

У. КИРСО, М. ГУБЕРГРИЦ

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ НАФТОЛОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Предыдущими исследованиями авторов [1, 2] выявлена закономерная связь между кинетической и химической характеристиками процесса окисления замещенных монофенолов молекулярным кислородом в щелочной среде и их строением. Целью настоящей работы является установление такой связи в процессе окисления моно- и динафтолов.

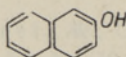
Изучению этой проблемы посвящен ряд работ [3-14], относящихся к синтезу красителей и исследованию окисления углей на модельных веществах. Все исследования проведены в нейтральном или кислом растворах (по данным работы [15], α - и β -нафтолы не склонны к окислению в щелочной среде). Порядок реакции окисления по поглощению кислорода соответствует нулевому. Для ряда нафтолов экспериментально определена величина «критического потенциала» окисления, линейно связанная с теоретически вычисленными значениями окислительного потенциала. Антиокислительная способность определена только для α - и β -нафтолов и равна соответственно 1,18 и 0,25 [16]. Из сложной смеси полученных продуктов окисления удалось охарактеризовать не более одной трети [11]. К ним относятся вещества сложного строения — полимеры или гуминовые кислоты, а также хиноны и простые кислоты.

Объекты и методика исследования

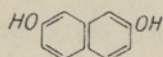
Исследованию подвергнуты шесть нафтолов различного строения и, для сравнения, оксипроизводное антрахинона:



α -нафтол



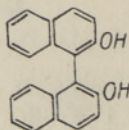
β -нафтол



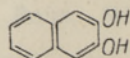
2,7-диоксинафталин



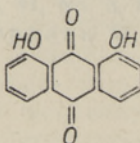
1,5-диоксинафталин



β, β' -динафтол



2,3-диоксинафталин



1,8-диоксиантрахинон

В работе использованы: в качестве растворителя — смесь двукратно дистиллированной воды и 96%-ного этанола (в соотношении 1:1); реактивы марки «ч», подвергнутые дополнительной очистке; сероватая окраска 2,7-диоксинафталина (импортный реактив марки «ч») свидетельствует о повышенном против нормы содержании в нем примесей.

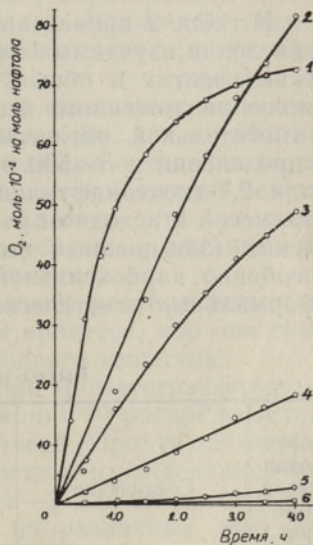
Методика проведения эксперимента, обработки результатов и химического исследования продуктов подробно изложена в работе [1]. Опыты проведены при неизменных параметрах: температуре 40° С, молярном соотношении щелочь : фенол около единицы (рН 10 ÷ 12) и длительности опыта 4 ч. Эти условия, как показали предыдущие исследования [2], обеспечивают удовлетворительную сопоставимость кинетических показателей и химической характеристики продуктов окисления фенолов различного строения.

Общая кинетическая характеристика процесса

На рисунке изображены характерные кривые поглощения кислорода во времени в процессе окисления нафтолов. Они свидетельствуют о нулевом порядке реакции, протекающей в некоторых случаях с замедлением в конце опыта за счет развития реакций автоокисления с участием хинонов и перекисей.

На основании кинетических кривых для данных условий определены значения константы скорости суммарной реакции k_{40} , которые даны в порядке убывающих величин в табл. 1. Они сопоставлены с данными по степени разложения исходных веществ и литературными сведениями о критическом потенциале E_H и потенциале окисления E_T для данных соединений.

Изменение значений k , аналогичное кинетическим показателям для фенолов различного строения [2], удовлетворительно соответ-



Кинетические кривые поглощения кислорода во времени в опытах с нафтолами (рН 11; температура 40° С). Обозначение кривых см. в табл. 1.

