

На правах рукописи



СУДАРИКОВ ДЕНИС ВЛАДИМИРОВИЧ

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФОКСИДОВ
ДИОКСИДОМ ХЛОРА**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена в Институте химии Коми научного центра
Уральского Отделения РАН

Научный руководитель: доктор химических наук,
член-корреспондент РАН
Кучин Александр Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Артемов Александр Николаевич

доктор химических наук,
профессор
Гринвальд Иосиф Исаевич

Ведущая организация: **Институт металлоорганической
химии им. Г.А.Разуваева РАН**

Защита состоится «14» ноября в 13⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском
государственном техническом университете им. Р.Е. Алексева по
адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Нижегородского государственного технического университета им.
Р.Е. Алексева.

Автореферат разослан 14/ октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор  Соколова Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Окисление сульфидов и сульфоксидов – один из способов получения сульфонов, которые находят широкое применение в медицине, органическом синтезе и как мономеры для получения ценных полимерных материалов. Для этого используются различные окислители: пероксид водорода, пероксиокислоты, гидропероксиды, хлор, оксиды азота, кислород или озон, а также каталитические системы на основе комплексных соединений переходных металлов (W, Mo, V).

Перспективным окислителем может быть диоксид хлора – доступный многотоннажный продукт, который используется в качестве отбеливающего агента и в водоочистке. Однако его реакции с сераорганическими соединениями мало изучены.

В Институте Химии Коми НЦ УрО РАН была изучена реакционная способность диоксида хлора в реакциях окисления различных сульфидов. В результате проведенных исследований установлено, что ClO_2 является хемоселективным окислителем, и его реакционную способность можно регулировать, меняя условия реакции (соотношение реагентов, температуру, время реакции, растворитель). Поэтому, представляет интерес дальнейшее изучение реакционной способности диоксида хлора и расширение области его синтетического применения для получения сульфонов.

Однако, органические сульфоксиды медленно, с небольшой конверсией и большим количеством побочных продуктов окисляются диоксидом хлора, поэтому реакция окисления сульфоксидов в сульфоны может быть хорошей моделью для проведения каталитического окисления.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН по темам НИР «Разработка методов синтеза и окисления сера- и кислородсодержащих органических соединений»

Автор выражает глубокую признательность своим научным руководителям Кучину Александру Васильевичу и Рубцовой Светлане Альбертовне за помощь и поддержку при выполнении данной работы.

(№ Гос. регистрации 01.2.00102724) и «Научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сырья; синтез хиральных функциональных производных изопреноидов, липидов и природных порфиринов для получения новых физиологически активных веществ и материалов (№ Гос. регистрации 0120.0 604259). Научные исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ № 04-03-96010-p2004урал_a) и при поддержке Президента Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ, грант НШ-4028.2008.3).

Цель работы

Изучение закономерностей протекания реакций каталитического и некаталитического окисления органических сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора; поиск новых методов хемоселективного окисления органических сульфидов и сульфоксидов в сульфоны; расширение области синтетического применения диоксида хлора.

Научная новизна

- Впервые проведено каталитическое окисление сульфоксидов диоксидом хлора и установлено, что в присутствии каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$ хемоселективно образуются сульфоны;
- Установлено, что основным интермедиатом и активным окислителем органических сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора в присутствии $\text{VO}(\text{acac})_2$ является $\text{VO}_2(\text{acac})$ в неполярных растворителях, VO_2^+ (ванадий (V) диоксокаation) в уксусной кислоте;
- Ацетилацетонат ванадила проявляет свойства катализатора окисления и ингибитора хлорирования сульфоксидов;
- Выявлено, что взаимодействие сульфоксидов с диоксидом хлора в отсутствие катализатора приводит к образованию хлорированных продуктов; повышение температуры приводит к увеличению конверсии сульфоксидов и выходов хлорсульфоксидов; методом спиновых ловушек обнаружены аддукты радикалов хлора в системе.

Практическая значимость

Разработана новая окислительная система на основе $\text{ClO}_2\text{-VO}(\text{асас})_2$, которая показала себя как селективный окислитель в реакциях каталитического окисления диалкил- и алкиларилсульфидов и сульфоксидов, позволяющая получать сульфоны с высокими препаративными выходами.

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на VIII Молодежной научной школе-конференции по органической химии, 2005, г. Казань; XXIV Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике, 2006, г. Москва; IX Молодежной научной школе-конференции по органической химии, 2006, г. Москва; X Молодежной научной школе-конференции по органической химии, 2007, г. Уфа; I Всероссийской молодежной научной конференция «Молодежь и наука на севере», 2008, Сыктывкар; 23rd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, 2008, Moscow.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 статьи (2 из них в рецензируемых журналах) и тезисы 6 докладов на конференциях.

Объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, библиографического списка литературы и приложения, которые содержат 170 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 70 схем, 11 рисунков и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности рассматриваемой проблемы, сформулирована цель работы. В литературном обзоре собрана информация о реакционной способности диоксида хлора и комплексов

ванадия в реакциях окисления различных классов органических соединений. Далее следуют результаты исследования и их обсуждение. В экспериментальной части описано проведение эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основное направление работы посвящено исследованию реакций каталитического и некаталитического окисления различных органических сульфоксидов диоксидом хлора.

Предварительно нами было проведено окисление органических сульфидов избытком диоксида хлора. При окислении дипропил- и метилфенилсульфидов избытком диоксида хлора в отсутствие катализатора при комнатной температуре основными продуктами были сульфоксиды, выход сульфонов не превышал 20–30 %. В числе побочных продуктов обнаружены хлорированные сульфоксиды, дисульфиды и эфиры, получаемые, по-видимому, при гомолитическом разрыве связи C–S.

Поэтому реакция окисления сульфоксидов в сульфоны может быть хорошей моделью для проведения каталитического окисления.

Был использован ряд катализаторов ($\text{Cr}(\text{асас})_3$, $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{VO}(\text{асас})_2$) для реакции окисления органических сульфидов и сульфоксидов диоксидом хлора.

При окислении сульфоксидов в присутствии каталитических количеств $\text{Cr}(\text{асас})_3$ и соотношении сульфоксид: ClO_2 , равном 1:0.5, конверсия сульфоксидов составила 100 %, но кроме сульфонов в числе продуктов обнаружены хлорированные сульфоны.

При окислении сульфоксидов в присутствии каталитических количеств $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3COOH не было обнаружено заметного каталитического эффекта.

При окислении сульфоксидов диоксидом хлора при соотношении сульфоксид: ClO_2 , равном 1:0.5, в присутствии $\text{VO}(\text{асас})_2$ образуются сульфоны с количественными выходами.

Идентификация и установление структур продуктов реакций проведены методами газожидкостной хроматографии, хромато-масс

спектрометрии, тонкослойной хроматографии, элементного анализа, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии.

Нами был использован ClO_2 , получаемый промышленным способом в виде водного раствора с концентрацией 5–7 г/л на ОАО “Монди Сыктывкарский ЛПК”.

Окисление органических сульфоксидов диоксидом хлора в условиях катализа $\text{VO}(\text{acac})_2$

Недостатком многих известных процессов окисления органических сульфидов является низкая хемоселективность. Нами разработан метод окисления сульфоксидов, который позволяет получать сульфоны различного строения с высоким выходом.

В настоящей работе представлены результаты окисления сульфоксидов диоксидом хлора в присутствии каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$. Каталитическое окисление дипропил- (**1a**), метилфенил- (**2a**), метил-*n*-бутил- (**3a**), *n*-пропил-*n*-бутил- (**4a**) сульфоксидов при комнатной температуре при мольном соотношении субстрат:окислитель, равном 1:0.5, в CH_2Cl_2 и CH_3COOH приводит к образованию сульфонов (**1b**, **2b**, **3b**, **4b**) с выходом 52–96 % (схема 1, таблица 1). Минорными продуктами являются хлоропроизводные сульфоксидов.

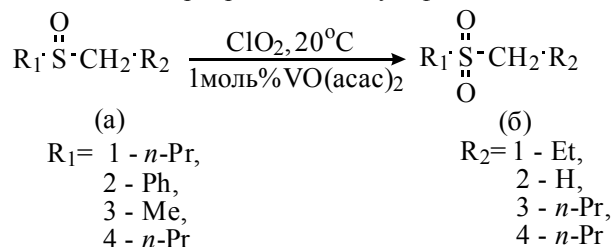


Схема 1. Окисление сульфоксидов диоксидом хлора в присутствии каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$

Так, при окислении **1a** диоксидом хлора в CH_3COOH при комнатной температуре и соотношении сульфоксид:окислитель, равном 1:0.5, в присутствии каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$ конверсия сульфоксида составляет 100%, выход сульфона **1b** – 86%. В смеси присутствуют два минорных монохлорсульфоксида (схема 2).

