

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.316+54.39

С.В.Пучков, Ю.В. Непомнящих, Е.С. Козлова, А.Л. Перкель

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИНИЦИИРОВАННОГО
АЗОДИЗОБУТИРОНИТРИЛОМ И *трет*-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ
ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА

Циклогексанон, целевой продукт промышленного процесса окисления циклогексана, осуществляемого в производстве капролактама по бензольно-окислительной схеме [1,2]. Вследствие более высокой окисляемости циклогексанона, чем циклогексана [1,3,4] процесс ведут до низкой конверсии циклогексана (4-5 %) [1]. Но даже при такой низкой степени превращения продукты первоначального окисления циклогексанона, особенно, по отдаленным от функциональной группы СН-связям маскируются продуктами превращения других промежуточных продуктов – циклогексанола, 2-гидроксициклогексанола, 1,2-циклогександиона и некоторых других [5]. В большинстве работ, посвященных изучению состава продуктов окисления циклогексана и циклогексанона [6-11] рассматриваются только пути образования продуктов в результате окисления по α -СН-связям. Чтобы проследить дальнейшие превращения циклогексанона по менее реакционноспособным β - и γ -СН-связям необходимо использовать более мягкие условия эксперимента, например, инициированное окисление.

Цель настоящей работы – изучение состава и путей образования продуктов жидкофазного окисления циклогексанона. Такие данные будут полезны для оценки относительной реакционной способности различных типов СН-связей циклогексанона в реакциях с пероксильными радикалами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексанон, свободный от других продуктов окисления циклогексана, получали из бисульфитного производного циклогексанона. Для этого его нагревали с 10 % водным раствором гидрокарбоната натрия. Органический слой отделяли и сушили над безводным $MgSO_4$, а затем перегоняли в вакууме в токе аргона. Чистота использованного препарата (по данным ГЖХ) составляла не менее 99.5 ± 0.5 %.

Количественное определение продуктов окисления проводили методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). ГЖХ определение проводили на колонке с насадкой 20% диэтиленгликольсукцинат на хроматоне N-AW-HMDS.

2-Гидропероксициклогексанон и 2-гидрокси-

циклогексанон определяли суммарно в виде ацетатов [12], перед определением образцы обрабатывали 100%-ным мольным избытком раствора трифенилфосфина (ТФФ) в бензоле, а затем, смесью уксусный ангидрид : пиридин в соотношении 1 : 1. Аналогично определяли 1,2-циклогександион (4-гидроксициклогексанон+4-гидропероксициклогексанон) и (2,3-дигидропероксициклогексанон +2,3-дигидроксициклогексанон). Внутренний стандарт – додецилацетат.

2-Циклогексенон определяли после восстановления ТФФ; внутренний стандарт – 1-додеканол.

2,3-Эпоксициклогексанон определяли без восстановления внутренний стандарт – 1-додеканол.

Инициированное азодиизобутиронитрилом и *трет*-бутилгидропероксидом окисление циклогексанона проводили молекулярным кислородом в манометрической установке в кинетической области поглощения кислорода при 60 °С. Точность поддержания температуры составляла ± 0.2 °С.

2-Гидроксициклогексанон, 1,2-циклогександион и 2-циклогексенон получали по известным методикам [13,14].

2,3-Дигидроксициклогексанон – синтезировали окислением диацетата 1,2-циклогександиола при 100 °С.

4-Ацетоксициклогексанон в подвергнутом ацетилированию окисленном циклогексаноне идентифицировали с помощью метки, полученной окислением молекулярным кислородом циклогексилацетата при 100 °С [15].

трет-Бутилгидропероксид (ТБГП) синтезировали согласно [16]. Используемый препарат по данным йодометрического определения содержал 99.3 ± 0.3 % гидропероксида.

