

УДК 543.421/422

## ПРИМЕНЕНИЕ УФ-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

*Е. Н. Шубина, В. В. Белан, И. Ю. Жукова*

Донской государственной технической университет (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Рассмотрены возможности УФ-спектрометрии при изучении электроокисления спиртов до карбонильных соединений. Отмечено, что йод, применяемый в синтезе как вторичный окислитель, можно наблюдать на спектрах поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях. Изучены растворы йода в различных растворителях (вода, ацетонитрил и хлористый метилен) с добавками нитроксильного радикала 4-ацетиламино-2,2,6,6-ТЕМПО и 2,6-диметилперидина. Полученные данные свидетельствуют о вероятном участии различных форм йода в реакции.

**Ключевые слова:** УФ-спектрометрия, спектрометрический анализ, механизм электроокисления, ТЕМПО, йод.

## APPLICATION OF UV SPECTROMETRY TO STUDY THE MECHANISM OF THE OXIDATION REACTION OF ALCOHOLS

*E. N. Shubina, V. V. Belan, I. Y. Zhukova*

Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

The paper provides an overview of the UV spectrometry method for studying the mechanism of electrooxidation of alcohols to various carbonyl compounds. Iodine, used in synthesis as a secondary oxidizer, can be seen on the absorption spectra in the ultraviolet and visible regions. Iodine solutions in various solvents (in water, in acetonitrile, in methylene chloride) with the addition of the nitroxyl radical 4-Ac-2,2,6,6-TEMPO and 2,6-dimethylperidine were studied. According to the data obtained, we can talk about the likely participation of various forms of iodine in the reaction mechanism of the formation of products.

**Keywords:** UV spectrometry, spectrometric analysis method, electrooxidation mechanism, TEMPO, iodine.

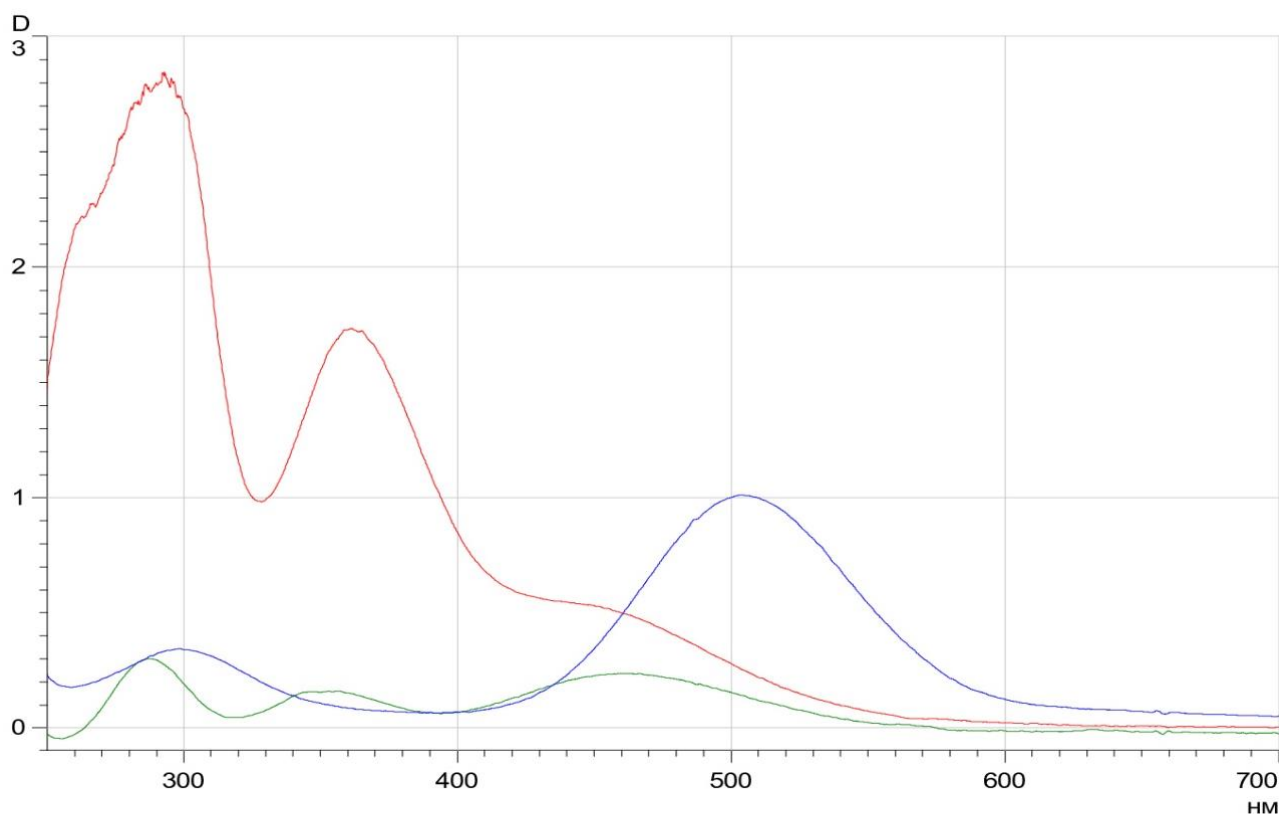
**Введение.** Методология органического электросинтеза соответствует важнейшим критериям экологической чистоты процессов. Данный подход может использоваться как альтернатива токсичным, опасным окисляющим и восстанавливающим реакциям для производства *in situ* нестабильных реагентов [1].