Окисление сульфоксидов в системе растворитель– $\text{VO}(\text{acac})_2$ – ClO_2

№	Сульфоксид	Растворитель	Конверсия, %	Выход сульфона, %
1	<i>n</i> -Pr ₂ SO	AcOH	100	86
2	MeS(O)Ph		99	94
3	MeS(O) <i>n</i> -Bu		100	92
4	<i>n</i> -PrS(O) <i>n</i> -Bu		100	96
5	Ph ₂ SO		54	50
6	PhCH ₂ S(O)Ph		100	56
1	<i>n</i> -Pr ₂ SO	CH ₂ Cl ₂	100	73
2	MeS(O)Ph		98	96
3	MeS(O) <i>n</i> -Bu		93	84
4	<i>n</i> -PrS(O) <i>n</i> -Bu		95	85
5	Ph ₂ SO		60	52

* мольное соотношении сульфоксид: ClO_2 : $\text{VO}(\text{acac})_2 = 1:0.5:0.01$; $t = 20^\circ\text{C}$

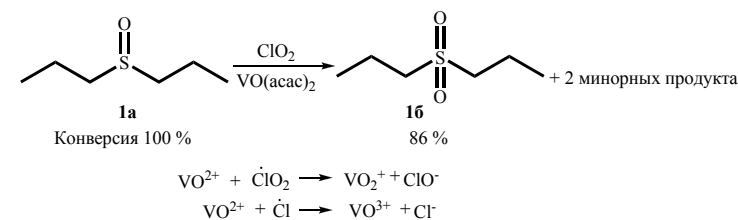


Схема 2. Окисление дипропилсульфида диоксидом хлора в CH_3COOH при комнатной температуре и соотношении сульфоксид:окислитель = 1:0.5 в присутствии каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$

При окислении **2a** диоксидом хлора в CH_3COOH при комнатной температуре и соотношении сульфоксид:окислитель, равном 1:0.5, в присутствии каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$ конверсия сульфоксида составляет 99%, выход сульфона – 98%. В смеси присутствует небольшое количество хлорометилсульфинилбензола **2b** (схема 3).

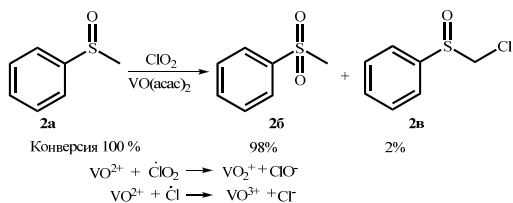


Схема 3. Окисление метилфенилсульфоксида диоксидом хлора в CH_3COOH при комнатной температуре и соотношении сульфоксид:окислитель = 1:0.5 в присутствии каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$

При окислении сульфоксида с электроакцепторными группами (дифенилсульфоксид) **5a** конверсия не превышает 60%. Это можно объяснить более низким эффективным зарядом на атоме серы сульфинильной группы, чем у сульфоксидов с электронодонорными заместителями.

При окислении бензилфенилсульфоксида (**6a**) даже в условиях катализа наблюдается повышенное содержание хлорированных продуктов: хлоробензилфенилсульфоксида (**6в**) с выходом 32% и хлоробензилфенилсульфона (**6з**) с выходом 10%. Возможно это связано с существованием конкурирующих реакций радикалов хлора с ванадием (V^{+4}) и бензилфенилсульфоксидом (схема 4). В составе продуктов также присутствовал бензальдегид (2%), образующийся в результате разрыва C–S связи.

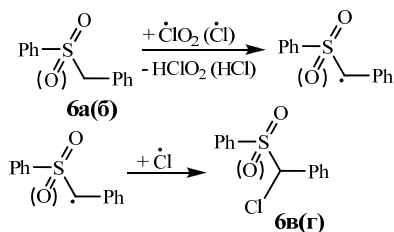


Схема 4. Механизм образования хлорированных продуктов в реакции бензилфенилсульфоксида с ClO_2

Дополнительные эксперименты показывают, что прямое окисление **1a** и **2a** в соотношении субстрат:окислитель, равном 1:1, в присутствии

каталитических количеств $\text{VO}(\text{acac})_2$ приводит к образованию соответствующих сульфонов с выходами 75–92%.

Исследование механизма каталитического действия $\text{VO}(\text{acac})_2$

В подтверждение действия $\text{VO}(\text{acac})_2$ как катализатора переноса кислорода были проведены дополнительные ЭПР и ^{51}V ЯМР эксперименты.

Известно, что ванадил ион имеет спектр ЭПР (октет с константой на ванадии порядка 10.8 мТ) (рис. 1). Диоксид хлора также имеет спектр ЭПР (квартет с константой на хлоре порядка 1.7 мТ) (рис. 2).