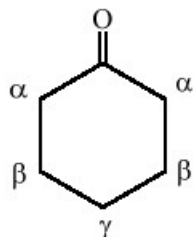
Азодиизобутиронитрил (АИБН) очищали перекристаллизацией из этанола до достижения кинетической степени чистоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

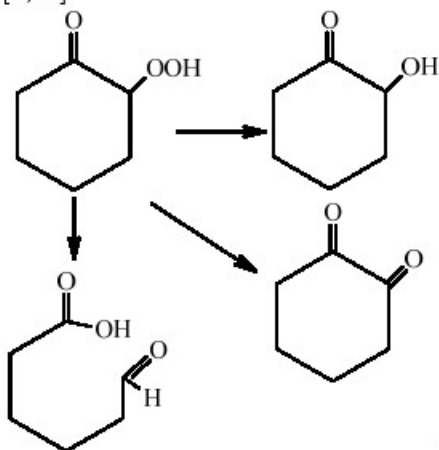
В соответствии с поставленной задачей опыты инициированного АИБН и ТБГП окисления циклогексанона (3.2 М, хлорбензол, 0.01 М АИБН и 0.5 М ТБГП) кислородом проводили при 60 °С.

Для идентификации и количественного определения индивидуальных продуктов использовали методы ГЖХ.

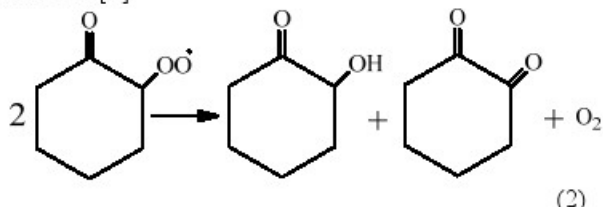
Рассмотрение строения молекулы циклогексанонона показывает, что она содержит три типа СН-связей: 4 α -СН-связи, 4 β -СН-связи и 2 γ -СН-связи:



Согласно данным работ [1-11] окисление циклогексанонона по α -СН-связям происходит через промежуточный 2-гидропероксициклогексанон. Известно, что последний распадается преимущественно без разрушения С-С связи с образованием 2-гидроксициклогексанонона и, в меньшей степени, 6-оксогексановой кислоты и 1,2-циклогександиона [5,17]:



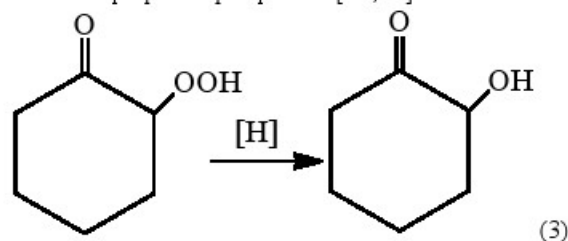
Однако при температуре 60 °С скорость реакций (1) невелика. В условиях инициированного окисления образование 2-гидроксициклогексанонона и 1,2-циклогександиона могло бы происходить и в результате рекомбинации радикалов по механизму Рассела [5].



Однако наличие в реакционной среде трет-бутилгидропероксида, в концентрациях обеспечивающих полное выменивание радикалов субстрата на трет-бутилпероксильные радикалы, позволяет свести к минимуму значение реакции (2).

Известно, что 2-гидропероксициклогексанон в условиях ГЖХ определения способен распадаться по реакциям типа (1) [12,18], поэтому целесообразным путем определения 2-гидропероксициклогексанонона является его предварительный

перевод в 2-гидроксициклогексанон путем восстановления трифенилфосфином [12,18].



Из-за склонности 2-оксициклогексанонона и 1,2-циклогександиона к димеризации [19,20], предпочтителен их предварительный перевод в ацетаты по известной методике [12]. Ранее было установлено [12], что в условиях ацетилирования спиртовых групп 1,2-циклогександион количественно превращается в ацетат енольной формы. Ацетаты 2-гидроксициклогексанонона и 1,2-циклогександиона могут быть количественно определены (рис. 1).

