблюдается при соотношении реагентов спирт : ClO₂ = 1 : 2 моль/моль. Согласно литературным данным наиболее характерными для диоксида хлора являются реакции переноса электрона.

Полученные результаты согласуются со следующим механизмом реакции:

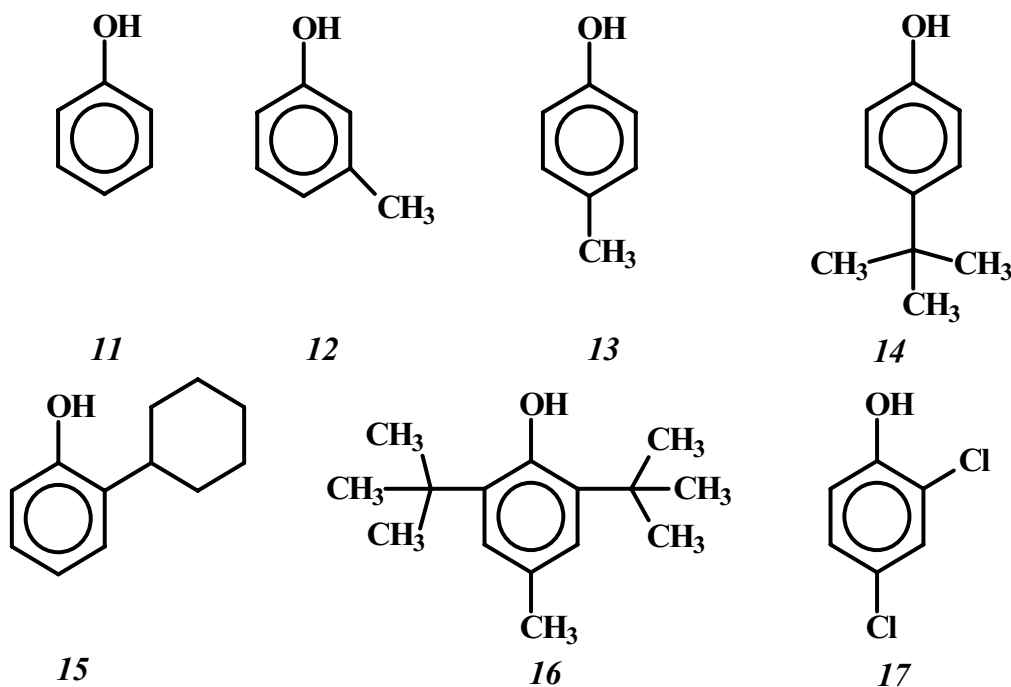


Образование хлорированных продуктов вызвано, по всей видимости, реакцией молекулы спирта с хлорноватистой кислотой HClO , которая образуется в результате реакции диспропорционирования хлорит ионов:



2. Окисление фенолов диоксидом хлора

Изучение взаимодействия диоксида хлора с фенолами проводили на примере фенола (11), 3-метилфенола (12), 4-метилфенола (13), 4-*трет*-бутилфенола (14), 2-циклогексилфенола (15), 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (16), 2,4-дихлорфенола (17).



Установлено, что полная конверсия исходного фенола происходит при соотношении фенол : $\text{ClO}_2 = 1 : 2$ моль/моль. Основные продукты реакции диоксида хлора с фенолами приведены в табл. 4.

Таблица 4

Продукты окисления фенолов диоксидом хлора		
Фенол	Продукт	Выход ¹ , %
11	1,4-Бензохинон	50
	2-Хлор-1,4-бензохинон	20
	Дифенохинон	10
12	3-Метил-1,4-бензохинон	40
	3-Метил-6-хлор-1,4-бензохинон	30
13	1,4-Бензохинон	30
14	1,4-Бензохинон	30
15	2-Циклогексил-1,4-бензохинон	45
	2-Циклогексил-5-хлор-1,4-бензохинон	20
16	2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-1,4-бензохинон	40

¹Выход на израсходованный окислитель

Кинетику реакции окисления фенолов **11-17** изучали спектрофотометрическим методом по расходованию диоксида хлора при $\lambda = 400$ нм в среде ацетонитрила. При этой длине волны вкладом поглощения фенола и конечных продуктов в оптическую плотность можно пренебречь. Для фенолов **11-17** кинетику реакции изучали при условии $[I]_0 \ll [PhOH]_0$, где $[I]_0$ и $[PhOH]_0$ - начальные концентрации диоксида хлора и фенола соответственно. Для всех изученных фенолов кинетические кривые с высоким коэффициентом корреляции (0.990÷0.999) описываются уравнением первого порядка (рис. 5).

