

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.572: 669.094.3

О.А. Ревков, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗИЛФЕНИЛКЕТОНА С КОРОТКИМИ ЦЕПЯМИ

Процессы жидкофазного окисления углеводородов и их кислородных производных до карбоновых кислот представляют собой сложную совокупность последовательных и последовательно-параллельных радикально-цепных и нецепных превращений [1-3]. Хотя ряд продуктов может образоваться в итоге реализации нескольких каналов окислительной деструкции промежуточных кислородсодержащих продуктов, разрыв углеродной цепи происходит главным образом на стадиях, следующих за образованием кетонов [1,2].

Известно [1,2], что для кетонов характерны радикально-цепное окисление по активированным α -CH-связям, приводящее к α -кетогидропероксидам, превращения с участием более отдаленных от функциональной группы связей CH, а также нецепные взаимодействия с участием пероксидных соединений. Вместе с тем ряд вопросов радикально-цепного механизма окисления кетонов остается недостаточно ясным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензилфенилкетон синтезировали путём катализированного AlCl_3 ацилирования бензола фенилацетилхлоридом. После фракционирования в вакууме и двукратной перекристаллизации из этанола получили препарат, содержащий по данным ГЖХ $99.5 \pm 0.2\%$ основного вещества.

ИК-спектр (см-1): 1517, 1599 (C_6H_5); 1680 ($\text{C}=\text{O}$). ЯМР-спектр ^1H (м.д.): 4.3(CH_2), 7.6(C_6H_5), связанный с CH_2 ; 8.0(C_6H_5), связанный с карбонильной группой. Масс-спектр (м/е, интенсивность в % к максимальному пику): 105 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+(100)$; 141 [$^{37}\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}]^+(31.1)$; 77 [$\text{C}_6\text{H}_5]^+(50.9)$; 51 [$\text{C}_6\text{H}_3]^+(18.7)$; 65 [$\text{C}_3\text{H}_5]^+(13.4)$; 91 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+(10.8)$; 39 [$\text{C}_3\text{H}_3]^+(9.1)$; 106 [$\text{C}_4\text{H}_4\text{DCO}]^+(8.7)$; 78 [$\text{C}_4\text{H}_4\text{D}]^+(4.3)$; 89 [$\text{C}_7\text{H}_5]^+(3.9)$.

Суммарное содержание пероксидных соединений определяли методом йодометрического титрования, а пероксикислот методом ГЖХ по выходу дифенилсульфоксида и дифенилсульфона - продуктов окисления дифенилсульфида пероксикислотами [8]. Остальные продукты определя-

Имеющиеся экспериментальные данные по составу и кинетике накопления продуктов окисления кетонов не всегда можно объяснить на основании сложившихся в середине прошлого века классических представлений о химизме образования и превращения моногидропероксидов и пероксильных радикалов углеводородов.

Наличие нескольких реакционных центров в молекуле кетона существенно усложняет кинетическую картину процесса. Это приводит к тому, что для получения информации о кинетике и механизмах окислительного превращения кетонов по α -CH-связям целесообразно изучать окисление соединений специально подобранным строения, таких, например, как бензилфенилкетон [4-6], бензил-*n*-хлорфенилкетон [7].

Первый из них использован в настоящей работе для выяснения особенностей кинетики и механизмов окислительной деструкции C-C-связи на стадиях, следующих за образованием кетонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ли методом ГЖХ. Методы ГЖХ разделения и идентификации продуктов приведены в работе [6].

Для предотвращения мешающего влияния пероксидных соединений на результаты определения непероксидных продуктов использовали процедуру обработки анализируемых образцов трифенилfosфином [9]. Это привело к тому, что бензоин определялся совместно с 2-гидроперокси-1,2-дифенилэтаноном, бензил с 2-гидрокси-2-гидроперокси-1,2-дифенилэтаноном, а пероксибензойная кислота совместно с бензойной кислотой.

Окисление кетона проводили воздухом в стеклянном реакторе барботажного типа. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0.2\ ^\circ\text{C}$.

Расчет искомых параметров кинетических уравнений осуществляли с помощью программы, реализующей метод наименьших квадратов в среде Delphi 5.5. Система дифференциальных уравнений решалась на каждом шаге методом Рунге-Кутта четвертого порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бензилфенилкетон окисляли при $110\ ^\circ\text{C}$ в виде 1.0 М раствора в хлорбензоле. Экспериментальные значения концентраций продуктов реакции – пероксидных соединений (суммарное содержание 2-гидроперокси-1,2-дифенилэтанона, 2-гидрокси-2-гидроперокси-1,2-дифенилэтанона и пероксибензойной кислоты), суммарного содержания 2-гидроперокси-1,2-дифенилэтанона и бензоина, суммарного содер-