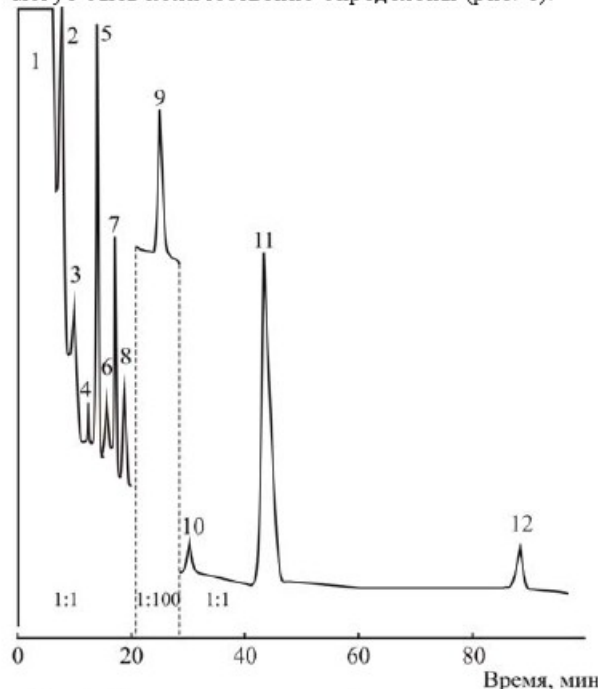
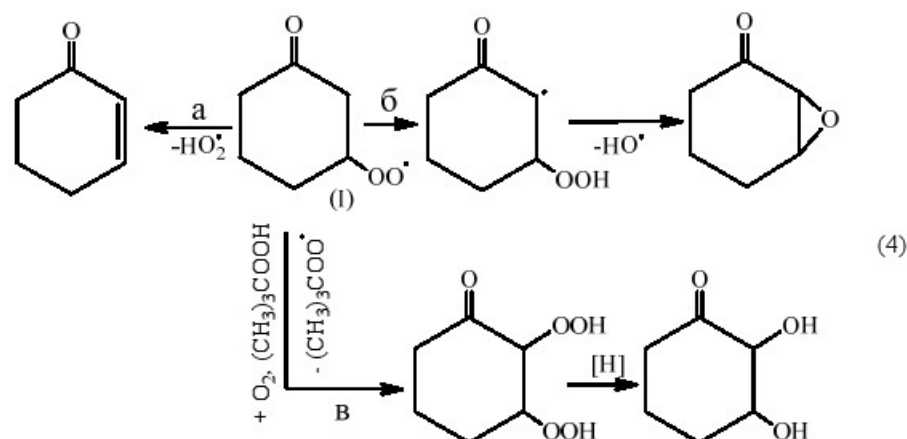


Рис. 1. Хроматограмма продуктов инициированного окисления циклогексанонона после обработки ТФФ и ацетилирования смесью уксусный ангидрид: пиридин 1 : 1, режим изотермический, температура колонки 190 °С.

1, 2 – растворители; 5 – внутренний стандарт (додецилацетат); 7, 8 – не идентифицированные соединения; 6 – 2-циклогексенон; 9 – ацетат 2-гидроксициклогексанонона; 10 – ацетат 1,2-циклогександиона; 11 – ацетат 4-гидроксициклогексанонона; 12 – диацетат 2,3-дигидроксициклогексанонона.

Состав продуктов окисления циклогексанонона по β - и γ -СН-связям оставался практически неизученным. В соответствии с имеющимися в литературе сведениями [21-25] о механизмах окисления карбонилсодержащих соединений по β -СН-связям можно было ожидать, что при окислении циклогексанонона по этому типу СН-связей образу-



ется 3-оксоциклогексилпероксильный радикал (I), превращающийся затем по трём направлениям [24,25] (см. (4)).

Направление а) должно приводить к образованию 2-циклогексенона и гидропероксильного радикала. Направление б) может привести к образованию 2,3-эпоксициклогексанона, а направление в) к 2,3-дигидропероксициклогексанону при восстановлении превращающемся в 2,3-дигидроксициклогексанон. 2,3-Эпоксициклогексанон и 2,3-дигидроксициклогексанон в составе продуктов окисления циклогексанона обнаружены впервые.