ствует так называемому ряду напряжений, построенному по убывающей величине E_T . Исключение составляет 2,7-диоксинафталин, возможно из-за недостаточной чистоты реактива либо вследствие специфического воздействия на него щелочной среды.

Из данных табл. 1 следует, что α -нафтолы в целом обладают резко повышенной реакционной способностью по сравнению с β -производными. Особенно мала активность β , β' -динафтола, который представляет собой сочетание двух β -нафтолов в α -положении.

Диоксинафталины окисляются значительно интенсивнее, чем мононафтолы. Активность их убывает с уменьшением расстояния между оксигруппами в молекуле: $k_1 > k_2 > k_3$; то же относится и к степени разложения исходного вещества. Несмотря на наличие двух оксигрупп, удаленных друг от друга на значительное расстояние, 1,8-диоксиантрахинон отличается весьма низкой реакционной способностью. Вероятно, здесь играет роль не только структура ядра, но и взаимодействие оксигрупп с карбонильными функциями.

Таблица 1

Кинетическая характеристика процесса окисления нафтолов

№ соединения (см. рис.)	Соединение	k_{40} , моль/л · мин	Степень разложения, %	E_s , в [17]	E_T [18]
1	1,5-Диоксинафталин	30,0	90,0	0,673	0,741
2	2,7-Диоксинафталин	17,3	50,0	1,007	1,143
3	2,3-Диоксинафталин	10,6	16,3	0,812	0,948
4	α -Нафтол (1-гидроксинафталин)	3,0	27,0	0,797	0,933
5	β -Нафтол (2-гидроксинафталин)	0,6	5,0	1,017	1,153
6	β, β' -Динафтол	0,1	~1,0
7	1,8-Диоксиантрахинон	0,26	~2,0

Химическая характеристика процесса

В табл. 2 приведены основные результаты исследования продуктов окисления изучаемых нафтолов. Выход функциональных групп в грамм-эквивалентах и общее потребление кислорода в процессе отнесены к моллю разложенного вещества; количество полимеров оценивается по относительной оптической плотности раствора (разбавленного при определении в 5—500 раз в случае интенсивной его окраски). Данные для 2,7-диоксинафталина не включены в табл. 2, поскольку наличие примесей в исходном реактиве изменяет распределение продуктов окисления (завышенный выход полимеров и сниженный функциональных, особенно карбоксильной, групп), хотя практически не отражается на формальных кинетических показателях процесса [2].

Таблица 2

Выход и распределение продуктов окисления

№ соединения (см. рис.)	Соединение	Выход групп, г · экв		Оптическая плотность, %	Потребление кислорода, га/моль	Кратность разбавления	Число хромотографических зон	Окраска
		C=O	COOH					
1	1,5-Диоксинафталин	0,89	0,35	94	1,63	100	4	Черная
3	2,3-Диоксинафталин	0,08	1,28	4,25	6,00	5	2	Коричневая
4	α -Нафтол	0,18	0,34	14,8	1,20	10	6	Черная
5	β -Нафтол	0,29	0,25	1,55	1,20	5	7	Зеленовато-коричневая
6	β, β' -Динафтол	5,5	0,0	0,44	1,20	—	3	Желтая
7	1,8-Диоксиантрахинон	15,6	8,6	4,65	0,46	5	2	Темно-красная

Рассмотрение данных табл. 2 позволяет выявить определенную закономерную связь между выходом тех или иных продуктов окисления и строением исходного вещества. Напомним, что по существующим представлениям продуктом первой стадии окисления фенолов являются активные фенокси-ионы. На второй стадии процесса могут протекать параллельные реакции двух типов: взаимодействие ионов друг с другом с образованием полимеров; окисление «первичных» продуктов до карбонилсодержащих соединений (хинонов, альдегидов). На третьей

стадии последние окисляются до простых кислот с глубоким расщеплением нафтольного ядра.

