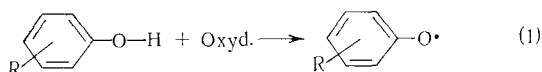


В. Д. ПОХОДЕНКО, В. А. ХИЖНЫЙ, В. Г. КОШЕЧКО,
О. И. ШКРЕБТИЙ

КАТИОН-РАДИКАЛЫ — ПЕРВИЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 29 XII 1972)

Взаимодействие фенолов с неорганическими и органическими окислителями (PbO_2 , Ag_2O , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, перекисями, радикалами $\text{RO}_2\cdot$, $\text{RO}\cdot$ и др.) сопровождается образованием свободных феноксильных радикалов, зарегистрированных во многих случаях методом э.п.р. ⁽¹⁾. Принято считать, что окисление фенолов включает стадию отрыва атома водорода от гидроксильной группы, приводящую к феноксильным радикалам



Реакция (1) обычно привлекается для объяснения механизма действия фенольных ингибиторов в реакциях автоокисления углеводов ($\text{Oxyd} = \text{RO}_2\cdot$) ⁽²⁾. В случае же ингибиторов аминного типа наряду со схемой (1) был предложен механизм, включающий первоначальный перенос одного электрона от амина к радикалу $\text{RO}_2\cdot$ ⁽³⁾, который получил недавно экспериментальное доказательство на основании регистрации методом э.п.р. катион-радикалов, образующихся при этом из амина ⁽⁴⁾. Учитывая это, представляет интерес выяснение возможности протекания подобной реакции при окислении фенолов. Естественно, что наиболее прямым доказательством первоначального переноса не атома водорода, а одного электрона от фенола к окислителю является регистрация спектров э.п.р. образующихся при этом катион-радикалов из фенола. К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о строении и поведении катион-радикалов, образующихся при окислении замещенных фенолов. Имеется лишь указание на то, что соответствующие частицы были зарегистрированы при исследовании взаимодействия гидрохинона и некоторых его производных с AlCl_3 в нитрометане ⁽⁵⁾.

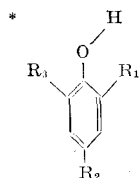
В настоящей работе методом э.п.р. мы исследовали одноэлектронное окисление ряда фенолов, содержащих в *o*- и *n*-положениях различные заместители (табл. 1).

Для окисления фенолов использовали кислоты Льюиса (SnCl_4 , TiCl_4 , SbCl_5 , AlCl_3 , AlBr_3 , NbCl_5); реакцию проводили в тщательно эвакуированных растворах галоидалкилов ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$) и нитроалкилов (CH_3NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) при температурах $-90 \div 0^\circ$.

При окислении фенола (I) при $-80 \div -60^\circ$ наблюдается дублетный спектр э.п.р. (1 : 1) с константой расщепления $a = 4,12$ гс (рис. 1а). При повышении температуры до -30° интенсивность первоначального сигнала уменьшается и возникает новый семикомпонентный спектр, отвечающий, по-видимому, вторичным продуктам. Замена водорода гидроксильной группы фенола I на дейтерий приводит к изменению вида спектра э.п.р. Он представляет собой синглет с $\Delta H = 3,90$ гс. При повышении температуры этот сигнал переходит в спектр, совпадающий со спектром вторичных продуктов окисленного легкого I.

Структура исследованных фенолов * и параметры спектров э.п.р. соответствующих катион-радикалов

№ фенолов	R ₁	R ₂	R ₃	Константы расщепления, гс			
				a_{OH}^{H}	a_n^{H}	a_o^{H}	a_m^{H}
I	трет.-C ₄ H ₉	трет.-C ₄ H ₉	трет.-C ₄ H ₉	4,12	—	—	—
II	трет.-C ₄ H ₉	CH ₃	трет.-C ₄ H ₉	3,60	14,43	—	0,8
III	трет.-C ₄ H ₉	CH ₂ (C ₆ H ₅) (CH ₃)	трет.-C ₄ H ₉	3,90	18,90	—	0,8
IV	трет.-C ₄ H ₉	CH ₃	CH (CH ₃) C ₆ H ₅	3,20	14,20	4,99	0,8
V	H	трет.-C ₄ H ₉	трет.-C ₄ H ₉	3,20	—	3,20	1,58
VI	трет.-C ₄ H ₉	H	трет.-C ₄ H ₉	3,63	3,62	—	1,83
VII	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OH	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	3,20	3,20	2,50	1,56
VIII	трет.-C ₄ H ₉	OH	трет.-C ₄ H ₉	3,10	3,10	—	1,83/2,33
IX	трет.-C ₄ H ₉	OCH ₃	трет.-C ₄ H ₉	3,20	3,20	—	1,25/1,75