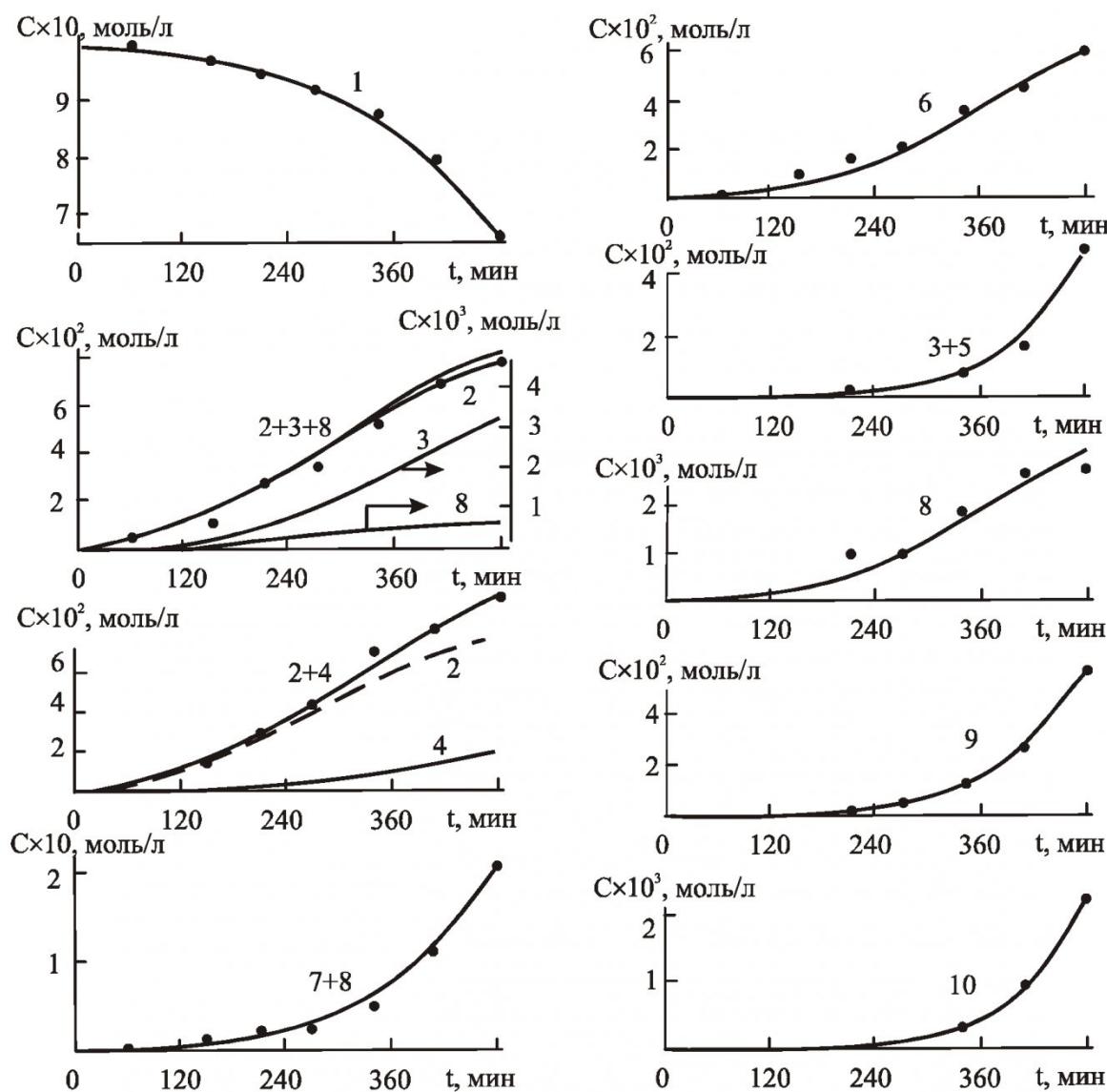
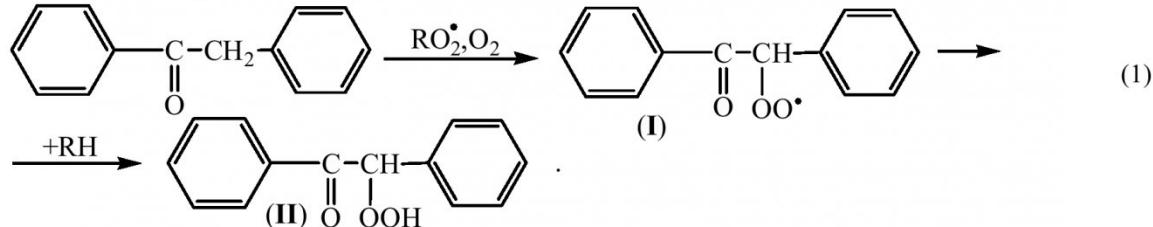


Рис.1. Экспериментальные значения и (или) расчётные кривые расходования кетона и накопления продуктов реакции в опыте окисления 1.0 M раствора бензилфенилкетона в хлорбензоле при 110 °C.
 1 – превращение бензилфенилкетона; накопление: 2 – 2-гидроперокси-1,2-дифенилэтанона,
 3 – 2-гидрокси-2-гидроперокси-1,2-дифенилэтанона, 4 – бензоина, 5 – бензила, 6 – бензальдегида,
 7 – бензойной кислоты, 8 – пероксибензойной кислоты, 9 – бензилбензоата, 10 – бензойного ангидрида.

C – концентрация продуктов, моль/л; t – время, мин.

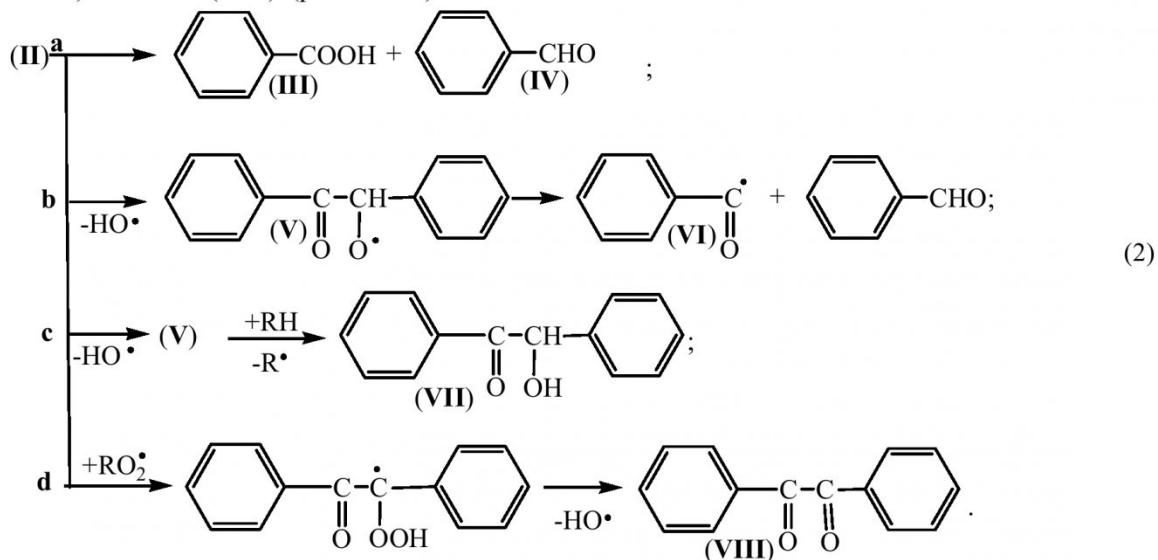
жания 2-гидрокси-2-гидроперокси-1,2-дифенилэтанона и бензила, бензальдегида, бензойной и пероксибензойной кислот (суммарное содержание), пероксибензойной кислоты, бензилбензоата, бензойного ангидрида, а также суммарного содержания продуктов реакции приведены на рис.1.

