

苯酚衍生物的氧化反应动力学

张培志¹, 潘玉露¹, 陈 凯¹, 周 杨¹, 王广翔¹, 叶晗迪¹, 吴 军², 申秀英¹

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江大学 化学系, 杭州 310027)

摘 要: 采用 Fenton 试剂探索苯酚衍生物的氧化反应动力学, 考察了反应时间、温度及取代基等对降解速率的影响。结果表明, 随着反应时间增加和温度升高, 化合物的氧化速率明显加快; 取代基的位置与反应速率有一定的关系。在 25~45 °C 的温度范围内, 其氧化降解符合假一级反应动力学模型, 获得了各衍生物的活化能(49.05~65.19 kJ/mol)、活化焓(46.54~62.67 kJ/mol)及 Gibbs 自由能(95.94~96.62 kJ/mol)数据。

关键词: 苯酚衍生物; Fenton 试剂; 取代基效应; 反应动力学

中图分类号: TQ450.7

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2015)06-0516-05

Oxidation reaction kinetics of phenol derivatives

ZHANG Peizhi¹, PAN Yulu¹, CHEN Kai¹, ZHOU Yang¹,
WANG Guangxiang¹, YE Handi¹, WU Jun², SHEN Xiuying¹

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Reaction kinetics study on oxidative degradation of phenol derivatives was carried out by Fenton reagent. The effects of reaction time, temperature and substituent on degradation were investigated. The results showed that the oxidative degradation rates of the compounds increase obviously with increasing both the reaction time and temperature. The positions of the substituents have a certain relationship with the reaction rates. The kinetics equation of the compounds with Fenton reagent was described with a pseudo-first-order kinetics model at the temperature of 25-45°C. The data of activation energy (49.05-65.19 kJ/mol), activation enthalpy(46.54-62.67 kJ/mol) and Gibbs free energy(95.94-96.62 kJ/mol) were obtained.

Key words: phenol derivatives; Fenton reagent; substituent effects; reaction kinetics

收稿日期: 2015-08-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071720)

作者简介: 张培志(1962—), 女, 浙江省宁波人, 教授, 硕士, 主要从事有机化学及应用化学的教学和研究。

取代的苯氨基甲基苯酚衍生物,是一类合成高效低毒的嘧啶苄胺类油菜田除草剂的关键中间体^[1]。酚类化合物的废水较难降解,且对微生物有毒害作用,目前对于酚的处理可以采用萃取法、吸附法、焚烧法、氧化法和生化法等^[2]。

Fenton 试剂是一种高效的氧化试剂,它产生的高活性、短寿命的羟基自由基,可以对反应体系中的有机物进行氧化反应、攫氢反应^[3-4],对有毒有害的有机污染物具有极强的氧化降解能力,因而广泛应用于农药、工业废水等的处理^[5]。

本研究采用 Fenton 氧化技术,考察反应时间、温度及取代基效应对反应的影响,探索氧化降解苯酚衍生物的可行性。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

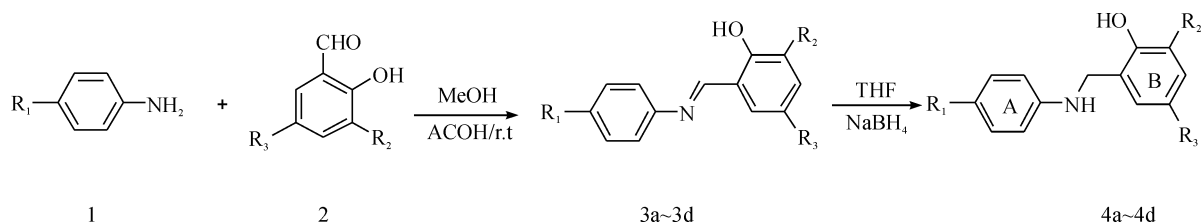
核磁共振仪 Bruker Advance DMX400 (400 M), 高效液相色谱仪 Waters2695 带紫外检测器 Waters2489(美国 Waters 公司), Hypersil ODS-C18 反相色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm), KQ-100 型超声波清洗器, SPX-100B-Z 生化培养箱等。

色谱纯甲醇和乙腈(Scharlau 公司), 3,5-二溴-水杨醛、苯胺、醋酸、四氢呋喃、硼氢化钠、盐酸、氢氧化钠、甲醇、双氧水等试剂均为市售分析纯, 纯净水(杭州娃哈哈有限公司)。

2-(4-氯苯氨基)甲基苯酚(4a)、2-苯氨基甲基-4,6-二溴苯酚(4b)、2-(4-氟苯氨基)甲基-4,6-二溴苯酚(4c)、2-(4-氯苯氨基)甲基-4,6-二溴苯酚(4d)为自制产品, 经多次提纯后, 纯度≥98.5%。