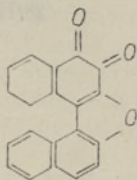
В образовании карбонильных соединений, судя по данным табл. 2, наблюдается четкая закономерность: оно протекает более активно у β -нафтолов. В частности, желтая окраска смеси продуктов окисления β , β' -динафтола, окисление которого практически не сопровождается образованием полимеров, обусловлена высоким содержанием в ней хинонов. Изученные соединения можно расположить в следующий ряд — по порядку снижения выхода карбонильной группы: β , β' -динафтол $>$ β -нафтол $>$ α -нафтол $>$ 2,3-диоксинафталин $>$ 1,5-диоксинафталин.

Иная закономерность наблюдается в образовании полимеров, в том числе и красителей. α -Нафтолы более склонны к полимерообразованию, чем β -производные. По этому показателю изученные соединения располагаются следующим образом: 1,5-диоксинафталин $>$ α -нафтол $>$ 2,3-диоксинафталин $>$ β -нафтол $>$ β , β' -динафтол. Активной полимеризации сопутствует по данным табл. 2 относительное снижение потребления кислорода, что согласуется с изложенной выше схемой протекания интегрального процесса.

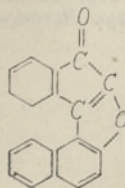
Аналогичным образом глубокое расщепление с образованием кислот также доминирует при окислении α -нафтолов. Изученные соединения по изменению этого показателя распределяются следующим образом: 2,3-диоксинафталин $>$ 1,5-диоксинафталин $>$ α -нафтол $>$ β -нафтол $>$ β , β' -динафтол. Указанное свойство обуславливает повышенное потребление кислорода. Вот почему этот показатель для α -нафтола находится на том же уровне, что и для β -нафтолов, при окислении которых полимерообразование ничтожно, выход карбонильной группы велик, а карбоксильной функции понижен. Следует полагать, что высокий выход хинонов при окислении диоксинафталинов связан с повышенной результативностью третьей стадии суммарного процесса.

Судя по сложившейся картине в целом, скорость реакции является минимальной именно на заключительной стадии процесса, ибо она связана с наиболее глубокими превращениями исходного вещества.

Смесь продуктов окисления α - и β -нафтолов при хроматографическом разделении в тонком слое активной окиси алюминия [1] распределяется на 6—7 зон, отличающихся сильной флюоресценцией. Продукты окисления соединений 1, 3, 6, 7 более однородны по составу и разделяются на меньшее количество зон (в частности, всего на 2—3 для 2,3-диоксинафталина и β , β' -динафтола). Пробы продуктов из различных зон для β -нафтола подвергнуты спектроскопическому исследованию в ультрафиолетовой области (поскольку в литературе имеются данные о составе продуктов окисления только этого соединения). Спектры для ряда зон вовсе не дают максимума поглощения, характерного для β -нафтола (226 мμ). Качественное исследование (флюоресценция в видимой и ультрафиолетовой области, окраска раствора) свидетельствует о наличии одних и тех же продуктов окисления для β -нафтола и 2,7-диоксинафталина, строение которых имеет вид [7]:



динафто-(2, 1, 1', 2')-фуран-5, 6-дион



8-инден-(2, 1)-нафто-(1, 2)-фуран-8-он

Судя по значительному выходу карбонильных групп (см. табл. 2), образование такого рода соединений представляется оправданным.

Заключение

Процесс окисления нафтолов (в частности α - и β -нафтолов) в щелочной среде отличается достаточно высокой активностью. Изменение реакционной способности нафтолов закономерно связано с особенностями их строения и, как правило, соответствует ряду напряжений, установленному для процесса окисления их в нейтральной или кислой среде.

Наибольшая скорость окисления свойственна диоксипроизводным нафталина, причем она снижается по мере уменьшения расстояния между оксигруппами в молекуле.