Селективное каталитическое электроокисление спиртов с помощью стабильных радикалов — перспективный метод получения различных карбонильных соединений [2]. В данных реакциях в качестве вторичных окислителей широко используются йод и некоторые его соединения.

Для изучения реакций превращения органических веществ могут быть использованы спектрофотометрические методы. Рассматривая спектры поглощения, можно сделать выводы о протекании процесса, а знание спектральных характеристик дает возможность оценить содержание продуктов в реакционной смеси.

**Основная часть.** В каталитической системе, применяемой для превращения спиртов в различные карбонильные производные [3], содержится йод, который можно наблюдать в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра. Поэтому для изучения механизма окисления спиртов в предлагаемых условиях целесообразно использовать УФ-спектрометрию.

С учетом работ о механизме окисления [2, 4–5] первоначально исследовалось поведение йода в различных растворителях (рис. 1).



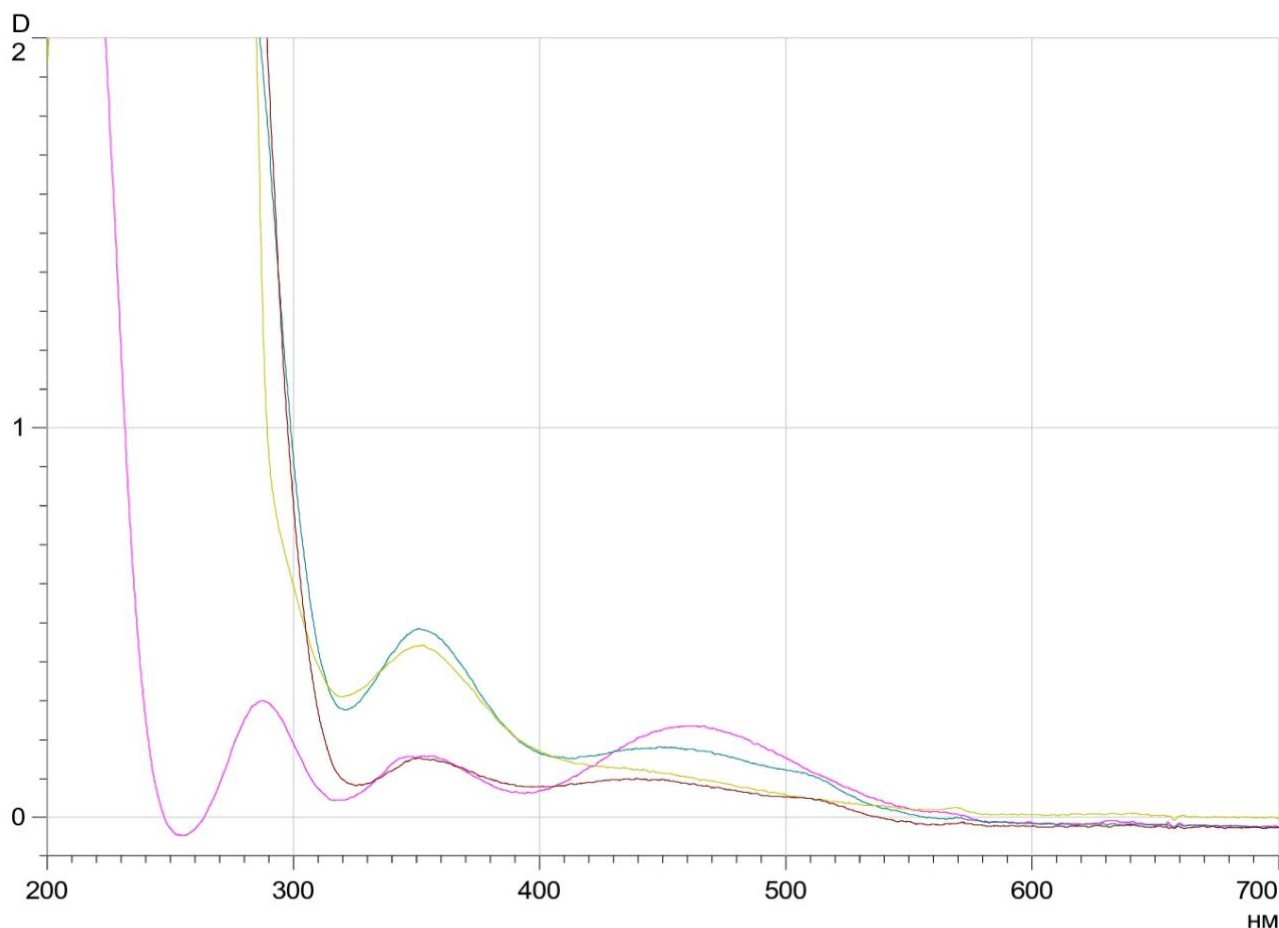
Спектр	Название	Комментарий
	Йод в воде	
	Йод в дихлорметане	
	Йод в ацетонитриле	

Рис. 1. Спектры поглощения йода в различных растворителях:  $D$  — оптическая плотность

На всех спектрах поглощения хорошо виден пик при длине волны 286 нм. Согласно литературным данным, он может соответствовать частице  $I^+$ . В водной среде отмечено образование пика на 350 нм. По-видимому, растворитель поляризует молекулу йода, способствуя диссоциации и образованию йод-радикалов. Он присутствует и в растворе йода в ацетонитриле, при этом наблюдается батохромный сдвиг на 11 нм. Такой сдвиг могут вызвать, например, алкильные группы, расположенные по соседству с хромофором.

Третий пик, предположительно, соответствует молекулярной частице йода с длиной волны 460 нм. В воде и ацетонитриле данный пик слабо выражен, а в растворе йода в хлористом метиле одновременно наблюдаются гиперхромный и батохромный сдвиги до 504 нм. В связи с этим можно сделать следующий вывод: в ряду используемых растворителей с увеличением полярности наблюдается углубление окраски (положительная сольватохромия).

В имеющиеся растворы йода поочередно добавили нитроксильный радикал (НР) ряда 2,2,6,6-ТЕМПО, 2,6-диметилпиридин (лутидин) и их смесь (рис. 2).