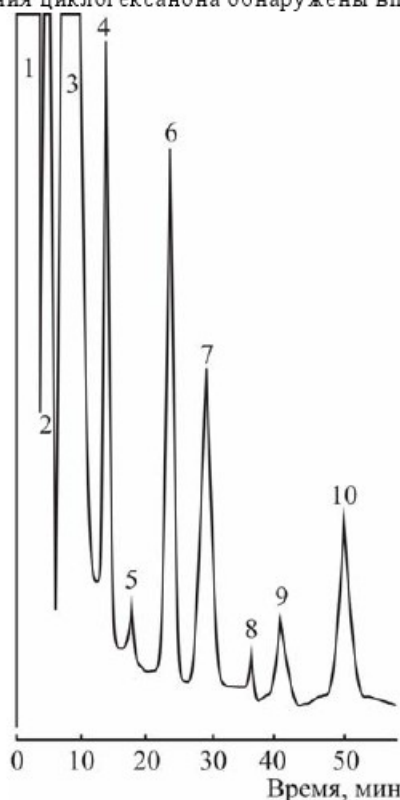


Рис. 2. Хроматограмма продуктов иницированного окисления циклогексанона без обработки ТФФ, режим изотермический, температура колонки 140 °С. 1-3 – растворители; 4, 5, 7, 8 – неидентифицированные соединения; 6 – 2-циклогексенон; 9 – 2,3-эпоксициклогексанон; 10 – внутренний стандарт (1-додеканол)

2-Циклогексенон определяли в свободном виде после восстановления пробы ТФФ (рис. 2).

При количественном определении 2,3-эпоксициклогексанона (рис. 2 и рис. 3) необходимо было учесть, что эпокси соединения способны взаимодействовать с трифенилфосфином с образованием α,β -ненасыщенных соединений [26]. Поэтому процедуру восстановления пероксидных соединений трифенилфосфином при определении 2,3-эпоксициклогексанона не проводили.

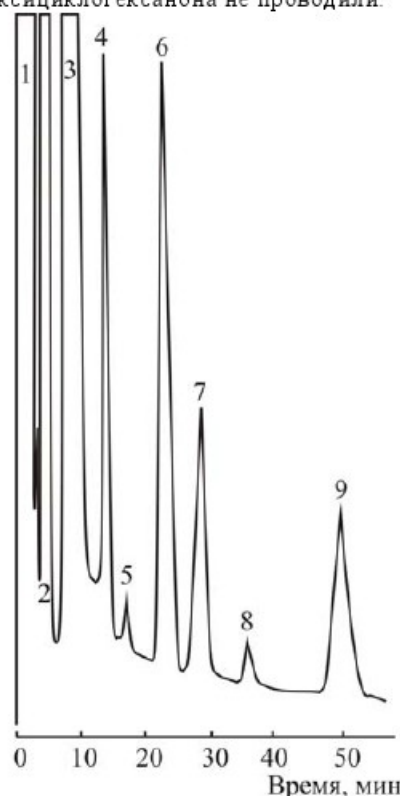


Рис. 3. Хроматограмма продуктов иницированного окисления циклогексанона после обработки ТФФ, режим изотермический, температура колонки 140 °С. 1-3 – растворители; 4, 5, 7, 8 – неидентифицированные соединения; 6 – 2-циклогексенон; 9 – внутренний стандарт (1-додеканол).

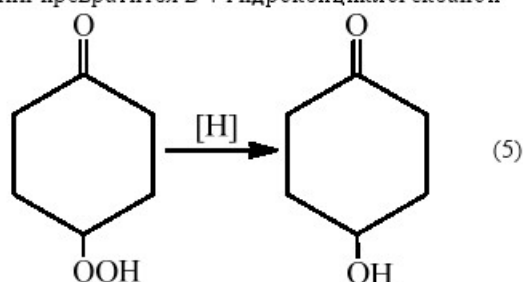
При определении 2,3-дигидропероксициклогексанона, также как и в случае анализа других соединений с гидропероксидными группами

Состав продуктов инициированного АИБН и ТБГП окисления циклогексана
(3.2 М, хлорбензол, 0.01 М АИБН и 0.5 М ТБГП)

Продукт окисления	Состав, %	ТипСН-связи
2-гидропероксициклогексанон +2-гидроксициклогексанон	91.4 ± 0.7	α
1,2-циклогександион	0.4 ± 0.05	
2-циклогексенон	2.6 ± 0.1	β
2,3-эпоксициклогексанон	1.2 ± 0.08	
2,3-дигидропероксициклогексанон +2,3-дигидроксициклогексанон	0.7 ± 0.03	
4-гидропероксициклогексанон +4-гидроксициклогексанон	3.7 ± 0.2	γ

использовали предварительное восстановление ТФФ с последующим ацетилизированием (рис. 1).

