

УДК 634.0.813.6:546.215:542.943

М. В. Латош, В. М. Резников, А. Д. Алексеев,  
А. С. Воложинская

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ  
И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА5. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ<sup>1</sup>

Ранее показано, что селективная делигнификация древесины перекисью водорода имеет место только в присутствии катализатора, причем процесс окисления протекает преимущественно по гетеролитическому механизму [2, 3]. В настоящем сообщении приводятся результаты изучения кинетических закономерностей этой важной в практическом отношении реакции на примере окисления некоторых фенолов при катализе вольфрамовой кислотой.

Для выяснения механизма взаимодействия окислителя с ароматическими ядрами лигнина, которые способны окисляться как по ионному, так и по радикальному механизму [4], использован принцип линейности свободных энергий. Одним из выражений этого принципа является модифицированное уравнение Гаммета [5]:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma + \psi,$$

где  $k_0$  и  $k$  — константы скорости реакции исходного соединения и его замещенного;

$\sigma$  — константа заместителя;

$\rho$  — константа реакции;

$\psi$  — резонансная составляющая.

Решение уравнения относительно  $\rho$  для определенной серии ароматических соединений позволяет сделать достаточно надежный вывод о механизме реакции.

Относительная реакционная способность фенолов, содержащих электронодонорные заместители, в реакции с перекисью водорода изучена методом конкурирующих реакций [6] в присутствии различных по механизму действия катализаторов — вольфрамовой кислоты и сульфата железа  $\text{Fe}^{2+}$ . Как показано в работах [3, 7], окисление перекисью водорода при катализе вольфрамовой кислотой, возможно, протекает по гетеролитическому механизму с промежуточным образованием надвольфрамовой кислоты. В свою очередь, ионы  $\text{Fe}^{2+}$  способны вызывать гомолиз связей в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$  [8] и направлять окисление по свободнорадикальному механизму. Можно ожидать, что межмолекулярная селективность окисления фенолов в этих реакционных системах будет существенно различаться.

Окислению подвергали эквимольярные бинарные смеси замещенного фенола и фенола при концентрации каждого в водном растворе  $10^{-2}$  г·моль/л и температуре  $80^\circ\text{C}$ . При окислении *o*-, *m*-, *p*-метоксифе-

<sup>1</sup> Сообщение 4 см. [1].

нолов, *o*-, *m*-, *p*-крезолов и *p*-хлорфенола концентрация вольфрамовой кислоты и перекиси водорода была соответственно  $4,76 \cdot 10^{-4}$  и  $10^{-2}$  г·моль/л. Реакцию с *o*-хлорфенолом проводили при концентрации вольфрамовой кислоты  $9,38 \cdot 10^{-4}$  г·моль/л и перекиси водорода  $2 \cdot 10^{-2}$  г·моль/л. Окисление фенола в присутствии  $\text{FeSO}_4$  осуществляли при концентрации его  $4,68 \cdot 10^{-4}$  г·моль/л и перекиси водорода  $10^{-2}$  г·моль/л.

Концентрацию фенолов в реакционной смеси измеряли через 30 мин с начала реакции. Исключением являются *o*- и *p*-хлорфенолы, заметное окисление которых в присутствии вольфрамовой кислоты достигается только через 60 мин. Следует отметить, что окисления фенолов перекисью водорода без катализатора в этих условиях с ощутимой скоростью не происходит.

Относительные константы находим по уравнению

$$\frac{k}{k_0} = \frac{\lg [A]/[A_0]}{\lg [B]/[B_0]},$$

где  $[A_0]$  и  $[A]$  — соответственно концентрация производного фенола в начальный и измеряемый момент времени;

$[B_0]$  и  $[B]$  — соответственно концентрация стандарта (фенола) в начальный и измеряемый момент времени;

$k_0$  и  $k$  — соответственно константы скорости окисления стандарта (фенола) и его замещенного.

Сравнение относительных констант скорости окисления фенолов (табл.) показывает, что в присутствии катализатора  $\text{FeSO}_4$ , как и следовало ожидать, реакция протекает с низкой межмолекулярной селективностью. Это является подтверждением свободнорадикального механизма окисления фенолов. Межмолекулярная селективность значительно выше при катализе окисления вольфрамовой кислотой, что свидетельствует о гетеролитическом механизме этой реакции.