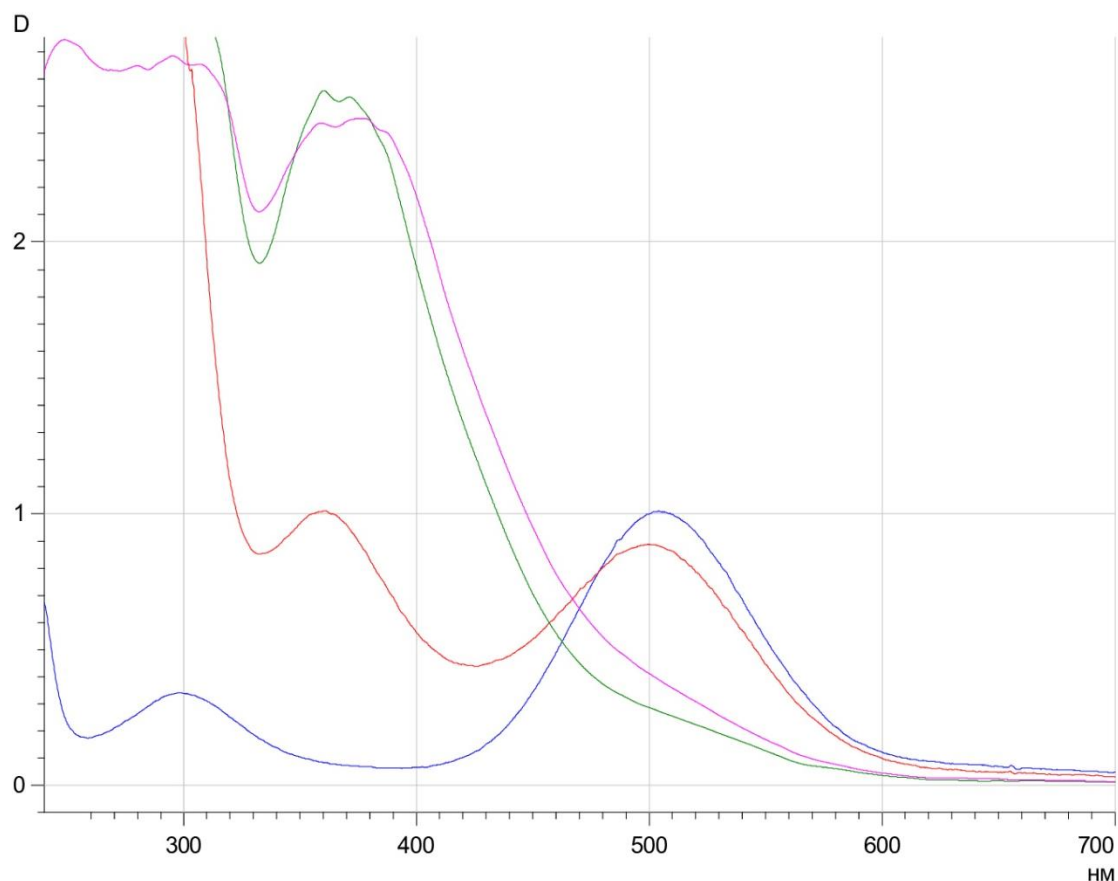


Спектр	Название	Комментарий
	Йод в воде	
	Йод в воде +NP	
	Йод в воде+ лутидин	
	Йод в воде+NP+лутидин	

Рис. 2. Спектры поглощения йода в воде в присутствии NP, лутидина и их смеси:  
*D* — оптическая плотность

В водном растворе после внесения самостоятельных добавок NP и лутидина наблюдается исчезновение пиков частиц йода, и образуются новые пики при длинах волн 320 и 305 нм. При одновременном введении вышеперечисленных добавок в области от 260 до 350 нм отмечается гипохромный сдвиг. Этот эффект может возникать при изменении структуры вещества или образовании комплексов.

При добавлении NP к раствору йода в хлористом метиле на длине волны 361 нм появляется новый пик (рис. 3).