Из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых рассчитаны эффективные константы скорости первого порядка $k_{эфф} = k \cdot [PhOH]^n$, (k – константа скорости второго порядка), которые не зависят от концентрации I . Наблюдается линейная зависимость $k_{эфф}$ от $[PhOH]_0$ (рис. 6), и кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k[I] \cdot [PhOH].$$

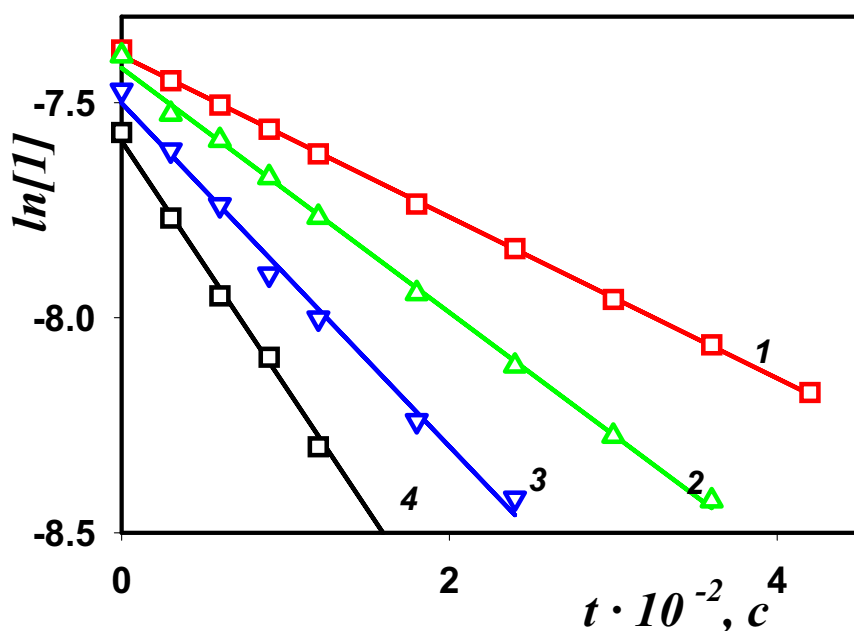


Рис. 5. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования диоксида хлора в реакции с фенолом *II* (ацетонитрил, $T = 40^\circ\text{C}$, 1- $[\text{PhOH}]_0 = 0.05 \text{ M}$, 2- $[\text{PhOH}]_0 = 0.17 \text{ M}$)

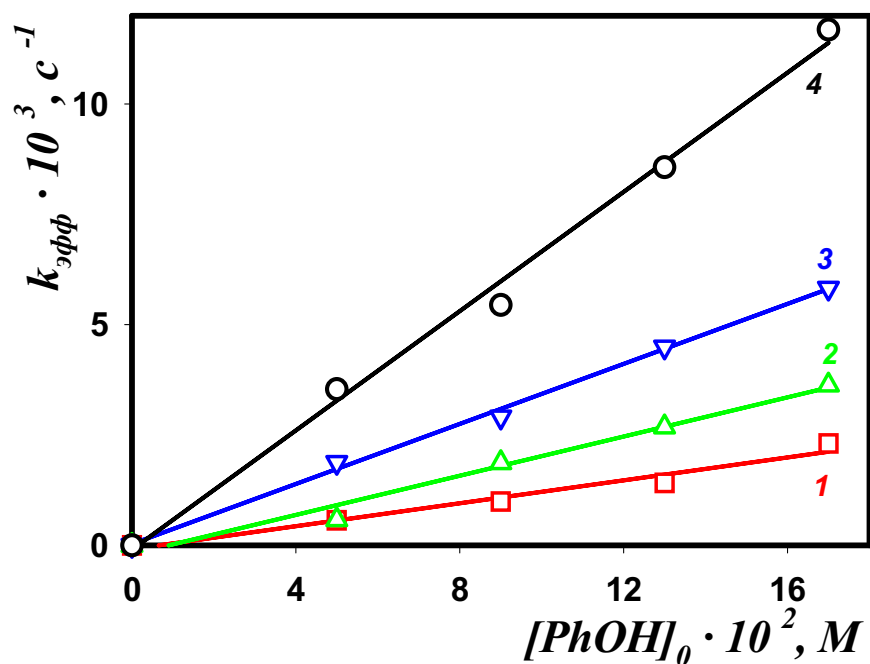


Рис. 6. Зависимость эффективной константы скорости реакции окисления фенола *II* диоксидом хлора от концентрации фенола при различных температурах (ацетонитрил, 1-20, 2-30, 3-40, 4-50°C)

Из зависимости констант скорости окисления фенолов диоксидом хлора от температуры были определены активационные параметры (табл. 5).