Окисление в сравнимых условиях фенола II с метильной группой в *n*-положении сопровождается появлением спектра э.п.р., состоящего из квадруплета (1:3:3:1, $a_1 = 14,43$ гс) дублетов (1:1, $a_2 = 3,60$ гс) (рис. 1б). В спектре э.п.р. окисленного фенола III наблюдается триплет (1:2:1, $a_1 = 18,90$ гс) дублетов (1:1, $a_2 = 3,90$ гс) (рис. 1в). Следует

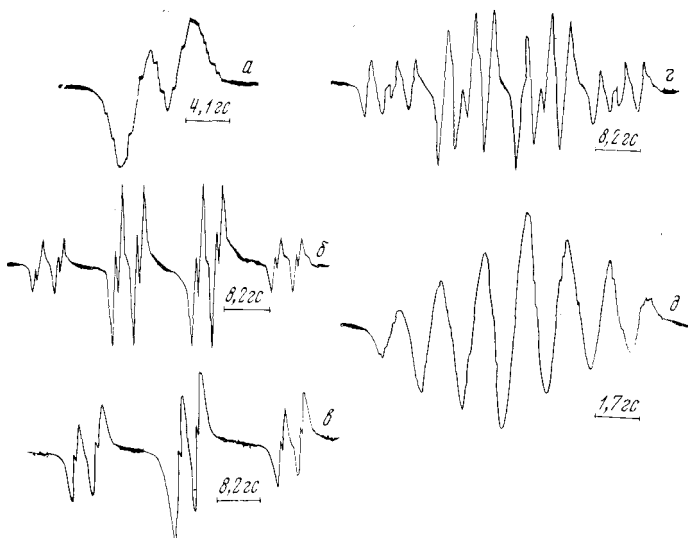


Рис. 1. Спектры э.п.р. катион-радикалов из фенолов: а — I, б — II, в — III, г — IV, д — V

отметить, что в компонентах дублетов рис. 1 а–в наблюдается дополнительное расщепление с $a_3 \approx 0,7$ гс.

Закономерности в изменении структуры спектров э.п.р. в зависимости от природы *n*-заместителя в феноле, а также изменение спектра при переходе от фенола —ОН к фенолу —OD свидетельствуют о том, что наблю-

дававшие нами спектры э.п.р. отвечают катион-радикалам из фенолов, образовавшимся в результате переноса одного электрона от фенола к окислителю. С.т.с. спектров э.п.р. этих катион-радикалов обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с протоном гидроксильной группы (дублетное расщепление, $a = 3,60-4,12$ гс) и α -протонами n -заместителя. Дополнительное расщепление ($\sim 0,7$ гс) линий в спектрах рис. 1 $a-v$ вызвано, по-видимому, взаимодействием неспаренного электрона с m -протонами бензольного кольца. Величина этого расщепления сравнима с шириной линий ($\Delta H = 1,4-2,0$ гс) и поэтому соответствующие компоненты не проявляются полностью в спектре э.п.р. Проведенная на ЭВМ IRA-5 по программе «ESR — SIM» реконструкция спектров хорошо согласуется с экспериментом и свидетельствует о том, что константа расщепления на m -протонах не превышает $0,8-0,9$ гс.

Опыты с легким и дейтерированным фенолом I, показавшие зависимость структуры спектра э.п.р. окисленного фенола от наличия в гидроксильной группе водорода или дейтерия, свидетельствуют о том, что эти атомы входят в состав образующихся парамагнитных частиц. Такими частицами могут быть только катион-радикалы. Как известно, при переходе от протона к дейтерону константа с.т.с. уменьшается в 6,5 раза ⁽¹⁾, что, с учетом большой ширины линий в спектре э.п.р., объясняет переход дублетной структуры спектра катион-радикала фенола I в синглетную.

На рис. 1 g, δ представлены спектры э.п.р. катион-радикалов, полученных в описанных выше условиях из фенолов IV, V, а в табл. 1 параметры этих спектров и спектров, полученных для соединений VI—IX.