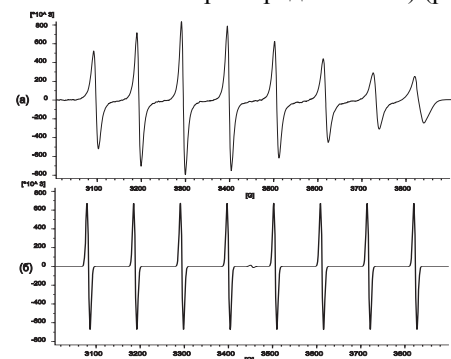


Рис. 1. ЭПР спектр (а) системы метилфенилсульфоксид– $\text{VO}(\text{acac})_2$ в CH_3COOH ; (б) теоретически рассчитанный программой WinEPR SimFonia для VO^{2+}

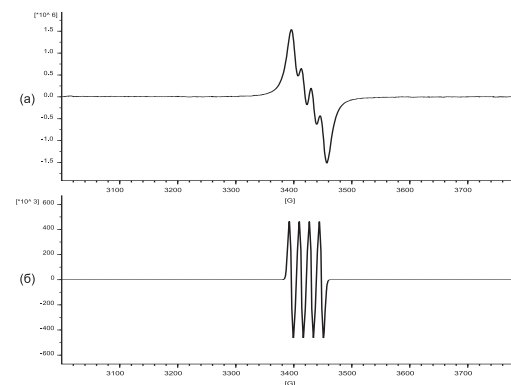


Рис. 2. ЭПР спектры (а) системы метилфенилсульфоксид– $\text{VO}(\text{acac})_2$ после прибавления диоксида хлора в AcOH ; (б) теоретически рассчитанный программой WinEPR SimFonia для ClO_2

При добавлении в систему сульфоксид–VO(асас)₂–растворитель диоксида хлора спектр ЭПР ванадил-иона мгновенно исчезает. При полном исчезновении спектра ванадила появляется спектр ЭПР диоксида хлора. При нагревании ампулы до температуры окружающей среды по истечении 15 мин постепенно исчезает спектр ЭПР диоксида хлора и вновь появляется спектр ЭПР ванадил-иона.

Поскольку все реакции окисления органических сульфоксидов были проведены в уксусной кислоте и хлористом метиле, ЯМР эксперименты на ядрах ⁵¹V также были проведены в аналогичных дейтерированных растворителях.

Взаимодействие диоксида хлора с ацетилацетонатом ванадила при мольном соотношении VO(асас)₂:ClO₂, равном 1:2, в CDCl₃ приводит к появлению на спектре ⁵¹V ЯМР единственного сигнала в области -488 м.д (рис 3). Дополнительными экспериментами в аналогичном растворителе показано, что данный сигнал характерен для соединения состава VO₂(асас), полученного путем взаимодействия NH₄VO₃ с ацетилацетоном в кислой среде.

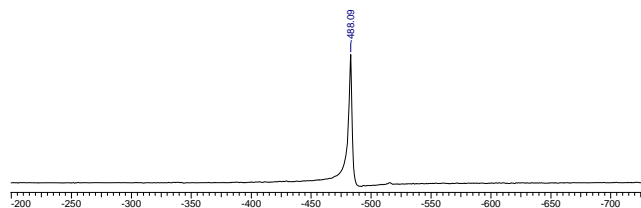


Рис. 3. ⁵¹V ЯМР спектр VO₂(асас) в CDCl₃, полученный при взаимодействии VO(асас)₂ и ClO₂ при 20°С

Последующее прибавление в систему избытка субстрата (ДМСО) приводит к образованию второго сигнала в области -498 м.д., что можно объяснить образованием аддукта VO₂⁺–сульфоксид (рис. 4). По истечению времени оба сигнала исчезают.

Взаимодействие диоксида хлора с ацетилацетонатом ванадила при мольном соотношении VO(асас)₂:ClO₂, равном 1:2, в CD₃COOD также приводит к появлению на спектре ⁵¹V ЯМР единственного сигнала в области -579 м.д. Дополнительными экспериментами в аналогичном растворителе показано, что данный сигнал характерен для ванадий (V) диоксокациона VO₂⁺, полученного путем растворения NH₄VO₃ в CD₃COOD. Аналогичное появление второго сигнала в области -519 м.д.

после введения субстрата в систему свидетельствует о координации сульфоксида на металлоцентре.