1.2 化合物合成

化合物合成反应式^[6]:



(4a: R₁ = Cl, R₂ = R₃ = H; 4b: R₁ = H, R₂ = R₃ = Br; 4c: R₁ = F, R₂ = R₃ = Br; 4d: R₁ = Cl, R₂ = R₃ = Br)

常温下, 在 50 mL 烧瓶中加入化合物 1(2 mmol)和化合物 2(2 mmol), 用 10 mL 甲醇溶解, 滴加数滴冰醋酸, 搅拌反应 1 h, 过滤, 用 10 mL 四氢呋喃溶解, 缓慢加入硼氢化钠(3 mmol), 搅拌反应 0.5 h, 调节 pH 值在 7 左右, 经浓缩, 乙酸乙酯萃取, 饱和碳酸氢钠洗涤, 无水硫酸镁干燥, 最后用乙醇-水重结晶, 得化合物 4b~4d。

2-苯氨基甲基-4,6-二溴苯酚(4b): 白色固体, 产率为 85%, 熔点 109~111 °C。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 7.56(d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.53~7.20(m, 3H), 6.91(t, J = 7.4 Hz, 1H), 6.79(d, J = 7.9 Hz, 2H), 4.40(s, 2H)。

2-(4-氟苯氨基)甲基-4,6-二溴苯酚(4c): 黄色固体, 产率为 86%, 熔点 137~139 °C。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 7.57(d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.27(d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.00~6.89(m, 2H), 6.75(ddd, J = 6.6, 5.2, 2.9 Hz, 2H), 4.38(s, 2H)。

2-(4-氯苯氨基)甲基-4,6-二溴苯酚(4d): 黄色固体, 产率为 90%, 熔点 130~134 °C。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 9.64(s, 1H), 7.61(d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.28(d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.14~7.05(m, 2H), 6.59~6.50(m, 2H), 6.41(s, 1H), 4.25(d, J = 5.5 Hz, 2H)。

1.3 动力学测定实验

动力学测试方法见文献[7]。以加入已知摩尔浓度的过氧化氢水溶液作为启动反应(t = 0), 将反应液分装于若干微型反应器中, 置于恒温培养箱, 间隔数小时取样, 用高效液相色谱法测定化合物 4 的质量

浓度,通过峰面积的变化来反映体系中化合物 4 的降解程度。氧化降解率 D 的具体计算方法如式(1):

$$D = (1 - \frac{c}{c_0}) \times 100\% \tag{1}$$

式(1) 中: c_0 —化合物 4 的初始质量浓度; c —反应后化合物 4 的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对降解率的影响

在 30 ℃,双氧水摩尔浓度为 90 mmol/L,硫酸亚铁摩尔浓度为 15 mmol/L,反应物摩尔浓度为 0.4 mmol/L 的反应体系中,分别探究反应时间对化合物 4b~4d 的氧化反应的影响,结果如图 1 所示。反应 8 h 后其氧化降解均达到 94.4% 以上,效果良好。表 1 是化合物 4b~4d 在 25~45 ℃ 下的氧化反应情况。

图 2 是化合物 4d 的 $\ln(c/c_0)$ 对反应时间 t 的关系图,图中线性关系显著(相关系数 $R^2=0.977\ 7\sim 0.996\ 4$),符合假一级反应动力学模型。由直线的斜率即可求得不同温度下的表观速率常数 k_{obs} ,同样方法得到化合物 4b 和 4c 的 k_{obs} (表 1)。