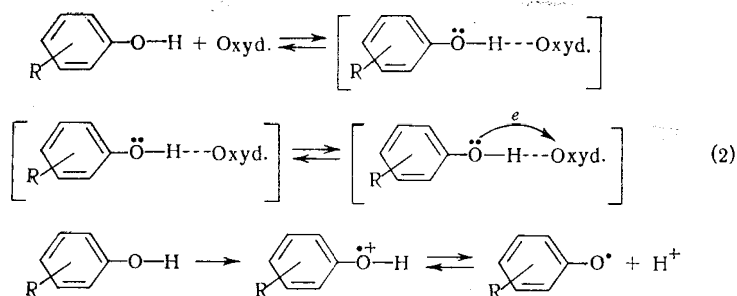
Сравнение параметров спектров э.п.р. катион-радикалов из фенолов II—IV (табл. 1) и соответствующих нейтральных феноксильных радикалов (1) показывает, что в случае катион-радикалов константы с.т.в. с α -протонами n -заместителя имеют большую величину. Это, по-видимому, может быть связано с более электрофильным характером заряженной группировки $-\dot{O}^+ - H$ по сравнению с группировкой $-O$, что приводит к увеличению вклада n -хиноидной структуры и соответствующему повышению величины константы с.т.в. с протонами n -заместителя.

Устойчивость исследованных катион-радикалов из фенолов в сильной мере зависит от температуры, среды и природы заместителей в бензольном кольце. Как указывалось, спектры э.п.р. регистрировались только при пониженных температурах, тогда как при комнатной и более высоких температурах катион-радикалы не наблюдались из-за малой устойчивости. Катион-радикалы фенолов II, IV устойчивы в среде галоидалкилов. При окислении фенола II в нитроэтаноле катион-радикалы обнаружить не удается, а спектр э.п.р. катион-радикала из IV мгновенно превращается в сложный спектр из 15 групп триплетов. Катион-радикал из VI устойчив как в C_2H_5Br , так и в нитроалкилах, тогда как катион-радикалы из V в бромистом этиле малоустойчивы.

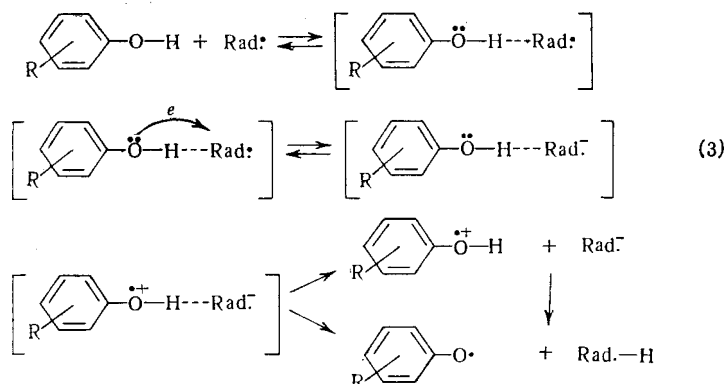
Полученные данные позволяют предложить следующий механизм окисления фенолов. Вначале происходит образование комплекса фенол — окислитель, в котором затем происходит перенос одного электрона от фенола к окислителю. Образовавшиеся при этом катион-радикал из фенола и молекула окислителя с полученным электроном могут претерпевать дальнейшие превращения как в «клетке», так и вне ее. В частности, катион-радикал из фенола может распадаться на нейтральный феноксильный радикал и протон, как это хорошо известно для аминных катион-радикалов ⁽⁶⁾.

При применении в качестве окислителя иона металла переменной валентности в результате переноса электрона происходит снижение его валентности, а в случае галогенидов алюминия перенос электрона осуществляется на катион $[AlHal_2]^+$, образованный при диссоциации Al_2Hal_6 .

Можно полагать, что взаимодействие фенолов с разнообразными радикалами ($Rad^{\cdot}$) и, в частности, первичный акт действия фенольных ингиби-



торов также включает первоначальный перенос одного электрона с последующей диссоциацией образовавшегося катион-радикала.



Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
22 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Походенко, Феноксильные радикалы, Киев, 1969, ² Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. ³ С. J. Pedersen, Ind. and Eng. Chem., 48, 1881 (1956). ⁴ Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, ЖФХ, 42, 1436 (1968); Е. Г. Фурман, Т. М. Абрамова и др., Теоретич. и эксп. хим., 6, 770 (1971). ⁵ W. T. Forbes, P. D. Sullivan, J. Am. Chem. Soc., 88, 2862 (1966); A. P. Barabas, W. F. Forbes, P. D. Sullivan, Canad. J. Chem., 45, 267 (1967); P. D. Sullivan, J. Magnetic Res., 5, 438 (1971). ⁶ L. Horner, J. Polymer Sci., 18, 438 (1955); Г. А. Разуваев и др., Журн. орг. хим., 1, 79 (1965).