Из данных табл. 5 видно, что рост энергии активации сопровождается увеличением предэкспоненциального множителя:

$$E_a = -(13.9 \pm 7.3) + (9.4 \pm 1.2) \cdot \lg A, \quad (r = 0.97).$$

Также обнаружено, что с ростом энтропии активации происходит увеличение энтальпии активации (рис. 7):

$$\Delta H^\ddagger = (107.8 \pm 8.8) + (0.49 \pm 0.06) \cdot \Delta S^\ddagger \quad (r = 0.97).$$

Таблица 5

Активационные параметры реакции окисления фенолов диоксидом хлора
($T=25^{\circ}\text{C}$, ацетонитрил, ошибка измерений не превышает 10 %)

Фенол	$k \cdot 10^1, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	$\lg A$	E_a	ΔH^{\ddagger}	ΔG^{\ddagger}	$\Delta S^{\ddagger},$	$\Sigma\sigma$	$E_{1/2}$
				кДж·моль ⁻¹		Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
11	0.17	5.7	42.3	40.0	83.1	-145.0	0.000	0.633
12	0.24	6.5	46.4	44.0	82.2	-128.5	-0.069	0.607
13	3.53	4.8	30.4	27.9	75.5	-159.8	-0.170	0.543
14	0.33	6.5	45.6	43.1	81.4	-128.6	-0.197	0.578
15	0.28	6.1	44.3	41.9	81.7	-133.8	-0.150	0.600
16	400	-	-	-	-	-	-0.466	0.381
17	0.05	7.0	53.0	50.5	86.3	-120.2	0.454	0.645

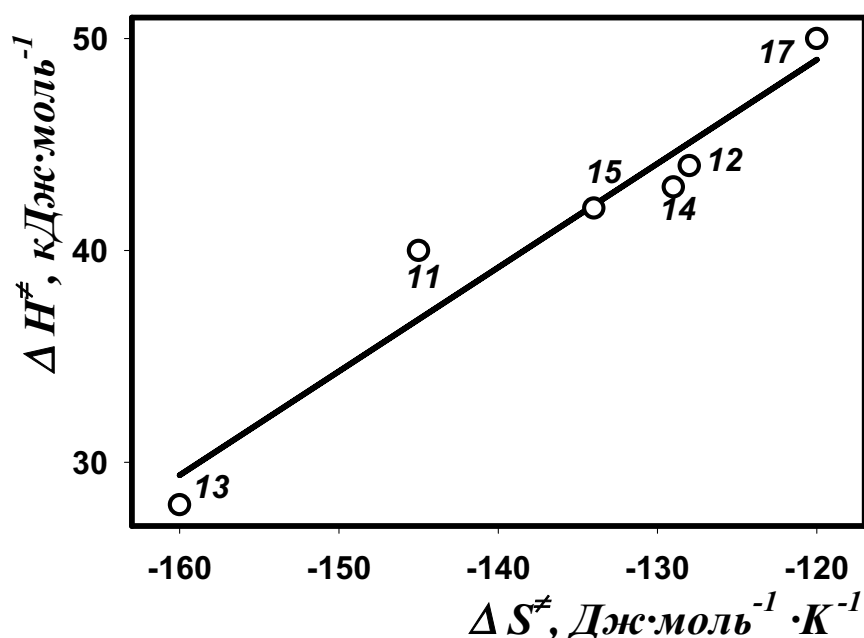


Рис. 7. Зависимость ΔH^{\ddagger} от ΔS^{\ddagger} для реакции окисления фенолов диоксидом хлора ($T=25^{\circ}\text{C}$)

Наличие компенсационного эффекта указывает, по всей видимости, на общий механизм реакции для фенолов 11 - 17.

Анализ данных, приведенных в табл. 5, показывает, что реакционная способность фенолов по отношению к диоксиду хлора увеличивается в следующем ряду:

$$(17) < (11) < (12) < (15) < (14) < (13) < (16).$$

Применение уравнения Гамметта $\lg k = \lg k_0 + \rho \cdot \Sigma\sigma$ ($\Sigma\sigma$ - сумма констант заместителей в орто-, мета- и пара-положениях фенола) привело к линейной зависимости (рис. 8):