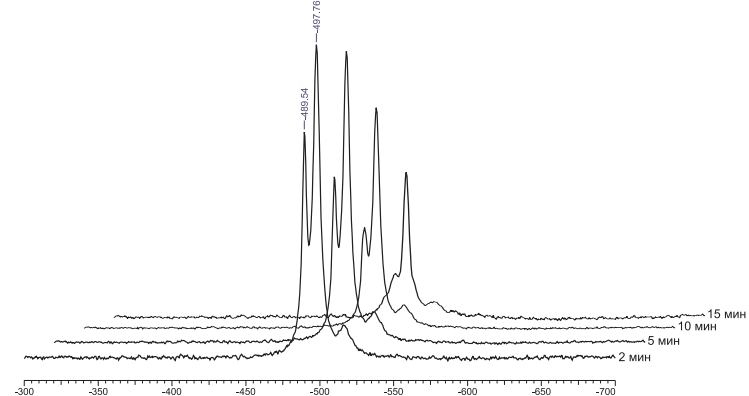


Рис. 4. ⁵¹V ЯМР спектр системы VO(асас)₂–ClO₂ в CDCl₃ после добавления избытка ДМСО при 20°С

Таким образом, в реакции сульфоксид выступает и как электронодонорный лиганд, и как субстрат.

При окислении сульфоксидов иодозилбензолом, катализируемом саленовыми комплексами хрома (V), предлагают механизм¹, в котором осуществляется двухэлектронный перенос от металла к сульфоксиду. При этом аддукт VO₂⁺–сульфоксид выступает активным окислителем в системе ClO₂–сульфоксид–растворитель (схема 5).

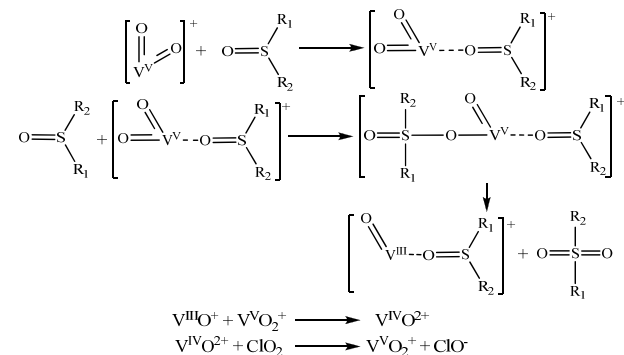


Схема 5. Предполагаемая схема действия катализатора, основанная на двухэлектронном переносе

¹ Rajagopal S., Pitchumani K., Venkataramanan N.S., Premisingh S., *Electronic and Steric Effects on the Oxygenation of Organic Sulfides and Sulfoxides with Oxo(salen)chromium(V) Complexes* // *J. Org. Chem.* 2003. – №68. – P. 7460–7470

В противоположность этому механизму, в литературе² также описан механизм одноэлектронного окисления сульфоксидов. При окислении ряда алкиларилсульфоксидов различного строения хромовой кислотой в системе вода–уксусная кислота, основываясь на кинетических параметрах, авторы установили, что ρ -параметр уравнения Гаммета для данного типа реакций равен (-0.8). Известно, что низкие значения ρ -параметра (-0.5 – -1.5) выражения для линейной зависимости свободных энергий характеризуют процессы с одноэлектронной передачей электронов.

Мы склоняемся к механизму, в котором ванадий является одноэлектронным переносчиком, так как во многих процессах окисления органических соединений он участвует, вовлекая пару V^V-V^{IV} . При этом сульфоксид на первой стадии координируется на металлоцентре; далее окисляется до катион-радикала сульфоксида, с последующим доокислением в сульфон. Исходя из предложенного механизма, можно предположить, что непосредственно окислителем сульфоксида является не диоксид хлора, а соединения ванадия в высшей степени окисления, предположительно VO_2^+ (ванадий (V) диоксокатион) в уксусной кислоте, который в ходе реакции восстанавливается до VO^{2+} . В целом, в реакции $VO(acac)_2$ будет являться одноэлектронным переносчиком (схема 6).

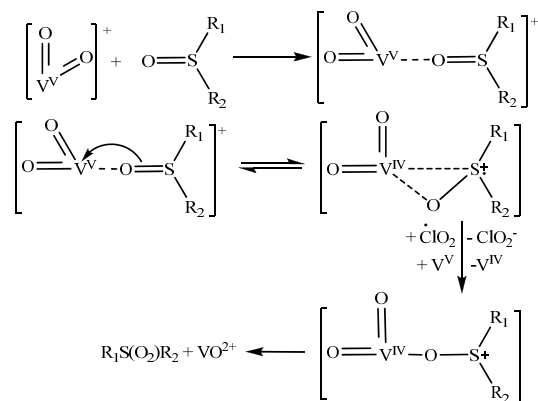


Схема 6. Предполагаемая схема действия катализатора, основанная на одноэлектронном переносе

² Srinivasan C, Chellamani A., Rajagopal S., *Mechanism of the oxidation of alkyl aryl and diphenyl sulfides by chromium(VI)* // *J. Org. Chem.* – 1985. – V.50. – №8. – P.1201–1205.