Осуществление реакции окисления в условиях, когда фенол берется в избытке, позволяет идентифицировать промежуточные продукты окисления и тем самым определить местоположение реакционного центра. С этой целью проведено окисление перекисью водорода ( $0,0017$  г·моль) 65-кратного избытка фенола ( $0,11$  г·моль) в присутствии вольфрамовой кислоты ( $0,0002$  г·моль) или в различной степени нейтрализованных ее форм —  $\text{NaHWO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{HWO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

Последующий ГЖХ-анализ реакционной смеси показал, что единственным промежуточным продуктом на первой стадии окисления фенола при катализе вольфрамовой кислотой или ее кислой солью является пирокатехин. Катализ основной солью вольфрамовой кислоты

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФЕНОЛОВ  
В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Исследуемый ряд фенолов	Положение заместителя относительно реакционного центра	$k/k_0$	
		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{WO}_4$ (pH 2,6)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ (pH 2,0)
Фенол	—	1,00	1,00
<i>p</i> -Метоксифенол	<i>m</i>	1,02	1,07
<i>m</i> -Метоксифенол	<i>p</i>	6,60	1,04
<i>o</i> -Метоксифенол	—	7,04	1,21
<i>p</i> -Крезол	<i>m</i>	3,37	1,84
<i>m</i> -Крезол	<i>p</i>	3,59	1,11
<i>o</i> -Крезол	—	1,93	1,41
<i>p</i> -Хлорфенол	<i>m</i>	0,46	1,22
<i>o</i> -Хлорфенол	—	0,13	0,89

( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) не приводит к образованию пирокатехина и характеризуется сильным разложением перекиси водорода. Это дает основание полагать, что в кислой среде действующим началом катализа является анион  $\text{HWO}_4^-$ , с участием которого происходит гидроксильное фенольное положение 2 и 6:



Эти результаты согласуются с направлением гидроксильного фенольного перекисью водорода в среде уксусной кислоты [4], которое идет, как полагают авторы, через промежуточную надуксусную кислоту и также приводит только к пирокатехину.

Нетрудно заметить, что у *o*-замещенных фенолов число реакционных центров сокращается вдвое. Следовательно, относительные константы скорости окисления этих соединений должны быть меньше таковых для *n*-замещенных фенолов, что и наблюдается для крезолов и хлорфенолов (см. табл.). Отклонение от этого правила обнаружено у *o*-метоксифенола, относительная константа скорости окисления которого в 7 раз выше, чем у *n*-метоксифенола. Объяснение этой аномалии будет дано в следующем сообщении. Таким образом, заместитель, находящийся в положении 4, оказывает на реакционные центры 2 и 6 суммарный *m*-полярный эффект, а находящийся в положении 3 — *o*+*n*-полярный эффект. В последнем случае суммарное влияние заместителя на реакционные центры 2 и 6 рассматривалось как *n*-полярный эффект.

На рис. 1 показано выполнение принципа линейности свободных энергий для серии фенолов в виде уравнения Гаммета и его модификаций. Для всех замещенных фенолов относительная скорость окисления находится в линейной зависимости от обычных  $\sigma$ -констант Гаммета с коэффициентом корреляции  $r=0,99$  и  $\rho=-1,81$ . При использовании констант заместителей  $\sigma^0$  обнаружена близкая корреляция с  $\rho=-1,91$  и  $r=0,99$  для заместителей с  $R=m\text{-Cl}$ ,  $m\text{-OCH}_3$ ,  $m\text{-CH}_3$  и  $n\text{-CH}_3$ . Однако у фенола, содержащего метоксильную группу в *n*-положении, окисление протекает значительно быстрее. Это является результатом сильного полярного сопряжения заместителя с реакционным центром (+ $C_R$ -эффект) [9].

О возможности проявления + $C_R$ -эффекта заместителями свидетельствует также наличие параметра прямого полярного сопряжения, равного 0,3, в модифицированном Пальмом уравнении Юкава—Цуно [10]:

$$\lg \frac{k}{k_0} = -1,91 \{ \sigma^0 + 0,3 (\sigma^+ - \sigma^0) \}.$$

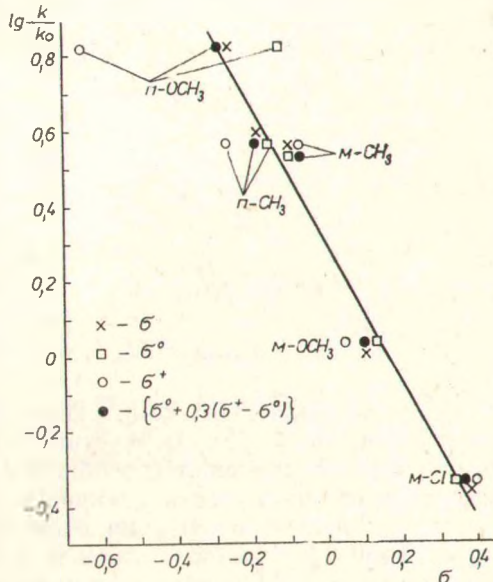
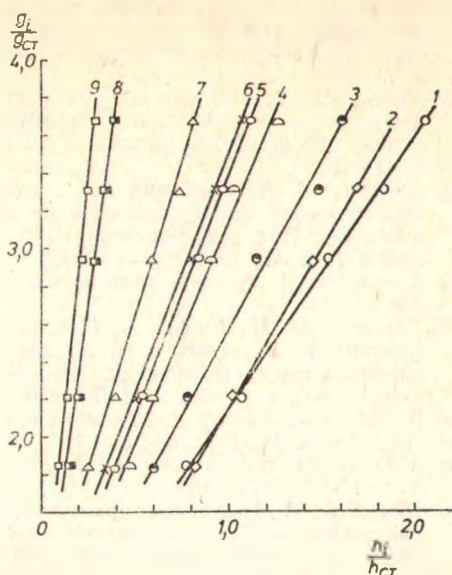


Рис. 1. Корреляция реакционной способности фенолов в реакции с перекисью водорода при катализе  $\text{H}_2\text{WO}_4$  в зависимости от различных наборов  $\sigma$ -констант.