$$\lg k = -(1.74 \pm 0.01) - (1.26 \pm 0.05) \cdot \Sigma\sigma, (r=0.998).$$

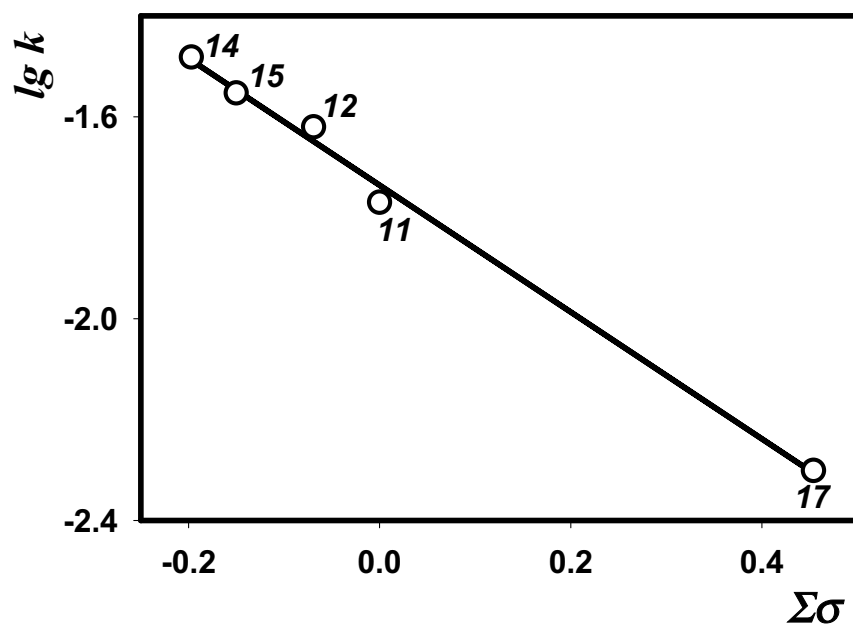


Рис. 8. Зависимость логарифма константы скорости окисления фенола диоксидом хлора от $\Sigma\sigma$ ($T=25^\circ\text{C}$, из корреляции исключены фенолы 13 и 16)

Отрицательное значение постоянной реакционной серии свидетельствует о том, что введение в исходную молекулу фенола электронодонорных заместителей увеличивает реакционную способность фенола.

Зависимость между логарифмом константы скорости реакции окисления и потенциалом полуволны окисления фенола ($E_{1/2}$), который отражает потенциал отрыва первого электрона от молекулы фенола с образованием феноксильного радикала, имеет линейный характер (рис. 9):

$$\lg k = (7.1 \pm 0.5) - (14.4 \pm 0.9) \cdot E_{1/2}, (r=0.98).$$

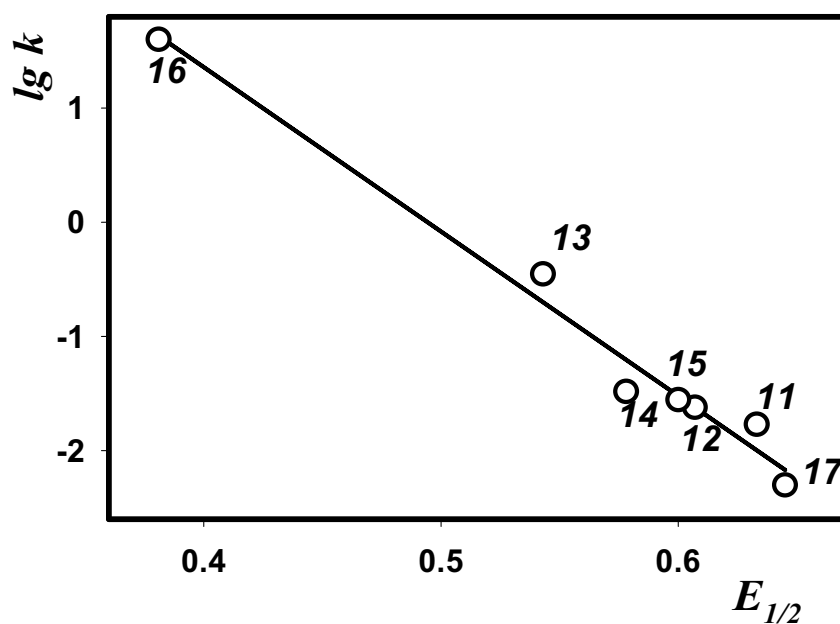


Рис. 9. Зависимость логарифма константы скорости окисления фенола диоксидом хлора от потенциала полуволны окисления фенола ($T = 25^\circ\text{C}$)

Как следует из приведенной зависимости, с ростом величины потенциала полуволны окисления фенола скорость реакции уменьшается. Это подтверждает предположение о том, что взаимодействие диоксида хлора с фенолами, скорее всего, протекает по механизму переноса электрона.

На примере фенола *II* было изучено влияние природы растворителя на кинетические закономерности процесса окисления диоксидом хлора. В качестве растворителей были выбраны *I*, *II*, *IV*, *VI*, *VIII*, *IX*, ацетон (*X*), 2-метилпропан-1-ол (*XI*), этанол (*XII*) и дихлорметан (*XIII*). Во всех растворителях кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$-\frac{d[1]}{dt} = k[1] \cdot [PhOH].$$

Из зависимости константы скорости реакции от температуры определены активационные параметры процесса окисления (табл. 6).