Первичным пероксидным продуктом радикально-цепного окисления бензилфенилкетона является α -гидроперокси-кетон (II):



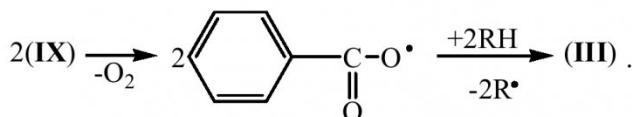
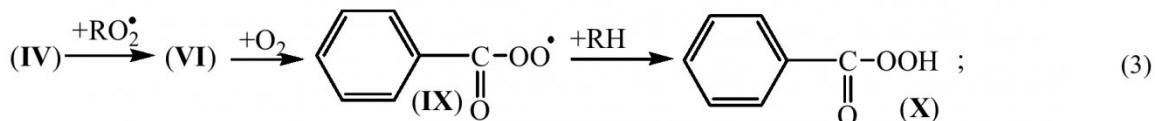
На основании имеющихся в литературе сведений [1-7] можно предположить, что распад α -гидроперокси-кетона происходит как с деструкцией C-C-связи, приводящей к бензальдегиду (IV) (реакции 2a и 2b) и бензойной кислоте (III) (реакция 2a), так и без деструкции с образованием бензоина (VII)

(реакция 2c) и бензила (VIII) (реакция 2d).

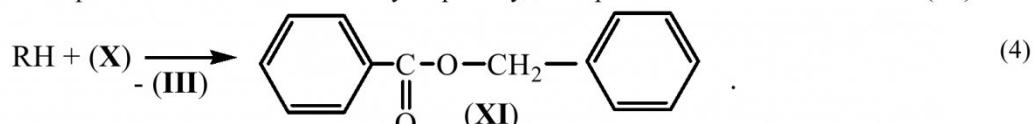


Канал 2a может осуществляться через диоксетановый интермедиат [2,3]. Параллельный гомолитический путь распада α -гидропероксицетона происходит через оксильный радикал (V). Можно предположить, что превращения последнего приводят как к бензальдегиду и бензоильному радикалу (VI) (реакция 2b), так и к бензоину (реакция 2c). Одним из вероятных механизмов образования бензила из α -гидропероксицетона представляется его распад, индуцированный пероксильными радикалами (реакция 2d) [2].

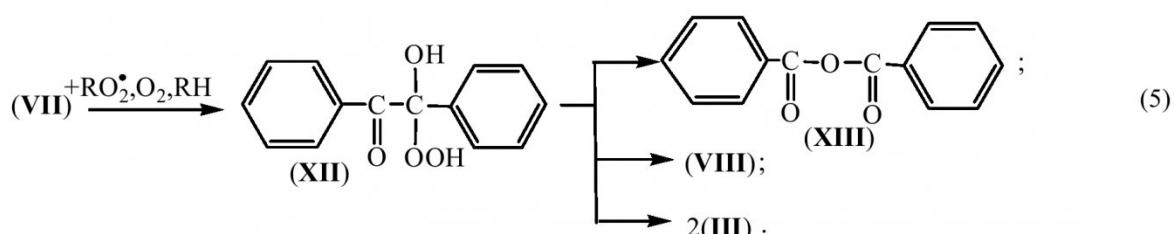
Помимо реакции (2a) источниками бензойной кислоты могут быть превращение бензоильного радикала (VI), образующегося по реакции (2b), а также окисление бензальдегида. Эти реакции протекают либо через пероксибензойную кислоту (X), либо через ацилпероксирадикалы (IX) [10,11]:



При окислении пероксибензойной кислотой субстрата будет образовываться бензилбензоат (XI):



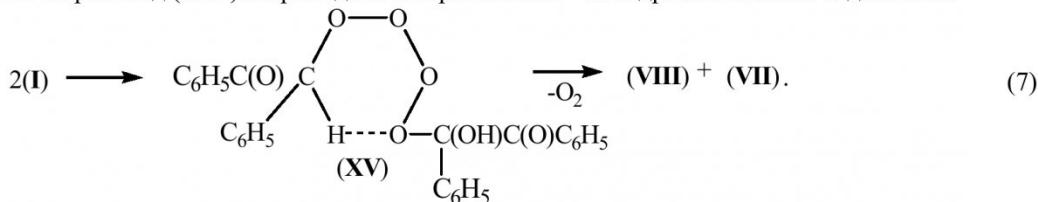
Наличие в составе продуктов окисления бензилфенилкетона бензойного ангидрида (XIII) указывает на возможность участия в радикально-цепном процессе и бензоина, превращение которого протекает через стадию образования 2-гидрокси-2-гидроперокси-1,2-дифенилиэтанона (XII). Согласно [2,3], распад последнего будет приводить к бензойному ангидриду, бензилу и бензойной кислоте:



Не исключена возможность образования бензойного ангидрида и при окислении бензила пероксибензойной кислотой [2,3,12]:



Рассмотрение характера накопления продуктов на начальных стадиях окисления бензилфенилкетона свидетельствует о том, что непероксидные соединения образуются не только последовательно с гидропероксидом, но и параллельно с ним. Параллельное накопление пероксидных и непероксидных продуктов в начале процесса может быть связано с тем, что для ароматических кетонов характерно окисление с короткими цепями [13]. В таком режиме существенный вклад в накопление непероксидных продуктов могут вносить реакции рекомбинации пероксильных радикалов. Рекомбинация α -кетопероксильных радикалов (I) с обрывом цепей должна протекать по механизму Рассела [1,2,14] через промежуточный тетраоксид (XIV) и приводить к образованию α -гидроксикетона и α -дикетона:

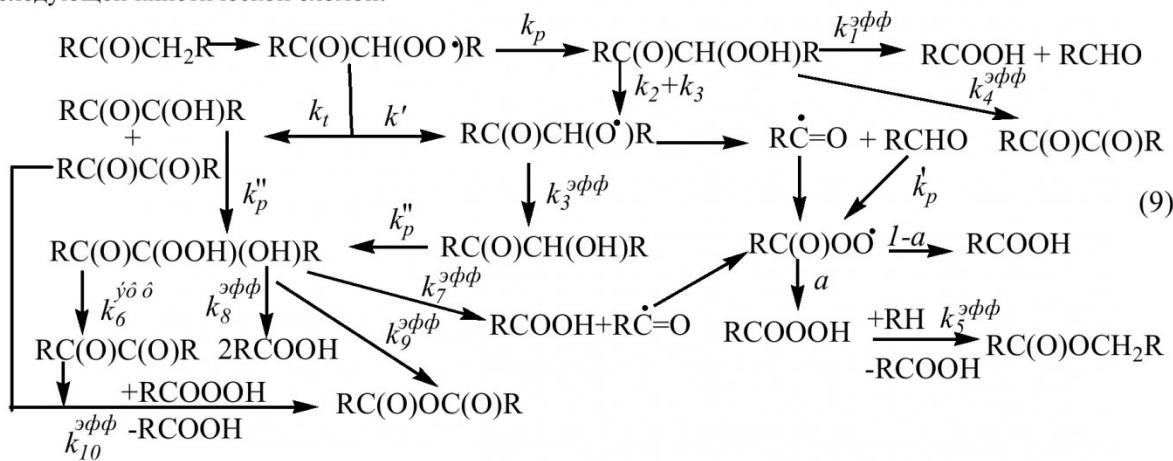


а не бензальдегида и бензойной кислоты.

Можно предположить, что эти продукты наряду с бензоином образуются в результате рекомбинации радикалов (I) без обрыва цепей, приводящей к оксильноому радикалу (V), превращающемуся далее по реакциям (2b) и (2c)



Совокупность реакций, протекающих при окислении бензилфенилкетона, может быть представлена следующей кинетической схемой:



Если принять, что в инициировании процесса, помимо реакций вырожденного разветвления цепей, принимает участие и бимолекулярная реакция зарождения цепей (10)



то кинетика реакций схемы (9) может быть описана системой уравнений:

$$-\frac{d[RC(O)CH_2R]}{dt} = k_p(2k_t)^{-0.5}[RC(O)CH_2R]w_i^{0.5} + (1 + k'/k_i)w_i + k_5^{\text{eff}}[RC(O)CH_2R][RCOOOH] \quad (I)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[RC(O)CH(OO^\bullet)R]}{dt} &= k_p(2k_t)^{-0.5}[RC(O)CH_2R]w_i^{0.5} - \\ &- (k_1^{\text{eff}} + k_2^{\text{eff}} + k_3^{\text{eff}} + k_4^{\text{eff}})[RC(O)CH(OO^\bullet)R] \quad (II) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[RCH(O)]}{dt} &= (k_1^{\text{eff}} + k_2^{\text{eff}})[RC(O)CH(OO^\bullet)R] + \frac{k_2^{\text{eff}}(k'/k_i)}{(k_2^{\text{eff}} + k_3^{\text{eff}})}w_i - \\ &- k'_p(2k_t)^{-0.5}[RCH(O)]w_i^{0.5} \quad (III) \end{aligned}$$

$$\frac{d[RCOOH]}{dt} = k_1^{\text{рph}} [RC(O)CH(OOH)R] + (k_7^{\text{рph}} + 2k_8^{\text{рph}}) [RC(O)C(OH)(OOH)R] + \\ + (1-a)(k_p'(2k_t)^{-0.5} [RCH(O)]w_i^{0.5} + k_2^{\text{рph}} [RC(O)CH(OOH)R] + \frac{k_2^{\text{рph}}(k'/k_t)}{(k_2^{\text{рph}} + k_3^{\text{рph}})} w_i + \quad (\text{IV})$$

$$+ k_7^{\text{рph}} [RC(O)C(OH)(OOH)R] + k_5^{\text{рph}} [RC(O)CH_2R][RCOOOH] +$$

$$+ k_{10}^{\text{рph}} [RC(O)C(O)R][RCOOOH]$$

$$\frac{d[RC(O)CH(OH)R]}{dt} = k_3^{\text{рph}} [RC(O)CH(OOH)R] + (0.5 + \frac{k_3^{\text{рph}}(k'/k_t)}{(k_2^{\text{рph}} + k_3^{\text{рph}})}) w_i - \quad (\text{V})$$

$$- k_p''(2k_t)^{-0.5} [RC(O)CH(OH)R]w_i^{0.5}$$

$$\frac{d[RC(O)C(OH)(OOH)R]}{dt} = k_p''(2k_t)^{-0.5} [RC(O)CH(OH)R]w_i^{0.5} - \quad (\text{VI})$$

$$- (k_6^{\text{рph}} + k_7^{\text{рph}} + k_8^{\text{рph}} + k_9^{\text{рph}}) [RC(O)C(OH)(OOH)R]$$

$$\frac{d[RC(O)C(O)R]}{dt} = k_4^{\text{рph}} [RC(O)CH(OOH)R] + 0.5 w_i + k_6^{\text{рph}} [RC(O)C(OH)(OOH)R] - \quad (\text{VII})$$

$$- k_{10}^{\text{рph}} [RC(O)C(O)R][RCOOOH]$$

$$\frac{d[RCOOOH]}{dt} = a(k_p'(2k_t)^{-0.5} [RCH(O)]w_i^{0.5} + k_2^{\text{рph}} [RC(O)CH(OOH)R] + \\ + \frac{k_2^{\text{рph}}(k'/k_t)}{(k_2^{\text{рph}} + k_3^{\text{рph}})} w_i + k_7^{\text{рph}} [RC(O)C(OH)(OOH)R]) - k_5^{\text{рph}} [RC(O)CH_2R][RCOOOH] - \quad (\text{VIII})$$