Рис. 2. Калибровочные кривые для количественного анализа фенола (1), *o*-крезола (2), *p*-крезола (3), *m*-крезола (4), *o*-хлорфенола (5), *o*-метоксифенола (6), *p*-метоксифенола (7), *p*-хлорфенола (8), *m*-метоксифенола (9) методом газожидкостной хроматографии.  $g_i/g_{ст}$  — отношение массы  $i$ -го компонента к массе стандарта в смеси;  $h_i/h_{ст}$  — отношение высоты пика  $i$ -го компонента на хроматограмме к высоте пика стандарта.



Схему с мостиковым переходным состоянием подтверждает также относительно невысокое отрицательное значение  $\rho = -1,81$ , которое показывает, что явно выраженного карбоний-иона в переходном состоянии не образуется. Образование  $\sigma$ -комплекса, очевидно, является лишь крайним случаем переходного состояния этой реакции.

Перекись водорода очищали перегонкой в вакууме, а ее растворы готовили на бидистилляте. Фенолы очищали в токе азота. Вольфрамовую кислоту получали из вольфрамата натрия [11]. Сульфат железа использован марки «х. ч.».

Реакцию проводили в колбе (50 мл), снабженной рубашкой, магнитной мешалкой и обратным холодильником. В колбу помещали водный раствор субстрата и при достижении заданной температуры добавляли расчетное количество раствора катализатора в перекиси водорода. Кинетику измеряли по расходованию фенолов и накоплению продуктов окисления, концентрацию которых определяли методом газожидкостной хроматографии с добавлением внутреннего стандарта. Для этого отбирали пробу объемом 1 мл, остаточную перекись в которой немедленно разлагали, добавляя расчетное количество смеси KI и  $Na_2S_2O_3$ . После этого в пробу вводили внутренний стандарт — амиловый спирт.

Количественный анализ проводили на хроматографе «Вырухром», на стальной колонке длиной 1 м, заполненной хроматоном N-AW (зернение 0,2—0,25 мм), на который было нанесено 1% фосфорной кислоты и 15% апиезона L. Скорость подачи газа-носителя (азот) 30 мл/мин, температура колонки 140°С, испарителя 270°С, детектор пламенно-ионизационный. На рис. 2 приведены калибровочные кривые для количественного анализа рассмотренных фенолов методом ГЖХ.

**Выводы.** 1. При каталитическом окислении одноатомных фенолов перекисью водорода в присутствии вольфрамовой кислоты или ее кислой соли происходит их гидроксילирование в *o*-положение к фенольному гидроксилу.

2. Реакция окисления фенолов в рассмотренных условиях протекает по электрофильному механизму через промежуточную надвольфрамовую кислоту, образующую с фенолом комплекс в виде электропроводящего мостика.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Латош М. В., Семенюк Е. Н., Алексеев А. Д., Резников В. М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 4. Деструкция целлюлозы при окислении перекисью водорода. — Химия древесины, 1980, № 5, с. 47—52.

2. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 2. Каталитическая делигнификация древесины перекисью водорода в кислой среде. — Химия древесины, 1980, № 2, с. 43—47.
3. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 3. Превращения перекиси водорода при окислении древесины в кислой среде. — Химия древесины, 1980, № 5, с. 41—46.
4. Бродский А. И., Высоцкая Н. А. Исследование с помощью  $O^{18}$  механизма гидроксирования ароматического ядра перекисями. — В кн.: Химия перекисных соединений / Под ред. Черняева И. И., Разуваева Г. А., Вольнова И. И., Добрыниной Т. А. М., 1963, с. 249—251.
5. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л., 1967. 356 с.
6. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1974. 399 с.
7. Сапунов В. Н., Лебедев Н. Н. Кинетика и механизм реакции эпоксицирования олефинов перекисью водорода при ее катализе вольфраматами. — Журн. орган. химии, 1966, т. 2, вып. 2, с. 273—280.
8. Нонхивел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов / Под ред. Белецкой И. П. Пер. с англ. М., 1977. 606 с.
9. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов н/Д., 1966. 469 с.
10. Пальм В. А. Некоторые практические проблемы использования корреляционных уравнений. — Труды конф. по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии. Тарту, 1963, т. 2, с. 136—141.
11. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М., 1974. 406 с.

Поступило 7 III 1980