При окислении циклогексана по γ-СН-связям вероятно образуется 4-гидропероксициклогексанон, идентифицированный и определённый в составе продуктов окисления циклогексана впервые. Согласно имеющимся в литературе сведениям [5,27,28] об относительной устойчивости гидропероксидов с отдалёнными функциональными группами, можно полагать, что он в условиях эксперимента устойчив. Естественно, что 4-гидропероксициклогексанон при восстановлении превратится в 4-гидроксициклогексанон



и может быть количественно определён после пе-

ревода в ацетат.

При инициированном АИБН и ТБГП окислении циклогексана в течение 6 часов степень превращения кетона составила 4.4 %. Данные по составу продуктов окисления циклогексана представлены в таблице.

Если предположить, что в условиях инициированного окисления циклогексана дальнейшие окислительные превращения приведенных в таблице продуктов происходят в незначительной степени, то по суммарному выходу продуктов, относящихся к окислению по трём типам СН-связей, можно оценить их относительную реакционную способность по отношению к трет-бутилпероксирадикалу. Она составляет для α – 12.4, β – 0.6, γ – 1. Если предположить, что реакционная способность γ-СН-связей соответствует реакционной способности СН-связей циклогексана, то полученные данные подтверждают представления о существенной активации под действием карбонильной функциональной группы α-СН-связей к взаимодействию с пероксильными радикалами и дезактивацию β-СН-связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин, И.В. Окисление циклогексана / И.В. Березин, Е.М. Денисов, Н.М. Эмануэль. – М.: Издательство Московского университета, 1962. – 302 с.
2. Производство капролактама / А. С. Бадриан [и др.]; под ред. В. И. Овчинникова, В. Р. Ручинского. М.: Химия, 1977. – 264 с.
3. Кучер, Р.В. Реакционная способность производных циклогексана по отношению к пероксирадикалам / Р.В. Кучер, В.И. Тимохин, Н.А. Кравчук // Докл. АН СССР, 1987. – Т. 294. – №6. – С. 1411–1412.
4. Autoxidation of cyclohexane and the its autoxidation products / D.G. Hendry, C.W. Gould, D. Schuetzle, M.G. Syz, F.R. Mayo // J. Org. Chem, 1976. – V.41. – №1. – P.1–10.
5. Перкель, А.Л. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Б.Г. Фрейдин // Успехи химии, 1994. – Т. 63. – №9. – С.793–809.
6. Фрейдин, Б.Г. Об образовании и превращении адипинового ангидрида в процессе окисления циклогексана / Б.Г. Фрейдин, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии, 1980. – Т. 53. – №4. – С. 861–866.
7. Фрейдин, Б.Г. О последовательности образования некоторых продуктов окисления циклогексана / Б.Г. Фрейдин, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии, 1980. – Т. 53. – №7. – С. 1611–1616.
8. Перкель, А.Л. Образование и роль адипинового ангидрида в процессе жидкофазного окисления циклогексана / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин // Азербайдж. хим. журнал, 1981. – №4. – С. 91–93.
9. Hermans, I. The formation of byproducts in the autoxidation of cyclohexane / I. Hermans, J. Peeters, P.A. Jacobs // Chemistry – A European Journal, 2007. – V.13. – №3. – P. 754–761.
10. Hermans, I. Origin of byproducts during the catalytic autoxidation of cyclohexane / I. Hermans, J. Peeters, P.A. Jacobs // Journal of Physical Chemistry, 2008. – V. 112. – №8. – P. 1747–1753.