При окислении дипропил- и метилфенилсульфоксида VO_2^+ в 5% H_2SO_4 , при соотношении сульфоксид: VO_2^+ , равном 1:1, единственными продуктами являются сульфоны с выходами 36 и 20 % соответственно.

Окисление органических сульфоксидов диоксидом хлора в отсутствие катализатора

При окислении дипропил- и метилфенилсульфоксидов в отсутствие катализатора при комнатной температуре конверсия сульфоксидов не превышала 20–30%. Продуктами реакции являются сульфоны и хлоропроизводные сульфоксидов. Например, при окислении **1a** диоксидом хлора в CH_3COOH при 20°C и соотношении сульфоксид:окислитель, равном 1:0.5, конверсия сульфоксида составляет 28%, выход сульфона (**1б**) 14%, 2-хлоро-1-(пропилсульфинил)пропана (**1в**) – 1%, 1-хлоро-3-(пропилсульфинил)пропана – 13% (схема 7).

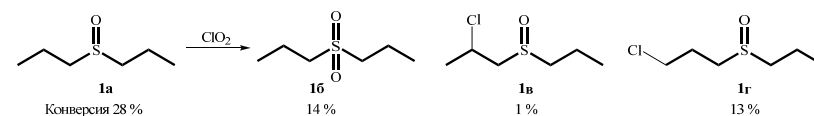


Схема 7. Окисление дипропил сульфоксида диоксидом хлора в CH_3COOH при комнатной температуре и соотношении сульфоксид:окислитель = 1:0.5

Из дипропилсульфоксида при 80°C получен сульфон **1б** (выход 12%) и два монохлорпроизводных сульфоксида: 2-хлоро-1-(пропилсульфинил)пропан (**1в**) – 8% и 1-хлоро-3-(пропилсульфинил)пропан (**1г**) – 62% (схема 8).

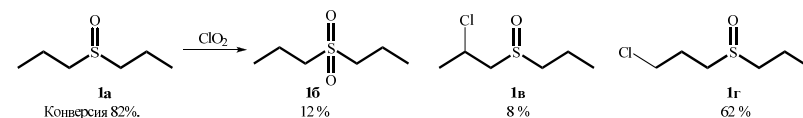


Схема 8. Окисление дипропилсульфоксида диоксидом хлора в CH_3COOH при 80°C и соотношении сульфоксид:окислитель = 1:0.5

В таблице 2 показана температурная зависимость взаимодействия **1a** с диоксидом хлора в соотношении сульфоксид:окислитель, равном 1:0.5, в CH_3COOH . Из таблицы видно, что при увеличении температуры

реакции снижается относительная селективность образования сульфона и увеличивается образование хлорированных продуктов.

Таблица 2

Температурная зависимость взаимодействия ди-*n*-пропилсульфоксида с диоксидом хлора

Температура, °С	Конверсия, %	Выход, %		
		2-хлоро-1-(пропилсульфинил)пропана	1-хлоро-3-(пропилсульфинил)пропана	дипропилсульфона
20	28	1	13	14
50	46	2	30	14
80	82	8	62	12

* мольное соотношении сульфоксид:окислитель = 1:0.5

При окислении **2a** диоксидом хлора в CH_3COOH при 20°C и соотношении сульфоксид:окислитель, равном 1:0.5, конверсия сульфоксида составляет 22%, выход сульфона 8%, хлорометилсульфинилбензола **2в** – 14% (схема 9, табл. 3)

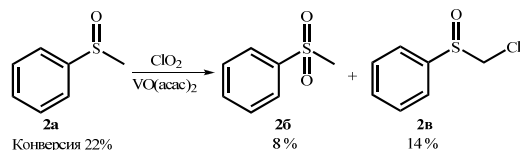


Схема 9. Окисление метилфенилсульфоксида диоксидом хлора в CH_3COOH при 20°C и соотношении сульфоксид/окислитель = 1:0.5

Повышение температуры до 80°C приводит к увеличению конверсии сульфоксидов до 82–89% в CH_3COOH . В случае с метилфенилсульфоксидом выходы метилфенилсульфона и хлорометилсульфинилбензола составляют 22 и 67% соответственно (схема 10 табл. 3).