Таблица 6

Активационные параметры реакции окисления фенола *II* диоксидом хлора в ряде растворителей (Т=25°C, ошибка измерений не превышает 10 %)

Растворитель	$k \cdot 10^2, \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\lg A$	$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$			$\Delta S^\ddagger, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	B
			E_a	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger		
<i>I</i>	37.0	-	-	-	-	-	0
<i>II</i>	49.0	-	-	-	-	-	0
<i>IV</i>	1.1	5.8	44.5	42.1	79.3	-124.8	237
<i>VI</i>	1.7	5.8	43.7	41.2	78.5	-125.1	160
<i>VIII</i>	1.5	5.7	42.3	39.9	78.1	-128.4	181
<i>IX</i>	24.0	-	-	-	-	-	156
<i>X</i>	1.1	6.3	46.8	44.3	79.2	-117.0	224
<i>XI</i>	0.6	6.6	50.2	47.7	80.6	-110.2	236
<i>XII</i>	0.6	6.7	50.5	48.0	80.6	-109.4	235
<i>XIII</i>	28.0	-	-	-	-	-	23

Из данных табл. 6 видно, что рост энергии активации сопровождается увеличением предэкспоненциального множителя:

$$E_a = (3.0 \pm 0.4) + (8.0 \pm 0.4) \cdot \lg A, (r = 0.99).$$

Также обнаружено, что с ростом энтропии активации происходит увеличение энтальпии активации (рис. 10):

$$\Delta H^\ddagger = (93.7 \pm 2.6) + (0.42 \pm 0.02) \cdot \Delta S^\ddagger, (r = 0.99).$$

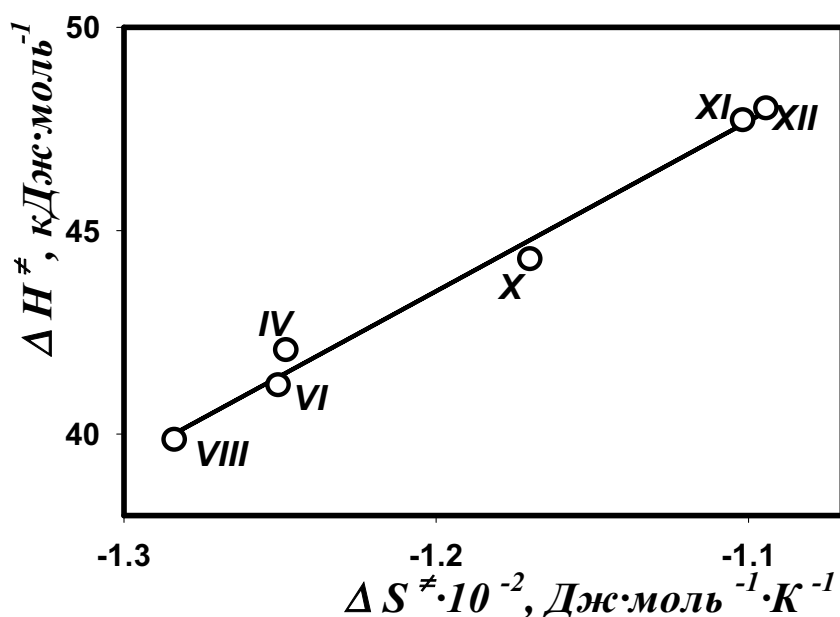


Рис. 10. Зависимость ΔH^{\ddagger} от ΔS^{\ddagger} для реакции окисления фенола *II* диоксидом хлора в ряде растворителей, $T=25^{\circ}\text{C}$

Наличие компенсационного эффекта указывает, по всей видимости, на то, что механизм реакции в указанном ряду растворителей сохраняется.

Анализ данных, приведенных в табл. 6, показывает, что реакционная способность диоксида хлора по отношению к фенолу увеличивается в следующем ряду растворителей:



То есть с увеличением полярности среды происходит уменьшение константы скорости окисления фенола.

Используя в качестве характеристики растворителя эмпирический параметр льюисовой основности растворителя B , определенное по сдвигу полосы поглощения гидроксильной группы в ИК-спектре фенола в рамках уравнения $\lg k = \lg k_0 + \beta \cdot B$ при исключении из зависимости воды, была получена линейная зависимость с коэффициентом корреляции $r=0.98$ (рис. 11):

$$\lg k = -(0.4 \pm 0.08) - (7.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \cdot B.$$