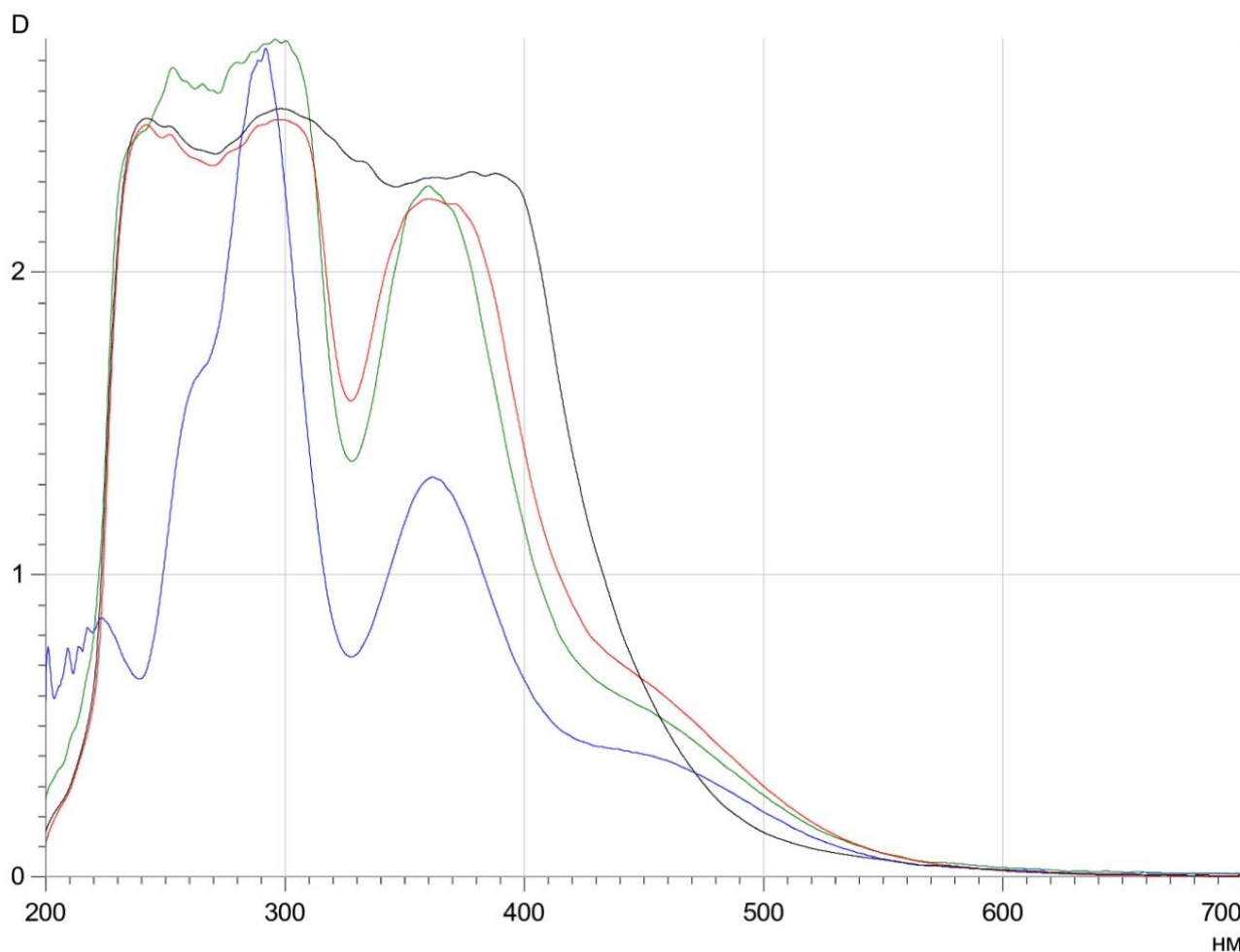


Спектр	Название	Комментарий
	Йод в дихлорметане	
	Йод в дихлорметане+НР	
	Йод в дихлорметане +лутидин	
	Йод в дихлорметане+лутидин+НР	

Рис. 3. Спектры поглощения йода в хлористом метиле в присутствии добавок НР, лутидина и их смеси:  $D$  — оптическая плотность

Итак, добавка лутидина и смеси НР с лутидином дает пик с близким значением длины волны, а первый пик йода исчезает. В связи с этим возможно образование комплексов с йодом. Также при добавлении НР наблюдается пик при длине волны 500 нм, который совпадает с пиком йода. Отличием является меньшая интенсивность. В двух других случаях этот пик не обнаруживается.

В случае раствора йода в ацетонитриле (рис. 4) на длине волны 291 нм при введении добавок происходит батохромный сдвиг примерно на 12 нм.