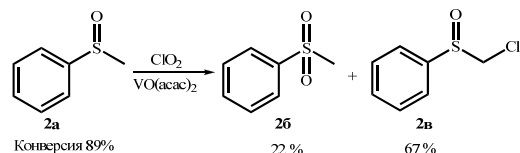


Схема 10. Окисление метилфенилсульфоксида диоксидом хлора в CH_3COOH при 80°C и соотношении сульфоксид/окислитель = 1:0.5

В таблице 3 показана температурная зависимость взаимодействия **2a** с диоксидом хлора в соотношении сульфоксид:окислитель, равном 1:0.5, в CH_3COOH . Из таблицы видно, что, как и в случае с дипропилсульфоксидом, при увеличении температуры наблюдается аналогичное снижение относительной селективности образования метилфенилсульфона и увеличение выхода хлорометилсульфинилбензола.

Таблица 3

Температурная зависимость взаимодействия метилфенилсульфоксида с диоксидом хлора

Температура, °С	Конверсия, %	Выход, %	
		хлорометилсульфинилбензола	метилфенилсульфона
20	22	14	8
50	37	28	9
80	89	67	22

* мольное соотношении сульфоксид:окислитель = 1:0.5

Методом ЭПР с применением спиновой ловушки фенил-*трет*-бутилнитрона (ФБН) было обнаружено, что при окислении дипропил- и метилфенилсульфоксида диоксидом хлора появляются парамагнитные частицы – аддукты радикала с ФБН (рис. 6).

На рисунке 6 представлены ЭПР спектры аддуктов ФБН (суперпозиция спектров двух веществ α -хлор-бензил-*трет*-бутилнитроксида и бензоил-*трет*-бутилнитроксида [на спектре помечено *]) в реакции ди-*n*-пропилсульфоксида в толуоле при 253 К с диоксидом хлора (а) и рассчитанный программой WINEPR SimFonia для аддукта ФБН с $\text{Cl}\cdot$ (б). Спектр наблюдался ранее в реакции метилфенилсульфоксида с диоксидом хлора.

Константы в спектре уточняли путем моделирования спектра в программе WINEPR SimFonia. Спектр α -хлор-бензил-*трет*-бутилнитроксида представляет собой дублет квартетов триплетов. Дублет с константой СТВ $A^H = 0.075$ мТ возникает в результате расщепления неспаренного электрона на β -водородном атоме. Перекрывающиеся квартеты соответствуют расщеплению на изотопах ^{35}Cl (75.4%, $A_{35}^{\text{Cl}} = 0.605$ мТ) и ^{37}Cl (24.6%, $A_{37}^{\text{Cl}} = 0.488$ мТ).

Наибольшую константу расщепления $A^N = 1.212$ мТ дает азот. Механизм образования α -хлор-бензил-*трет*-бутилнитроксида показан в схеме 10.

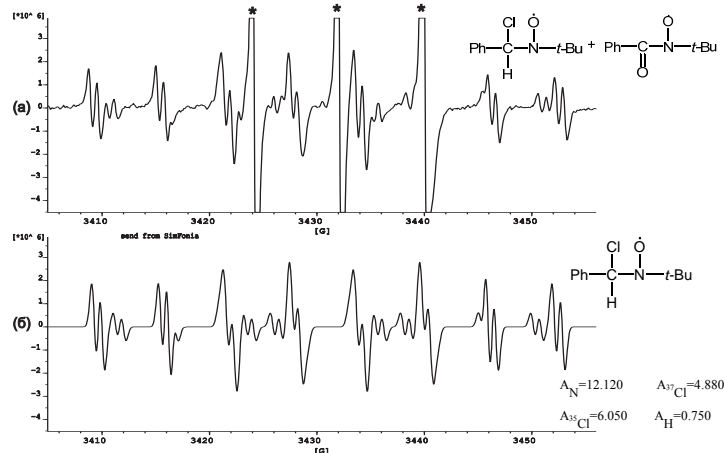


Рис. 6. ЭПР спектры (а) аддуктов ФБН в реакции ди-*n*-пропилсульfoxида с диоксидом хлора; (б) рассчитанный программой WINEPR SimFonia для аддукта ФБН с $\text{Cl}\cdot$

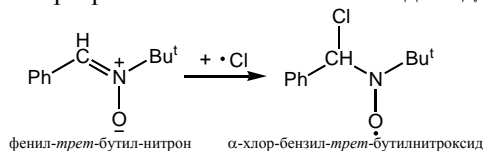


Схема 10. Образование α -хлор-бензил-*трет*-бутилнитроксида

В спектре соединения бензоил-*трет*-бутилнитроксида $\{*\}$ наблюдается триплет с константой расщепления $A^N = 0.81$ мТ. Бензоил-*трет*-бутилнитроксида образуется в результате непосредственного взаимодействия диоксида хлора с фенил-*трет*-бутил-нитроном. Механизм образования бензоил-*трет*-бутилнитроксида предположительно следующий (схема 11).