$$- k_{10}^{\text{рph}} [RC(O)C(O)R][RCOOOH]$$

$$\frac{d[RC(O)OCH_2R]}{dt} = k_5^{\text{рph}} [RC(O)CH_2R][RCOOOH] \quad (\text{IX})$$

$$\frac{d[RC(O)OC(O)R]}{dt} = k_9^{\text{рph}} [RC(O)C(OH)(OOH)R] + k_{10}^{\text{рph}} [RC(O)C(O)R][RCOOOH] \quad (\text{X})$$

$$w_i = k_i^0 [O_2] [RC(O)CH_2R] + 2e(k_2^{\text{рph}} + k_3^{\text{рph}}) [RC(O)CH(OOH)R] + \\ 2ek_7^{\text{рph}} [RC(O)C(OH)(OOH)R] \quad (\text{XI})$$

где k_p , k_p' и k_p'' – константы скорости реакций продолжения цепей; k_t и k' – константы скорости реакций квадратичной рекомбинации пероксильных радикалов с обрывом и без обрыва цепей; k_{10} – константа скорости зарождения цепей по реакции (10); $k_1^{\text{рph}}$, $k_2^{\text{рph}}$, $k_3^{\text{рph}}$, $k_4^{\text{рph}}$, $k_5^{\text{рph}}$, $k_6^{\text{рph}}$, $k_7^{\text{рph}}$, $k_8^{\text{рph}}$ и $k_{10}^{\text{рph}}$ – эффективные константы скорости стадий схемы (9); e – коэффициент выхода радикалов из клетки растворителя, равный $e=0,6$ для ароматических растворителей [15]; a – коэффициент, отражающий долю выхода пероксибензойной кислоты из перацильного радикала; $[X]$ – концентрации продуктов, моль/л;

Известно [1,2,15], что кислородсодержащие продукты окисления (кетоны, альдегиды, спирты, α -кетоспирты, α -дикетоны, карбоновые кислоты) способны оказывать существенное влияние на скорость распада (в том числе и гомолитического) гидропероксидов, а реакции присоединения пероксидных соединений по карбонильной группе подвержены общему кислотному катализу. Лучшие (с точки зрения соответствия расчёта эксперименту) результаты были получены исходя из предположения, что эффективные константы могут линейно зависеть от концентрации исходного кетона ($k_2^{\text{рph}}$, $k_3^{\text{рph}}$, $k_7^{\text{рph}}$) и бензойной кислоты ($k_1^{\text{рph}}$, $k_2^{\text{рph}}$, $k_3^{\text{рph}}$, $k_4^{\text{рph}}$, $k_5^{\text{рph}}$, $k_6^{\text{рph}}$, $k_7^{\text{рph}}$, $k_8^{\text{рph}}$, $k_9^{\text{рph}}$ и $k_{10}^{\text{рph}}$).

Значения констант уравнений (I)-(XI) и кинетических параметров, полученные решением обратной кинетической задачи, приведены в таблице, а расчётные кривые на рис.1. Из рис.1 видно, что они достаточно хорошо описывают экспериментальные точки (сумма квадратов отклонений составляет 1.5×10^{-3}).

Расчётное значение параметра окисляемости кетона $k_p(k_t)^{-0.5} = 0.0099 \text{ л}^{0.5} (\text{моль с})^{-0.5}$, несколько вы-

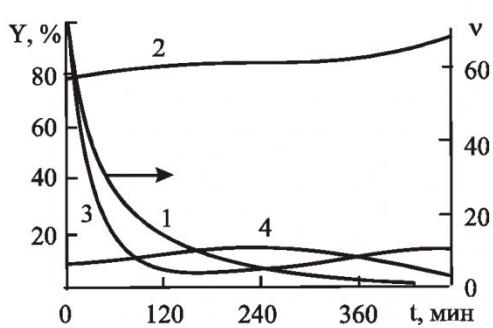


Рис.2. Зависимости длины цепей (1) и относительного выхода некоторых непероксидных продуктов за счёт реакций рекомбинации пероксильных радикалов с обрывом и без обрыва цепей (2-4) от продолжительности процесса в опыте окисления 1.0 M раствора бензилфенилкетона в хлорбензоле при 110 °C.

2 – бензоин, 3 – бензил, 4 – бензальдегид,
Y - длина цепей; Y – относительный выход
продуктов, %; t - время, мин.

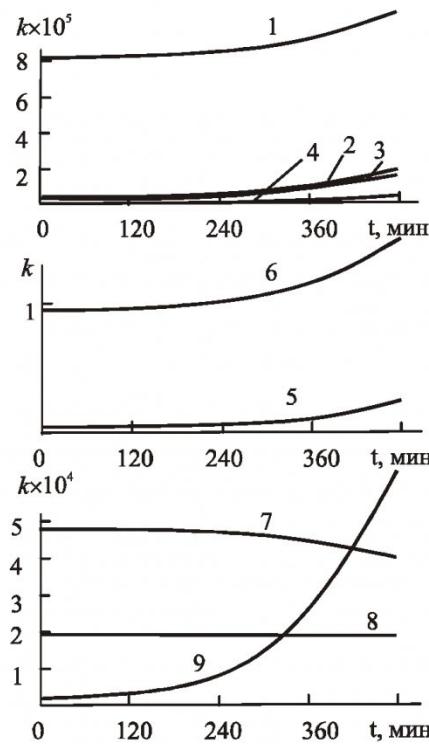


Рис.3. Зависимости эффективных констант скорости реакций распада 2-гидроперокси-1,2-дифенилэтанона (1-4), 2-гидрокси-2-гидро-перокси-1,2-дифенилэтанона (6-9) и окисления бензилфенилкетона пероксибензойной кислотой (5) от продолжительности опыта при окислении 1.0 M раствора бензилфенилкетона в хлорбензоле при 110 °C.