Результаты функционального анализа и химического исследования продуктов окисления нафтолов хорошо согласуются с теоретическими представлениями о механизме интегрального процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирсо У. Э., Куйв К. А., Губергриц М. Я., Журн. прикл. химии (1966) (в печати).
2. Кирсо У. Э., Куйв К. А., Губергриц М. Я., Журн. прикл. химии (1966) (в печати).
3. Schulze H., Flaig W., Liebigs Ann. Chem., **575**, 231 (1952).
4. Flaig W., Ploetz Th., Biergans H., Ann. Chem., **597**, 196 (1955).
5. Ткачева А. П., Харитонов Г. В., Изв. АН КиргССР. Сер. естеств. и техн. наук, **4**, 33 (1962).
6. Ткачева А. П., Харитонов Г. В., Изв. АН КиргССР. Сер. естеств. и техн. наук, **3**, 47 (1961).
7. Brunnstrom G., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2463 (1955).
8. Johe G. R., Hill D. R., Dunbar G. E., Scheidt F. M., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2688 (1953).
9. Musso H., Angew. Chem., **75**, 965 (1963).
10. Durie R. A., Sternhell S., Austral. J. Appl. Sci., **9**, 360 (1958).
11. Bamann E., Link E., Chem. Ztg., **78**, 499 (1954).
12. Bernatek E., Frengen C., Acta Chem. Scand., **16**, 16 (1962).
13. Kamiya Y., Fuel, **42**, No. 5, 353 (1963).
14. Раудсепп Х. Т., Киппер Х. Я., Тр. Таллинск. политехн. ин-та. Сер. А, № 185, 145 (1961).
15. Князева М. С., Пронина М. В., Изв. АН СССР. ОТН. Metallург. и топл. № 5, 191 (1959).
16. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К., Цепные реакции окисления углеводов, М., 1965.
17. Fieser L. F., J. Am. Chem. Soc., **52**, 5204 (1930).
18. Fueno T., Ree T., Eyring H., J. Phys. Chem., **63**, 1940 (1959).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/III 1966

U. KIRSO, M. GUBERGRITS

NAFTOOLIDE MOLEKULAARSE HAPNIKUGA OKSÜDEERIMISE KINEETIKA

Artiklis esitatakse α -naftooli, β -naftooli, 2,7-, 1,5-, 2,3-dioksünaftaliini, β , β' -dinaftooli ja 1,8-dioksüantrakinooni oksüdeerimise tulemusi molekulaarse hapnikuga leeliselises keskkonnas (pH 10 ÷ 12).

Naftoolide oksüdeerimist leeliselises keskkonnas iseloomustab küllalt kõrge aktiivsus. Muutused nende reageerimisvõimes on seaduspäraselt seotud lähteaine ehitusega ja vastavad reeglina pingereale, mis eespool nimetatud ühenditele happelises või neutraalses keskkonnas on määratud.

Dioksünaftaliinidele on iseloomulik suurim oksüdeerumiskiirus. See väheneb oksügruppide vahekauguste vähenemisega molekulis.

Funktsionaalanalüüsi, õhukesekihilise kromatograafia ja ultravioletses piirkonnas tehtud spektraalanalüüsi tulemused ühtivad hästi fenoolide oksüdeerimisprotsessi mehhanismi olemasoleva teoreetilise käsitlusega.

U. KIRSO, M. GUBERGRITS

KINETICS OF OXIDATION OF NAPHTHOLS WITH MOLECULAR OXYGEN

The oxidation with oxygen of α -naphthol, β -naphthol, 2,7-, 1,5-, 2,3-dihydroxynaphthalin, β , β' -dinaphthol and 1,8-dihydroxyanthraquinone in alkaline media (pH 10 ÷ 12) has been studied.

An investigation of the oxydation of naphthols showed that a qualitative correlation exists between the oxidability and structure of naphthols. It appeared that dihydroxynaphthalins are more active compounds than monohydroxynaphthalins because the oxidation rate proportionally decreases with the distance of the hydroxy groups in the molecule.

The results of the research of thin-layer chromatography and ultraviolet absorption spectra of the oxidation products coincided with the theoretical interpretation of the oxidation mechanism of these naphthols.