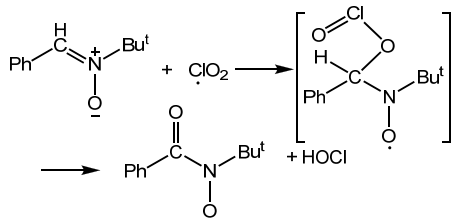


Схема 11. Механизм образования бензоил-*трет*-бутилнитроксида

Существование α -хлор-бензил-*трет*-бутилнитроксида в системе сульфоксид–растворитель– ClO_2 – $\text{VO}(\text{acac})_2$ является прямым доказательством наличия радикалов хлора. Образование хлоропроизводных соединений, по-видимому, связано не с прямым взаимодействием с диоксидом хлора, а с реакциями радикалов, образующихся при его термоллизе.

Выводы

1. Установлено, что окисление сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора в присутствии $\text{VO}(\text{acac})_2$ протекает хемоселективно.
2. Обнаружено, что основным интермедиатом и активным окислителем органических сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора в присутствии $\text{VO}(\text{acac})_2$ являются $\text{VO}_2^+(\text{acac})$ в неполярных растворителях, VO_2^+ (ванадий (V) диоксокатион) в уксусной кислоте.
3. Реакция окисления органических сульфоксидов в сульфоны диоксидом хлора в присутствии $\text{VO}(\text{acac})_2$ протекает по механизму оксопереноса. Предложена схема окисления сульфоксидов в сульфоны в присутствии $\text{VO}(\text{acac})_2$.
4. Ацетилацетонат ванадила проявляет свойства катализатора окисления и ингибитора хлорирования сульфоксидов.
5. Найдено, что окисление сульфоксидов диоксидом хлора в отсутствие катализатора приводит к образованию хлорированных продуктов; методом спиновых ловушек обнаружены аддукты радикалов хлора в системе.
6. Выявлено, что повышение температуры вызывает рост конверсии сульфоксидов и выходов хлорсульfoxидов, при этом относительная селективность образования сульфонов снижается.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Sudarikov D.V., Rubtsova S.A., Kutchin A.V. $\text{VO}(\text{acac})_2$ -catalyzed oxidation of sulfoxides to sulfones using chlorine dioxide // *Mendeleev Comm.* – 2008, – V. 18. – № 4. – P. 225–226.

2. Судариков Д.В., Куропатов В.А., Рубцова С.А., Черкасов В.К., Кучин А. В. Каталитическое окисление сульфоксидов диоксидом хлора // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология – 2008. – Т. 51. – № 10. – С. 112–115.
3. Судариков Д.В. VO(асас)₂-катализируемое окисление сульфоксидов диоксидом хлора // Ежегодник Института Химии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2008. – С. 37–42.
4. Судариков Д.В., Логинова И.В. Окисление функциональных и полифункциональных сульфидов диоксидом хлора // VIII Молодежная научная школа-конференция по орг. химии: Тез. докл. – Казань, 2005. – С. 34.
5. Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А. В. Окисление сульфидов до сульфонов диоксидом хлора // IX Молодежная научная школа-конференция по орг. химии: Тез. докл. – Москва, 2006. – С. 346.
6. Судариков Д.В. Первый пример VO(асас)₂-катализируемого окисления сульфоксидов диоксидом хлора // X Молодежная научная школа-конференция по орг. химии: Тез. докл. – Уфа, 2007. – С. 277.
7. Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А. В. Каталитическое окисление сульфоксидов диоксидом хлора // I Всероссийская молодежная научная конференция «Молодежь и наука на севере»: Мат. докл. – Сыктывкар, 2008. – С. 112.
8. Sudarikov D.V., Rubtsova S.A., Kurapatov V.A., Cherkasov V.K., Kutchin A.V. Catalytic oxidation of sulfoxides by chlorine dioxide // ISOCS-23: Abstracts – Moscow, 2008. – P. 143–144.
9. Rubtsova S.A., Loginova I.V., Lezina O.M., Sudarikov D.V., Ashikhmina E.V., Kutchin A.V. Reactions of chlorine dioxide with organic sulfur compounds// ISOCS-23: Abstracts – Moscow, 2008. – P. 60.

Лицензия № 0047 от 10.01.1999

Заказ № 116 Тираж 100 экз.

Издательство Коми научного центра УрО РАН
167982, ГСП, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48