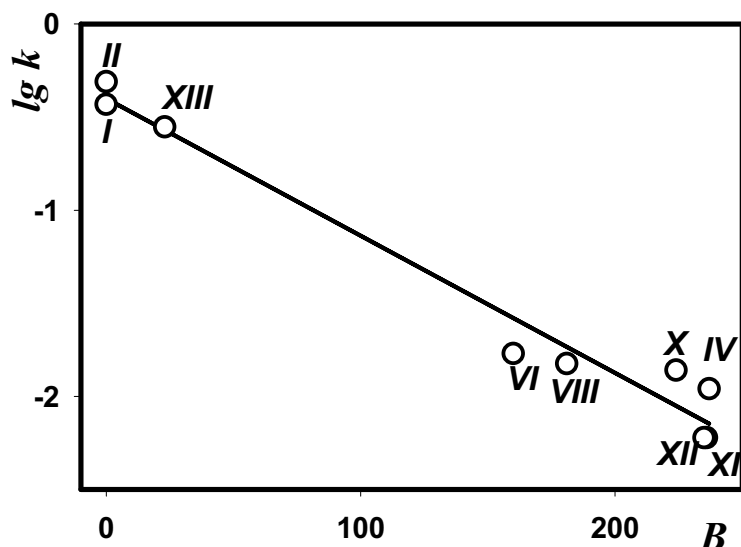
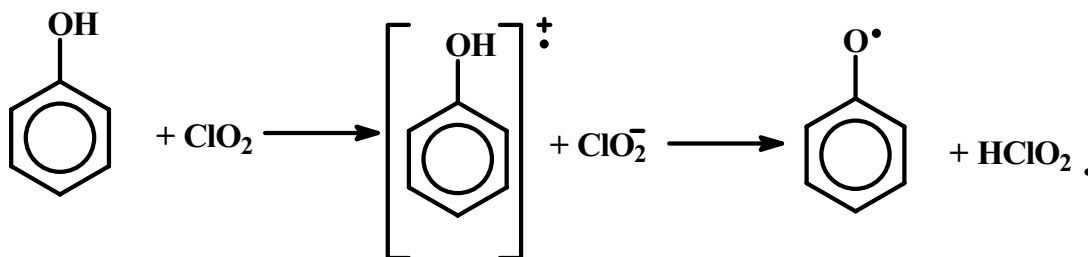
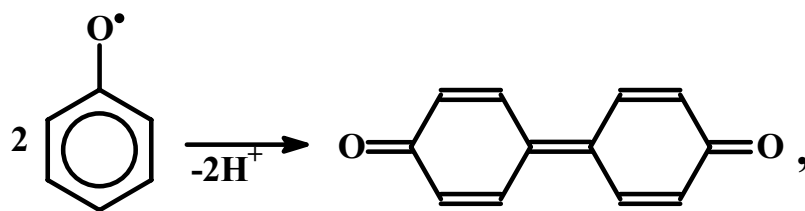


Рис. 11. Зависимость логарифма константы скорости окисления фенола диоксидом хлора от основности растворителя B , $T = 25^\circ\text{C}$

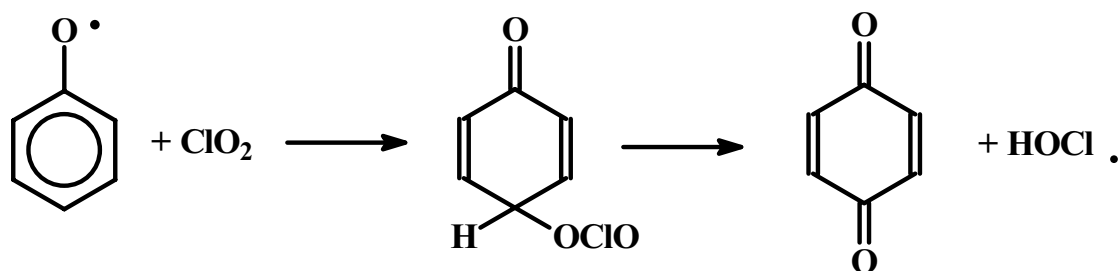
Кинетические данные по окислению фенола в воде не подчиняются общим закономерностям. По-видимому это связано с тем, что механизм окисления фенола диоксидом хлора в воде отличается от механизма окисления в органических растворителях. Так известно, что в водной среде происходит диссоциация фенола на протон и фенолят-анион, с которым и реагирует диоксид хлора. В органических растворителях диссоциация фенола происходит в меньшей степени, поэтому можно предположить следующий механизм реакции, на первой стадии которого происходит образование фенокисильного радикала:



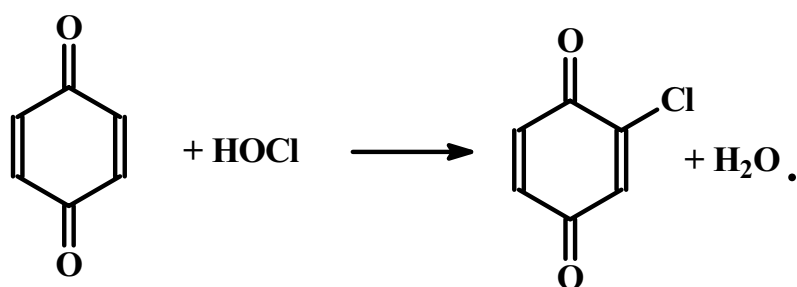
Далее фенокисильный радикал может либо взаимодействовать с другим фенокисильным радикалом с образованием дифенохинона:



либо подвергаться дальнейшему окислению под действием диоксида хлора, образуя легко распадающийся алкилхлорит:



Образовавшаяся в результате распада алкилхлорита хлорноватистая кислота хлорирует органические соединения, что объясняет образование хлорпроизводных при окислении фенола диоксидом хлора:



3. Сравнение реакционной способности диоксида хлора, диметилдиоксирана и оксоаммониевой соли – хлорита 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида по отношению к спиртам

На примере бутан-1-ола, 2-метилпропан-1-ола, 2-хлорэтанола и пропан-2-ола сравнили реакционную способность спиртов по отношению к диметилдиоксирану (ДМДО), оксоаммониевой соли – хлориту 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксида (хлорит TEMPO) - и диоксиду хлора. В табл. 7 приведен выход и состав продуктов, образующихся при действии ДМДО, хлорита TEMPO и диоксида хлора на спирты, причем соотношение спирт : окислитель - 1 : 1 моль/моль в случае ДМДО и хлорита TEMPO и 1 : 2 моль/моль в случае диоксида хлора.

Исследование кинетики реакции взаимодействия спирта с изученными окислителями проводили при условии $[\text{окислитель}]_0 \ll [\text{РОН}]_0$, где $[\text{окислитель}]_0$ и $[\text{РОН}]_0$ – начальные концентрации окислителя и спирта соответственно. За расходом окислителя наблюдали на его максимуме поглощения $\lambda_{\text{max}} = 335, 450, 360$ нм для диметилдиоксирана, хлорита TEMPO, диоксида хлора соответственно.

Выход продуктов при окислении спиртов диметилдиоксираном, хлоритом 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом и диоксидом хлора

Спирт	Продукты	Выход, % ¹
ДМДО		
2-Метилпропан-1-ол	2-Метилпропаналь	95
2-Хлорэтанол	2-Хлорэтаналь	90
	Хлоруксусная кислота	7
Пропан-2-ол	Ацетон	95
Хлорит 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила		
Бутан-1-ол	Бутаналь	65
	Бутановая кислота	20
Пропан-2-ол	Ацетон	93
Диоксид хлора		
2-Метилпропан-1-ол	2-Метилпропаналь	77
	2-Метил-2-хлорпропан-1-ол	10
	2-Метил-2-хлорпропаналь	5
Бутан-1-ол	Бутаналь	95
Пропан-2-ол	Ацетон	96

¹Выход дан на израсходованный окислитель.

Во всех случаях кинетические кривые с высоким коэффициентом корреляции описываются уравнением первого порядка. Из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых рассчитаны эффективные константы скорости первого порядка $k_{эфф} = k \cdot [ROH]^n$; (k – константа скорости второго порядка). Зависимость $k_{эфф}$ от $[ROH]_0$ имеет линейный характер. Кинетическое уравнение реакции имеет вид:
$$-\frac{d[\text{окислитель}]}{dt} = k[\text{окислитель}] \cdot [ROH].$$

Из температурной зависимости константы скорости реакции были определены активационные параметры процесса (табл. 8).

Как следует из приведенных результатов, наиболее реакционно-способным соединением является хлорит TEMPO, и изученные окислители реагируют со вторичными спиртами несколько быстрее, нежели с первичными.

О селективности окислителя можно судить по отношению $k_{втор}/k_{перв}$, где $k_{втор}$ и $k_{перв}$ – константы скорости окисления первичной и вторичной гидроксильных групп соответственно. С этой точки зрения, наиболее селектив-

ным окислителем является ДМДО, так как для него $k_{втор}/k_{перв} = 6$, в то время как для хлорита ТЕМРО $k_{втор}/k_{перв} = 1.6$, а для диоксида хлора $k_{втор}/k_{перв} = 1.2 \div 1.5$.

Таблица 8

Активационные параметры окисления спиртов различными окислителями (Т = 25°C, ошибка измерений не превышает 10 %)

Спирт	$k \cdot 10^3$, М ⁻¹ ·с ⁻¹	lgA	E_a	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔS^\ddagger , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
<i>ДМДО</i>						
2-Метилпропан-1-ол	3.2	6.5	49.0	46.5	85.1	-130.0
2-Хлорэтанол	0.12	9.0	73.7	71.2	96.0	-82.1
Пропан-2-ол	19.2	10.9	71.2	69.6	83.0	-45.3
<i>Хлорит 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила</i>						
Пропан-2-ол	77.9	5.9	40.0	37.6	77.2	-139.6
Бутан-1-ол	49.1	3.3	25.3	22.9	77.6	-193.2
<i>Диоксид хлора</i>						
2-Метилпропан-1-ол	0.04	6.2	60.7	58.2	99.0	-134.7
Бутан-1-ол	0.05	3.0	43.5	41.0	98.5	-189.8
Пропан-2-ол	0.06	5.0	53.4	50.9	98.6	-157.2