1 - $k_1^{\text{эфф}}$, 2 - $k_2^{\text{эфф}}$, 3 - $k_3^{\text{эфф}}$, 4 - $k_4^{\text{эфф}}$, 5 - $k_5^{\text{эфф}}$, 6 - $k_6^{\text{эфф}}$, 7 - $k_7^{\text{эфф}}$, 8 - $k_8^{\text{эфф}}$,
9 - $k_9^{\text{эфф}}$ $k = k_1^{\text{эфф}} - k_4^{\text{эфф}}$, $k_6^{\text{эфф}} - k_9^{\text{эфф}}$ (с^{-1}), $k_5^{\text{эфф}}$ ($1 \text{ моль}^{-1} \text{с}^{-1}$); t - время, мин.

ше известной величины для этого кетона $k_p(k_t)^{-0.5}$ (110 °C) = 0.0071 $\text{l}^{0.5}$ (моль с) $^{-0.5}$, найденной из зависимости

$$\lg k_p(k_t)^{-0.5} = (1.4 \pm 0.1) - (26000 \pm 1000)/2.303RT,$$

полученной при инициированном окислении бензилфенилкетона при 60-90 °C [16]. Это может быть связано с тем обстоятельством, что в работе [16] не учитывались реакции рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва цепей. Отношения значений полученных параметров окисляемости кетона, альдегида и кетоспирта 1:9.2:16.4 представляют собой относительную реакционную способность этих соединений к некоторому усредненному пероксильному радикалу, главным образом к α -кетопероксильному. Приведенные величины хорошо согласуются с представлениями о высокой реакционной способности альдегидов и α -кетоспиртов по сравнению с кетонами [1,2].

Протекание реакций рекомбинации пероксильных радикалов бензилфенилкетона с обрывом и без обрыва цепей $k/k_t = 2.2$ (таблица), а также существенное снижение длины цепей с глубиной процесса (вследствие увеличения скорости инициирования за счёт распада гидропероксидов) (рис.2) приводят к тому, что значительные количества бензоина, бензила, бензальдегида и бензойной кислоты образуются из пероксильных радикалов (рис. 2), минуя стадию образования гидропероксида.

Ранее предполагалось [1], что вторичные α -пероксильные радикалы кетонов также, как

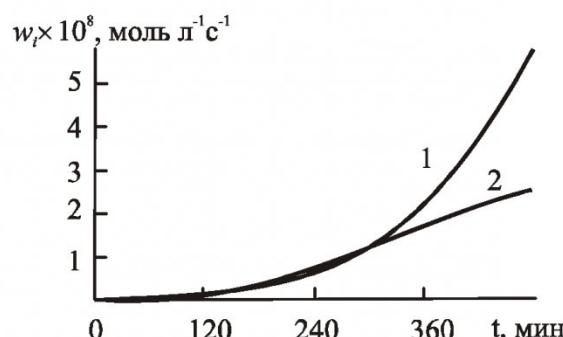


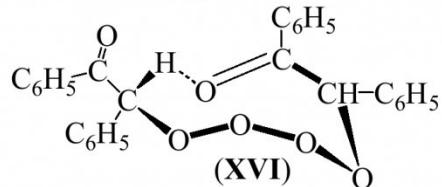
Рис.4. Зависимости скоростей инициирования за счёт распада 2-гидроперокси-1,2-дифенилэтанона (1) и 2-гидрокси-2-гидроперокси-1,2-дифенилэтанона (2) от продолжительности процесса в опыте окисления 1.0 M раствора бензилфенилкетона в хлорбензоле при 110 °C. w_i – скорость инициирования, моль $\text{l}^{-1} \text{с}^{-1}$; t - время, мин.

Таблица
Расчетные константы кинетических уравнений и кинетические параметры при окислении 1.0 М раствора бензилфенилкетона в хлорбензоле при 110 °С

Константа, кинетический параметр	Расчётное значение
$k_p(k_t)^{-0.5}$, л ^{0.5} (моль с) ^{-0.5}	0.0099
$k'_p(k_t)^{-0.5}$, л ^{0.5} (моль с) ^{-0.5}	0.091
$k''_p(k_t)^{-0.5}$, л ^{0.5} (моль с) ^{0.5}	0.162
$k_{j0}[O_2] \times 10^9$, с ⁻¹	4.2
k/k_t	2.2
$k_1^{oph} \times 10^6$, с ⁻¹	82.9+123 [RCOOH]
$k_2^{oph} \times 10^6$, с ⁻¹	2.98+66.1 [RCOOH]+0.12 [RH]
$k_3^{oph} \times 10^6$, с ⁻¹	3.55+78.9[RCOOH]+0.14 [RH]
$k_4^{oph} \times 10^9$, с ⁻¹	7.6+2.5×10 ⁴ [RCOOH]
$k_5^{oph} \times 10^3$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	0.79+15.8 [RCOOH]
$k_6^{oph} \times 10^3$, с ⁻¹	15.8+44.6[RCOOH]
$k_7^{oph} \times 10^3$, с ⁻¹	0.27+9.8×10 ⁻⁶ [RCOOH]+0.21[RH]
$k_8^{oph} \times 10^3$, с ⁻¹	0.19+8.3×10 ⁻⁶ [RCOOH]
$k_9^{oph} \times 10^3$, с ⁻¹	0.02+2.98[RCOOH]
$k_{10}^{oph} \times 10^9$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	8.3+8.3 [RCOOH]
a	0.55

бутилфенилацетата [18,19]($k/k_t=2.24$) и, как видно из таблицы, имеет место при окислении бензилфенилкетона, но пока не обнаружен для вторичных пероксильных радикалов углеводородов.

