

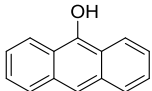
АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЫ АНТРОНА И ИХ ВЗАИМОСВЯЗИ С ЕГО СПОСОБНОСТЬЮ К ОКИСЛЕНИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ДМСО

Сердюк А. А., Касянчук М. Г.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАНУ
ganna.serdyuk@gmail.com

Скорость каталитического окисления антрона зависит от положения кето-енольного равновесия, на которое существенное влияние оказывают свойства среды. В случае антрона продукт его енолизации – антрол – по своему строению близок к фенолам, процессы окисления которых продолжают интенсивно изучаться. Квантово-химический расчет теплового эффекта реакции окисления этих соединений до соответствующих хинонов (табл.) показал, что тепловой эффект реакции окисления антрола существенно превышает по величине тепловые эффекты для реакции других фенолов. Такое поведение изучаемых соединений можно объяснить, приняв во внимание тот факт, что образование хинона приводит к потере энергии ароматической стабилизации молекулы вследствие нарушения её ароматичности. В случае антрола энергия ароматической стабилизации изменяющегося в результате окисления фрагмента молекулы оказывается относительно невелика, что делает возможным его окисление в условиях эксперимента. Для α -нафтола, фенола и *o*-крезола нарушение ароматичности сопряжено со значительными энергетическими затратами, что не может не отразиться на величине тепловых эффектов (табл.) и скоростях реакций. Также, высокая энергия ароматической стабилизации для α -нафтола, фенола и *o*-крезола приводит к тому, что данные соединения вне зависимости от природы растворителя существуют только в форме енолов, тогда как взаимный переход антрон $\leftrightarrow$ антрол осуществляется относительно легко и соотношение форм в растворе благодаря этому определяется свойствами (полярностью, основностью и т. п.) растворителя (табл.).

Таблица. Тепловые эффекты процессов енолизации и окисления до соответствующих хинонов для ряда фенолов (программный пакет MOPAC-2009; приближение COSMO)

Соединение	α -Нафтол 	Фенол 	<i>o</i> -Крезол 	Антрол 
Тепловые эффекты реакции окисления соединений до соответствующих хинонов				
ΔH_{vac} , ккал/моль	-69.17	-59.23	-58.47	-80.70
ΔH_{DMSO} , ккал/моль	-97.86	-88.57	-87.78	-108.67
Тепловые эффекты кето-енольной таутомеризации (образования 1 молекулы енола из соответствующего кетона)				
ΔH_{vac} , ккал/моль	21.29	38.53	33.74	6.77
ΔH_{DMSO} , ккал/моль	21.78	39.1	34.29	7.28

Структурные особенности антрона обеспечивают повышенную лабильность протонов в 10 положении за счет того, что они активированы двумя ароматическими кольцами. Образование дополнительного ароматического секстета при енолизации не сопровождается существенным повышением энергии ароматической стабилизации, что делает возможным окисление молекулы в относительно мягких условиях.