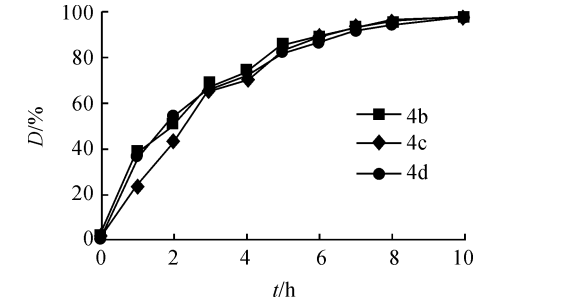


图 1 反应时间对降解反应的影响

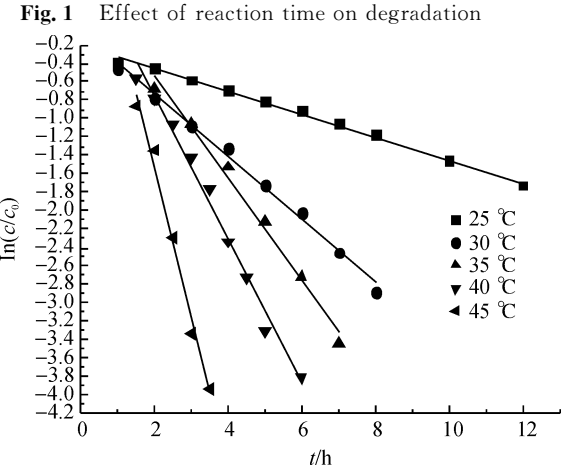


图 2 不同温度下 4d 的 $\ln(c/c_0)$ - t 关系图

Fig. 2 Linear correlation of $\ln(c/c_0)$ and t for 4d at different temperatures

2.2 温度对氧化反应的影响

在初始双氧水摩尔浓度为 90 mmol/L,硫酸亚铁摩尔浓度为 15 mmol/L,改变温度条件(25~45 ℃),以化合物 4d 的氧化反应为例,随着温度升高,降解率逐渐增大(图 3)。从分子动力学角度分析,温度升高,反应中分子的平均动能增大,加快 Fenton 试剂生成 $\cdot OH$,且 $\cdot OH$ 的活性增大。同时,升高温度加快了分子运动,提高了反应物分子之间的碰撞频率,使得氧化反应能够更快进行,促使有机物降解。在 25、30、35、40、45 ℃ 下,达到 90% 降解率时所需反应时间分别为 14.8、6.8、5.2、3.9、2.4 h。

2.3 取代基效应

在 30 ℃,双氧水摩尔浓度为 90 mmol/L,硫酸亚铁摩尔浓度为 15 mmol/L,底物摩尔浓度为 0.4 mmol/L 的

表 1 不同温度下化合物的表观速率常数

Table 1 Rate constants for 4b, 4c and 4d at different temperatures

化合物	T/K	$k_{obs} \times 10^{-2} / h^{-1}$	R^2
4b	298	17.42	0.996 3
	303	38.88	0.991 3
	308	65.56	0.996 1
	313	84.05	0.984 3
	318	134.06	0.977 7
4c	298	19.24	0.983 2
	303	39.97	0.989 6
	308	61.81	0.992 6
	313	80.74	0.989 2
	318	128.81	0.984 0
4d	298	12.27	0.996 4
	303	33.96	0.991 5
	308	55.44	0.987 2
	313	77.31	0.985 7
	318	162.76	0.981 9

反应体系中,分别比较化合物 4b、4c、4d 与 4a^[8] 的氧化降解反应,结果如图 4 所示。由图 4 可见,反应之初的前 2 h,4 种化合物的降解率没有明显的差别,随着时间增加,在 B 环上(见 1.2 的化合物合成反应式)有 2 个溴取代基的 3 种化合物 4b、4c、4d,它们的反应速率明显快于化合物 4a,可能是取代基溴原子距离反应中心更近,使得攫氢反应易于进行^[9]。值得一提的是,尽管化合物 4b、4c、4d 在 A 环上也分别有取代基 H、F、Cl,但因取代基距离反应中心较远,对反应的影响不明显,使得化合物 4b、4c、4d 三者的反应速率相差不大。

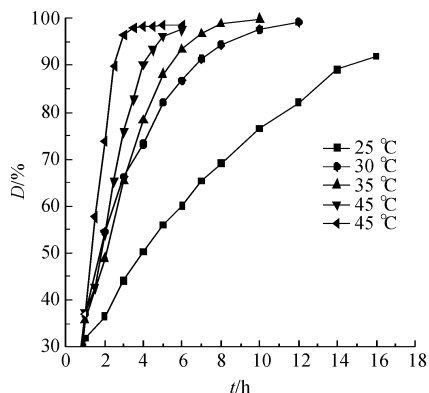


图 3 温度对 4d 降解率的影响

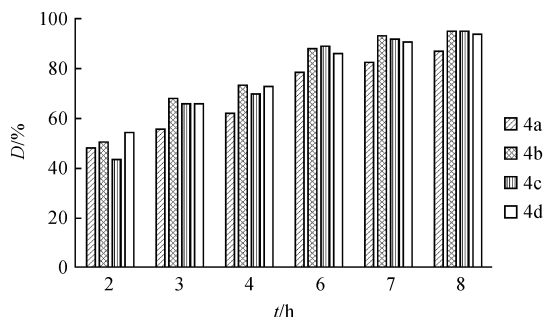


图 4 4a 与 4b、4c、4d 降解率之比较

Fig. 3 Effect of temperature on degradation of 4d

Fig. 4 Comparison on degradation among 4a, 4b, 4c and 4d

2.4 化合物活化参数的计算

由 Arrhenius 方程:

$$k_0 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式(2)中: k_0 —温度为 T 时的反应速率常数; R —气体常数; A —指数前因子; E_a —活化能。

以化合物 4d 的 $\ln k_{\text{obs}}$ 对 $1/T$ 作图(图 5), $\ln k_{\text{obs}}$ 与 $1/T$ 之间存在线性关系,由直线斜率可以得到相关活化能 E_a 的值。