Одной из вероятных причин особенного поведения радикалов перечисленных выше соединений (по сравнению с соответствующими радикалами углеводородов) в реакциях рекомбинации являются различия в их строении, а именно, наличие карбонильной группы. Последняя, а возможно и ароматическое ядро, могут оказывать дестабилизирующее влияние (мультидипольное и (или) стерическое) на переходное состояние типа (**XV**). Не исключено и конкурентное образование комплекса с водородной связью (**XVI**), препятствующее реализации механизма Рассела



Из таблицы видно, что рекомбинация без обрыва цепей происходит и с участием бензоилпероксирадикалов ($a=0.55$), что хорошо соответствует данным работ [10,11], в которых это явление наблюдалось при окислении бензальдегида при 19 °С.

Рассмотрение полученных выражений констант k_1^{oph} - k_4^{oph} (таблица) показывает, что α -гидропероксикетон более чем на 90% распадается нерадикальным путём по реакции типа (2а) с образованием бензальдегида и бензойной кислоты. Гомолитический канал превращения этого гидропероксида, составляющий около 7.3% от суммарной скорости распада гидропероксида, приводит в близких количествах к бензоину и к бензальдегиду и бензоильному радикалу. Сравнение значений констант k_4^{oph} и k_3^{oph} свидетельствует о том, что скорость образования бензила из α -гидропероксикетона значительно ниже, чем бензоина. Низкий относительный выход α -дикетона по сравнению с α -гидроксикетоном наблюдался и в работе [20] при распаде другого α -гидропероксикетона – 2-гид-ропероксициклогексанона.

Характер зависимостей констант k_6^{oph} - k_9^{oph} от продолжительности окисления (таблица, рис.3) пока-

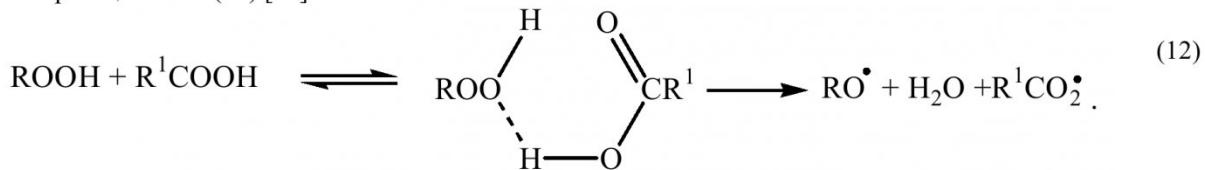
вторичные пероксильные радикалы углеводородов, рекомбинируют с обрывом цепей по механизму Рассела с образованием эквимолярных количеств α -гидроксикетона и α -дикетона (реакция (7)) и, что рекомбинация без обрыва цепей характерна только для третичных пероксильных радикалов. Авторы работы [14] на основании анализа литературных данных пришли к выводу, что наблюдаемые в ряде случаев при температурах выше 20 °С отклонения в составе продуктов рекомбинации от стехиометрии реакции (7) могут быть объяснены исходя из предположения о протекании наряду с ней и несимметричного распада тетраоксида (**XV**) (схема (11)).

Несимметричный распад может приводить и к двум оксильным радикалам, что позволяет в рамках схемы (11) объяснить состав продуктов рекомбинации не только вторичных, но и третичных пероксильных радикалов. Вместе с тем данных о рекомбинации вторичных пероксильных радикалов без обрыва цепей сравнительно мало.

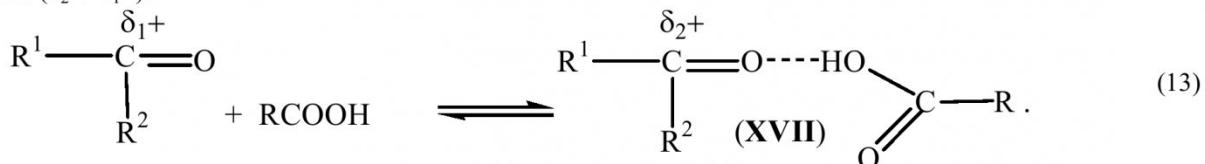
Этот тип рекомбинации наблюдался ранее при окислении бензилбензоата [17,18]($k/k_t=1.5$), трет-

зывает, что скорость распада α -гидрокси- α -гидро-пероксикетона существенно выше, чем α -гидро-пероксикетона. Эти результаты хорошо соответствуют имеющимся представлениям [2,3] о низкой устойчивости α -гидрокси- α -гидроперокси-кетонов. Высокая скорость гомолитического направления распада приводит к тому, что если в начале окисления инициирование процесса осуществляется преимущественно за счёт гомолитического распада α -гидропероксикетона, то на более поздних стадиях соизмеримый вклад в инициирование вносит и гомолитический распад α -гидрокси- α -гидропероксикетона (рис.4). Полученные результаты о высокой инициирующей способности α -гидрокси- α -гидропероксикетонов хорошо соответствуют данным работы [21] об использовании смеси бензила с *трем*-бутилгидропероксидом (образующей пероксид близкого строения - α -гидрокси- α -*трем*-бутилпероксикетон в качестве активного интермедиата) для полимеризации стирола.

Бензойная кислота оказывает существенное влияние на $k_2^{\text{эфф}}$, $k_3^{\text{эфф}}$, $k_4^{\text{эфф}}$, $k_5^{\text{эфф}}$, $k_6^{\text{эфф}}$, $k_9^{\text{эфф}}$ и, в меньшей степени, на $k_1^{\text{эфф}}$, $k_7^{\text{эфф}}$, $k_8^{\text{эфф}}$ и $k_{10}^{\text{эфф}}$. (таблица, рис.3). Ускорение гомолитического распада α -гидроперокси- α -гидрокси- α -гидропероксикетонов под действием бензойной кислоты связано с протеканием реакций типа (12) [15]:

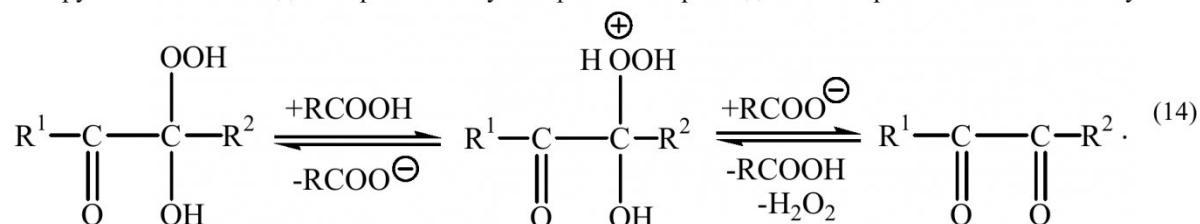


Катализ кислотой реакций, протекание которых связано с нуклеофильным присоединением по карбонильной группе, предполагает образование комплекса кислоты с карбонильным соединением (XVII) [22]. Его реакционная способность к нуклеофильной атаке выше, чем исходного карбонильного соединения ($\delta_2^+ > \delta_1^+$):

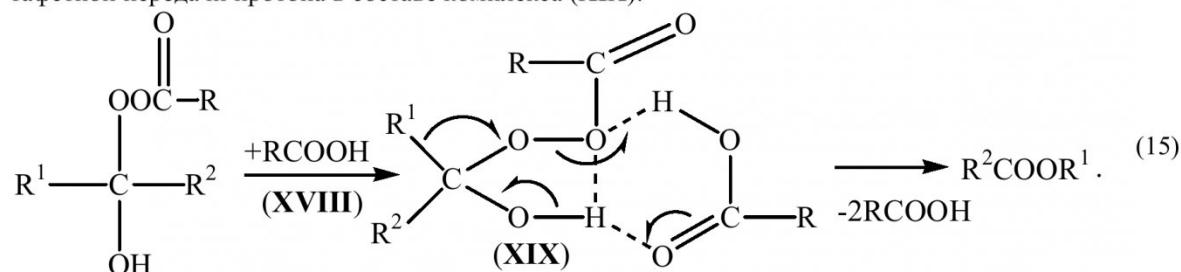


Известно [2,23], что адипиновая кислота по механизму общего кислотного катализа ускоряет распад 2-гидрокси-2-гидропероксицикло-гексанона в адипиновую кислоту и адипиновый ангидрид. В случае реакции диссоциации α -гидрокси- α -гидропероксикетона, приводящей к α -дикетону, также, вероятно имеет место общий кислотный катализ [22] (реакция (14)).

Предположение об окислении субстрата пероксикислотами по Байеру-Виллигеру хорошо соответствует результатам эксперимента (рис.1) и данным работ [24,25] по влиянию лауриновой кислоты на кинетику реакции окисления циклогексанона пероксилауриновой кислотой. Карбоновые кислоты катализируют не только стадию обратимого нуклеофильного присоединения пероксикислоты к кетону



(по механизму типа (13)) с образованием α -гидроксипероксиэфира (XVIII), но и его превращение в сложный эфир [24,25]. Предполагается [25], что в последнем случае катализ связан с возможностью эстафетной передачи протона в составе комплекса (XIX):



Низкое значение $k_{10}^{\text{эфф}}$ свидетельствует о том, что образование бензойного ангидрида по реакции (6) в условиях эксперимента не имеет существенного значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975. 334 с.
2. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии. 1994. Т.63. № 9. С. 793.
3. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Бунеева Е.И., Непомнящих Ю.В., Носачёва И.М. // Вестн. КузГТУ. 2003 № 5. С. 92.
4. Фокин А.А., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 2. С. 346.
5. Фокин А.А., Фрейдин Б.Г., Волосатова Н.И., Бундина И.В. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 2. С. 341.
6. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Воронина С.Г., Гинтер С.В., Фокин А.А. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 11. С. 2560.
7. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Шимко Е.И., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1991. Т.64. № 3. С. 592.
8. Перкель А.Л., Богомольный Г.М., Воронина С.Г. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 7. С. 1411.
9. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 4. С. 343.
10. Перкель А.Л., Богомольный Г.М. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 5. С. 1100.
11. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 612.
12. Фокин А.А., Фрейдин Б.Г. // Журн. орг. химии. 1988. Т.24. № 6. С. 1270.
13. Романцевич А.М. Автореф. дис. ...к-та хим. наук. ИФОХиУ АН УССР. Донецк, 1986. 18с.
14. Хурсан С.Л., Мартемьянов В.С., Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 5. С. 1031.
15. Денисов Е.Т., Ковалев Г.И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983. 272 с.
16. Фокин А.А., Фрейдин Б.Г.// Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 1. С.230.
17. Воронина С.Г., Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 2. С. 266.
18. Перкель А.Л., Воронина С.Г.// Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 9. С. 1409.
19. Воронина С.Г., Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл.химии. 1992. Т. 65. № 9. С. 2079.
20. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл.химии. 1981. Т. 54. № 6. С. 1376.
21. Überreiter K., Rabel W. // Macromolec. Chem. 1963. В. 68. No 1. S. 12.
22. Марч Дж. Органическая химия. Т.3. М.: Мир, 1987. С. 326.
23. Перкель А.Л. // Журн. прикл.химии. 1991. Т. 64. № 7. С. 1533.
24. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Крутский Д.Л. , Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 2. С. 290.
25. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 2. С. 287.

□ Авторы статьи:

Ревков

Олег Анатольевич
- инженер каф. технологии ос-
новного органического синтеза

Воронина

Светлана Геннадьевна
- канд. хим. наук, доцент каф. тех-
нологии основного органического
синтеза

Перкель

Александр Львович
-докт. хим. наук, проф., зав. каф. тех-
нологии основного органического
синтеза

УДК 662.75:552.57

Ю.Ф. Патраков

МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Проблема получения жидких углеводородов из углей мировым сообществом не снимается с повестки дня. К настоящему времени накоплен и обобщен большой объем теоретических и экспериментальных исследований состава и структуры углей [1-4], разработаны и апробированы в опытно-

промышленных условиях различные технологии ожигания углей [5-7].

Перспективы создания новых и интенсификации существующих процессов переработки твердых горючих ископаемых связывают с разработкой эффективных методов предварительной активации исходного

сырья, что позволит снизить энергозатраты основного производства или получать новую более ценную продукцию. Наряду с развитием традиционных методов модификации с применением катализаторов, специфических реагентов и растворителей все большее распространение получают методы, осно-