11. Analysis of reaction mixtures in the oxidation of cyclohexane / Y.-B. She, Y.-X. Chen, J. Xu, Y. Li, X.-L. Wang // Beijing Gongye Daxue Xuebao / Journal of Beijing University of Technology, 2008. – V. 34. – № 7. – P. 755–760.
12. Перкель, А.Л. Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при газохроматографическом определении гидроксил- и карбоксилсодержащих и сложноэфирных продуктов окисления органических веществ / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин, С.Г. Воронина // Журн. аналит. химии, 1993. – Т. 48. – № 10. – С. 1697–1705.
13. Gumulka, W. Bodania nad cycloneksanonu. Cz.I. Syntesa 2-chlorocycloheksanonu. I. 2-hydroksycycloheksanonu. / W. Gumulka, J. Korosinski, B. Hancyk // Pr. Inst. przem. organ, 1972. – V.4. – P.21–36.
14. 1,2-Cyclohexenedione / L. De Borger, M. Anteunis, H. Lammens, M. Verrele // Bull. Soc. Chim. Belg, 1964. – V.73. – № 1. – P.73–80.
15. Пучков, С.В. Реакционная способность СН-связей циклогексильного фрагмента циклогексилата по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С.В. Пучков, Е.И. Бунеева, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ, 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 827–835.
16. Карножицкий, В. Органические перекиси. М: Изд-во иностр. лит., 1961. – 323 с.
17. Перкель, А.Л. Изучение разложения пероксидных продуктов окисления циклогексанона / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин // Журн. прикл. химии, 1981. – Т. 54. – № 6. – С. 1376–1380.
18. Перкель, А.Л. Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при определении кислородсодержащих продуктов окисления органических веществ / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина // Журн. аналит. химии, 1998. – Т. 53. – № 4. – С. 343–363.
19. Durbeck, H.W. Struktur und Lage des Dimeren-Gleichgewichts von α -Alkoхycyclohexanonen / H.W. Durbeck, C.G.B. Frischkorn, K. Hilpert // Tetrahedron, 1971. – № 13. – S. 2927–2937.
20. Preparation and structure of Predion (1,2,3,4,5a,6,7,8,9,10a-decahydro-4a,9a-epoxydibenzo-(1,4)-dioxin-5a,10a-diol) / D. Tavernier et. al // Bul.Soc.Chim.Belg., 1977. – № 4. – P. 273–280.
21. Непомнящих, Ю.В. Образование пероксида водорода при окислении карбонилсодержащих соединений по β -СН-связям / Ю.В. Непомнящих, И.М. Носачёва, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ, 2004. – Т. 45. – № 6. – С. 814–820.
22. Реакции, снижающие селективность процессов жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом / А.Л. Перкель, Г.Г. Боркина, С.Г. Воронина, Т.С. Котельникова, Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, О.А. Ревков // Ползуновский вестник, 2008. – № 3. – С. 113–117.
23. Особенности кинетики и механизма жидкофазного окисления n -карбоновых кислот / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, О.В. Абдулова, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ, 2009. – Т. 50. – № 5. – С. 635–642.
24. Идентификация и количественное определение продуктов инициированного пероксидом кумила окисления бутановой кислоты / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А.Л. Перкель, Г.Г. Боркина // Вестник КузГТУ, 2011. – № 2. – С.81–90.
25. Реакционная способность СН-связей метилгексаноата по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А.Л. Перкель, О.И. Арнацкая // Кинетика и катализ, 2012. – Т. 53. – № 2. – С. 1.
26. Успехи органической химии. В 5 т. Т.1. / Под ред. И.Л. Кнунянца - М.: Изд. иностр. лит., 1963. - 400 с.
27. Perkel, A.L. Formation and Conversion of Peroxide Intermediates of the N- and cycloalkanes Oxidation in a Liquid-Phase / A.L. Perkel, S.G. Voronina, E.I. Buneeva // Peroxides at the Beginning of the Third Millennium. Synthesis, Properties, Application / ed. by V.L.Antonovsky, O.T.Kasaikina, G.E.Zaikov. – New York: Nova Science Publishers, 2004. – P. 201–220.
28. Пероксидные предшественники деструкции углеродной цепи в процессах жидкофазного окисления насыщенных соединений на стадиях, следующих за образованием спирта и кетона / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Е.И. Бунеева, Ю.В. Непомнящих, И.М. Носачёва // Вестник КузГТУ, 2003. – № 5. – С. 92–103.

□ Авторы статьи:

Пучков
Сергей Вениаминович,
канд. хим. наук, доц. каф.
технологии основного
органического синтеза
КузГТУ
Email: puchjob@mail.ru

Непомнящих
Юлия Викторовна,
канд. хим. наук, доц. каф.
технологии основного
органического синтеза
КузГТУ
Тел. 3842-39-63-35.

Козлова
Елена Сергеевна,
студентка ХТФ (гр. ХО-
071) КузГТУ
Тел. 3842-39-63-35

Перкель
Александр Львович,
докт. хим. наук, профессор,
зав. каф. каф. технологии
основного органического
синтеза КузГТУ
Email: pal.toos@kuzstu.ru