Спектр	Название	Комментарий
	Йод в ацетонитриле	
	Йод в ацетонитриле+НР	
	Йод в ацетонитриле+лутидин	
	Йод в ацетонитриле+лутидин+НР	

Рис. 4. Спектры поглощения йода в ацетонитриле в присутствии добавок НР, лутидина и их смеси:  $D$  — оптическая плотность

На длине волны 260 нм наблюдается небольшой пик, который при добавлении соединений претерпевает гипсохромный сдвиг с увеличением интенсивности. Второй пик, соответствующий длине волны 361 нм, сохраняется независимо от добавленного реагента, однако увеличивается его интенсивность. Наибольшая оптическая плотность отмечается в случае добавки НР с лутидином.

**Выводы.** Изучены растворы йода в различных растворителях (в воде, ацетонитриле и хлористом метиле) с добавками НР ряда 2,2,6,6-ТЕМПО и 2,6-диметилпиридина. Эти данные позволяют говорить о вероятном участии различных форм йода в реакции образования карбонильных соединений путем электрокаталитического окисления спиртов. Показано, что введение добавок отражается на характере и положении пиков, и это может косвенно свидетельствовать об образовании комплексов. В дальнейшем планируется продолжить изучение растворов с добавлением спирта.

**Библиографический список**

1. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry / В. А. Frontana-Uribe, R. D. Little, J. G. Ibanez [et al.] // Green Chemistry. — 2010. — Vol. 12. — P. 2099–2119. [10.1039/C0GC00382D](https://doi.org/10.1039/C0GC00382D).
2. Окисление спиртов электрохимически генерируемым иодом в присутствии нитроксильных радикалов / Е. Ш. Каган, В. П. Кашпарова, П. Ю. Жукова, П. П. Кашпаров // Журнал прикладной химии. — 2010. — Т. 83, № 4. — С. 693–695.
3. Промотирующее действие пиридиновых оснований на непрямо́е электрохимическое окисление спиртов / В. П. Кашпарова, Е. Н. Шубина, И. Ю. Жукова [и др.] // Известия высших учебных заведений. — 2019. — Т. 62, № 9. — С. 33–39. — (Химия и химическая технология). [10.6060/ivkkt.20196209.5923](https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196209.5923).
4. Селективное медиаторное окисление 5-гидроксиметилфурфурола до 2,5-диформилфурана в присутствии коллидина / В. П. Кашпарова, Д. В. Леонтьева, В. А. Клушин [и др.] // Инженерный вестник Дона. — 2016. — № 4 (43). — С. 4.
5. Превращение спиртов в нитрилы в условиях электрокаталитического окисления / В. П. Кашпарова, Е. Н. Шубина, И. Б. Ильчибаева [и др.] // Электрохимия. — 2020. — Т. 56, № 5. — С. 446–449. [10.31857/S0424857020050059](https://doi.org/10.31857/S0424857020050059).

*Об авторах:*

**Жукова Ирина Юрьевна**, заведующая кафедрой «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344023, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Страны Советов, 1), доктор технических наук, профессор, [iyuzh@mail.ru](mailto:iyuzh@mail.ru).

**Шубина Елена Николаевна**, старший преподаватель кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344023, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Страны Советов, 1), [elenapapina1995@mail.ru](mailto:elenapapina1995@mail.ru).

**Белан Виктория Вадимовна**, магистрант кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344023, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Страны Советов, 1), [viktoriyabelan2018@gmail.com](mailto:viktoriyabelan2018@gmail.com).

*About the Authors:*

**Zhukova, Irina Yu.**, Head, Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Strany Sovetov sq., Rostov-on-Don, 344023, RF), Dr.Sci., Professor, [iyuzh@mail.ru](mailto:iyuzh@mail.ru)

**Shubina, Elena N.**, Senior Lecturer, Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Strany Sovetov sq., Rostov-on-Don, 344023, RF), [elenapapina1995@mail.ru](mailto:elenapapina1995@mail.ru)

**Belan Victoria V.**, Master's degree student, Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Strany Sovetov sq., Rostov-on-Don, 344023, RF), [viktoriyabelan2018@gmail.com](mailto:viktoriyabelan2018@gmail.com)