由 Eyring 方程(3),结合 Gibbs 自由能方程式(4),得式(5)。

$$k = -\frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (4)$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{h} \quad (5)$$

式中: k —反应速率常数; ΔG^\ddagger —反应的活化自由能; k_B —Boltzmann 常数; h —Planck 常数。

以化合物的 $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ 对 $1/T$ 作图(图 6),由图 6 可以看出,线性关系良好,并由直线的斜率、截距分别可求得化合物的活化焓 ΔH^\ddagger 和活化熵 ΔS^\ddagger ,进而获得相应的 ΔG^\ddagger (表 2)。

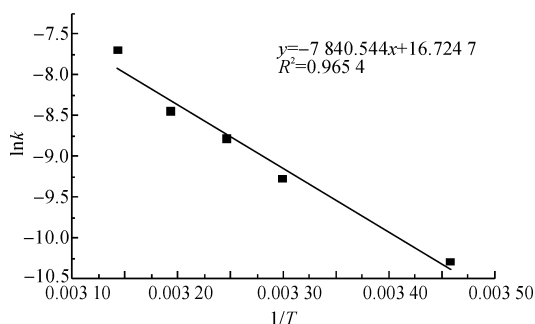


图 5 不同温度下化合物 4d 的 $\ln k$ - $1/T$ 线性关系图
Fig. 5 Linear correlation of $\ln k$ and $1/T$ of 4d at different temperatures

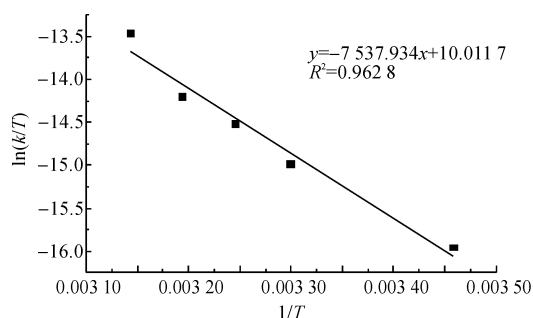


图 6 不同温度下 4d 的 $\ln(k/T)$ - $1/T$ 线性关系图
Fig. 6 Linear correlation of $\ln(k/T)$ and $1/T$ of 4d at different temperatures

表 2 化合物的活化参数

Table 2 Activation parameters of 4b, 4c and 4d

化合物	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ddagger / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^\ddagger / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ddagger / [(\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1})]$
4b	51.92	49.41	96.12	-156.69
4c	49.05	46.54	95.94	-165.70
4d	65.19	62.67	96.62	-113.86

注: $c=0.4 \text{ mmol/L}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$

3 结 语

取代苯氨基甲基苯酚(4b~4d)可以通过 Fenton 试剂的氧化作用而有效降解;氧化反应的动力学遵循假一级反应模型,4b~4d 的反应活化能分别为 51.92、49.05、65.19 kJ/mol;目标化合物 B 环结构吸电子基团的存在明显加快反应,而 A 环上的取代基对反应速率的影响不明显。

参考文献:

- [1] Wu J, Cheng J, Lu L. N-(2-bromophenyl)-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy) benzylamine, a new selective postemergent herbicide for weed control in winter oilseed rape[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(16): 5954-5957.
- [2] 张文军,王旭,李强. 含酚废水处理技术的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(1): 5-7.
- [3] Poutsma M L. Evolution of structure-reactivity correlations for the hydrogen abstraction reaction by hydroxyl radical and comparison with that by chlorine atom[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(30): 6433-6449.
- [4] Kovacevic G, Sabljic A. Theoretical study on the mechanism and kinetics of addition of hydroxyl radicals to fluorobenzene[J]. Journal of Computational Chemistry, 2013, 34(8): 646-655.
- [5] 刘勇弟,徐寿昌. 几种类 Fenton 试剂的氧化特性及在工业废水处理中的应用[J], 上海环境科学, 1994, 13(3): 26-28, 34.
- [6] Wu H F, Zhang P Z, Wu J. A facile synthesis of 2-aryloxypyrimidine derivatives via a tandem reductive amination/intermolecular S_NAr sequence[J]. Journal of Zhejiang University-Science B, 2010, 11(2): 94-101.
- [7] 张培志,叶美君,周恩波,等. Fenton 试剂降解除草剂溴嘧草醚的反应动力学研究[J]. 农药学学报, 2014, 16(5): 580-585.
- [8] 张培志,周杨,潘玉露,等. 2-(4-氯苯氨基)甲基苯酚降解的动力学研究[J]. 浙江科技学院学报, 2014, 26(6): 424-428.
- [9] Shahraki M, Habibi-Khorassani S M, Dehdab M. Effect of different substituents on the one-pot formation of 3,4,5-substituted furan-2-(5H)-ones: A kinetics and mechanism study [J]. RSC Advances, 2015, 5(65): 52805-52515.