Таким образом, проведенное сравнение реакционной способности таких окислителей, как ДМДО, хлорит ТЕМРО и ClO₂ по отношению к спиртам показывает, что по реакционной способности к спиртам окислители можно расположить в ряд $ClO_2 < ДМДО < \text{хлорит ТЕМРО}$; по селективности окисления спиртов - $ClO_2 < \text{хлорит ТЕМРО} < ДМДО$.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что продуктами реакции окисления первичных спиртов являются альдегиды, вторичных - кетоны. При наличии в молекуле спирта третичной С-Н связи образуются хлорированные продукты. Окисление фенолов диоксидом хлора приводит к образованию смеси продуктов. Определена стехиометрия реакции.
2. Изучены формально-кинетические закономерности окисления спиртов: пропан-2-ола, 2-метилпропан-1-ола, бутан-1-ола, бутан-2-ола, 3-метилпен-

тан-1-ола, гептан-4-ола, декан-2-ола, циклогексанола, борнеола и фенолов: фенола, 3-метилфенола, 4-метилфенола, 4-третбутилфенола, 2-циклогексилфенола, 2,6-дитретбутил-4-метилфенола, 2,4-дихлорфенола с диоксидом хлора. Реакции характеризуются первым порядком по каждому реагенту. Рассчитаны термодинамические характеристики процесса.

3. Влияние растворителя на кинетику реакции окисления спиртов диоксидом хлора не обнаружено. Предложен механизм реакции спиртов с диоксидом хлора, лимитирующей стадией которого является перенос электрона.
4. Выявлено влияние строения фенола на его реакционную способность в рамках уравнения Гаммета - введение электронодонорных заместителей в молекулу фенола приводит к увеличению скорости реакции: $\lg k = -(1.74 \pm 0.01) - (1.26 \pm 0.05) \cdot \Sigma\sigma$. Найдено, что с увеличением потенциала полуволны окисления фенола бимолекулярная константа скорости реакции уменьшается: $\lg k = (7.1 \pm 0.5) - (14.4 \pm 0.9) \cdot E_{1/2}$.
5. Реакционная способность диоксида хлора по отношению к фенолу увеличивается в следующем ряду растворителей: *2-метилпропан-1-ол < этанол < 1,4-диоксан < ацетон < ацетонитрил < этилацетат < дихлорметан < гептан < тетрахлорметан*. Увеличение основности растворителя *B* приводит к уменьшению константы скорости реакции окисления фенолов диоксидом хлора: $\lg k = -(0.4 \pm 0.08) - (7.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \cdot B$.
6. Предложен механизм реакции окисления фенолов диоксидом хлора, лимитирующей стадией которого является перенос электрона от молекулы фенола на молекулу диоксида хлора.
7. При сравнении реакционной способности диметилдиоксирана, хлорита 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, диоксида хлора по отношению к спиртам установлено, что наиболее реакционноспособен хлорит 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, наиболее селективен - диметилдиоксиран.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Грабовский С.А., Суворкина Е.С., Кабальнова Н.Н., Хурсан С.Л., Шерешовец В.В. Окисление спиртов диметилдиоксираном. // Изв. АН, Сер. хим. -2000.-№8.-С. 1338-1343.
2. Ганиев И.М., Суворкина Е.С., Игошина А.В., Кабальнова Н.Н., Имашев У.Б., Толстикова Г. А. Взаимодействие 2,2,6,6-тетрамethylпиперидин-1-оксила со спиртами. // Изв. АН, Сер. хим.-2002.-№6.-С. 901-904.
3. Ганиев И.М., Суворкина Е.С. Кабальнова Н.Н., Имашев У.Б. Окисление фенола диоксидом хлора. // XIV Симпозиум "Современная химическая физика": Тез. докл. - Туапсе, 2002.-С.125.
4. Суворкина Е.С., Ганиев И.М., Кабальнова Н.Н., Имашев У.Б. Окисление спиртов диоксидом хлора. // Пятая молодежная научная школа - конференция по органической химии: Тез. докл. - Екатеринбург, 2002.-С.426.
5. Суворкина Е.С., Ганиев И.М., Кабальнова Н.Н., Имашев У.Б. Кинетические закономерности окисления спиртов диоксидом хлора. // Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов: Тез. докл. -Уфа, 2002.-С.81.
6. Suvorkina E.S., Ganiev I.M., Mikhailov V.A., Kabalnova N.N., Imashev U.B. Influence of Solvent on the Oxidation of 2-Propanol by Chlorine Dioxide. // VI Voevodsky Conference. Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes: Book of Abstracts. - Novosibirsk, 2002.-С.143.
7. Ganiev I.M., Suvorkina E.S., Igoshina A.V., Kabalnova N.N., Imashev U.B, Tolstikov G.A.. Oxidation of Alcohols by Chlorite of 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl. // VI Voevodsky Conference. "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes": Book of Abstracts. - Novosibirsk, 2002.-С.122.