

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

**УДК 542.943+541.459**

**А.Л.Перкель, С.Г.Воронина, Е.И.Бунеева, Ю.В.Непомнящих, И.М.Носачёва**

### **ПЕРОКСИДНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПИ В ПРОЦЕССАХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СТАДИЯХ, СЛЕДУЮЩИХ ЗА ОБРАЗОВАНИЕМ СПИРТА И КЕТОНА**

Реакции окисления насыщенных углеводородов в жидкой фазе до карбоновых кислот и других ценных продуктов, как правило, уже на начальных стадиях приводят к образованию разнообразных кислородсодержащих соединений. Последние не только вовлекаются в радикально-цепные превращения с образованием разнообразных пероксидных соединений, но и взаимодействуют с пероксидными соединениями нецепным путём, оказывая существенное влияние на скорость и направленность процесса [1-5].

В соответствии со сложившимися в 50-60 годы прошлого века представлениями деструкции углеродной цепи предшествует последовательное и последовательно-параллельное образование моногидропероксида, спирта, кетона и  $\alpha$ -кетогидропероксида, который затем распадается с разрывом С-С-связи [1-4].

Позднее было установлено [5-20], что деструкция углеродной цепи связана преимущественно с превращениями таких бифункциональных соединений, как  $\alpha$ -кетоспирты и  $\alpha$ -дикетоны, приводящими к разнообразным пероксидным продуктам, таким как  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -гидроперокси-,  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -алкилперокси- и  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -ацилпероксикетонам, пероксикислотам, пероксиэфирам и др. Их образование и роль в окислительном процессе существующими представлениями о механизмах окислительной деструкции насыщенных соединений либо вообще не предполагалось, либо рассматривалось в ограниченном объёме.

В настоящей работе рассматриваются каналы образования и превращения основных пероксидных соединений в условиях процессов жидкофазного окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных на стадиях, следующих за образованием спирта и кетона. Поскольку при окислении ненасыщенных алканов образуются преимущественно вторичные гидропероксидные группы, то основное внимание уделено соединениям этого типа.

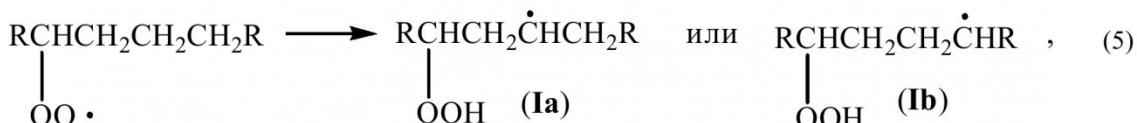
#### **1. Радикально-цепной процесс окисления насыщенных соединений**

##### **2.**

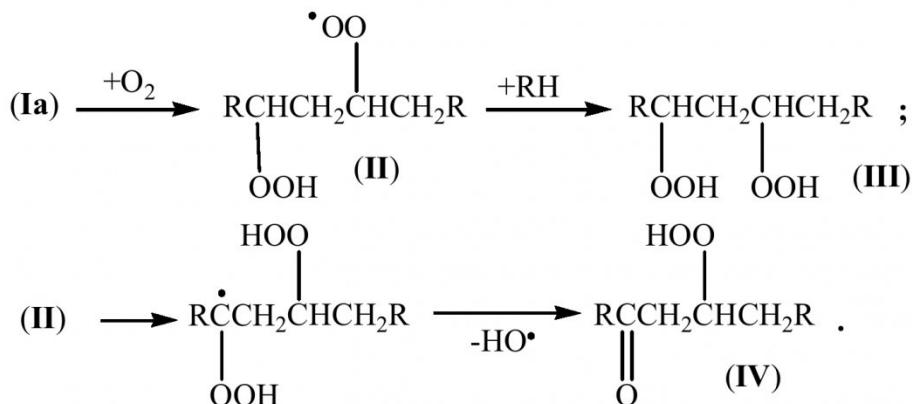
Реакции окисления углеводородов и их кислородсодержащих производных в отсутствие инициирующих добавок включают, как известно [1,2,5,21,22], стадии зарождения (1), продолжения (2,3) и обрыва (4) цепей, а также стадию вырожденного разветвления - гомолитического распада гидропероксидов.



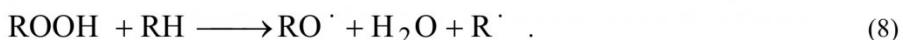
Образовавшиеся по реакции (2) пероксильные радикалы ( $\text{PO}_2^\cdot$ ) способны изомеризоваться в радикалы типа (I)



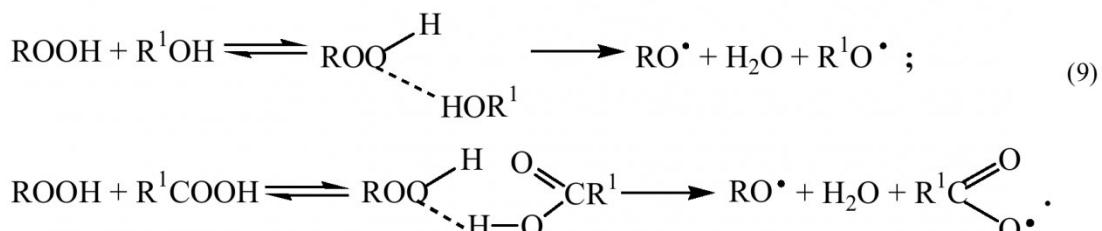
превращающиеся затем в  $\beta$ - и  $\gamma$ -дигидропероксиды (типа (III)) или гидропероксикетоны (типа (IV))[23]:



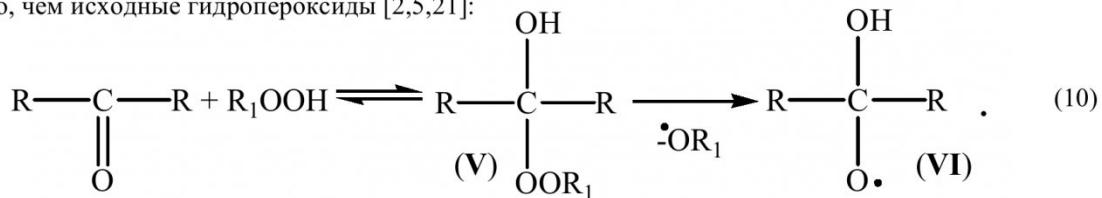
На начальных стадиях процесса окисления распад гидропероксидов на свободные радикалы происходит по мономолекулярной реакции (6) и бимолекулярным реакциям с участием второй молекулы гидропероксида (7) или молекулы субстрата (8) [21]:



По мере накопления в реакционной среде таких продуктов окисления, как спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, скорость распада гидропероксидов (в том числе и гомолитического) существенно возрастает. Ускоряющее воздействие соединений с гидроксильными и карбоксильными функциональными группами на гомолитический распад гидропероксидов связано с промежуточным образованием ассоциатов за счёт водородных связей [21]:



В результате обратимого нуклеофильного присоединения гидропероксидов к карбонильным соединениям образуются полуперкетали (**V**), которые распадаются на свободные радикалы с более высокой скоростью, чем исходные гидропероксиды [2,5,21]:



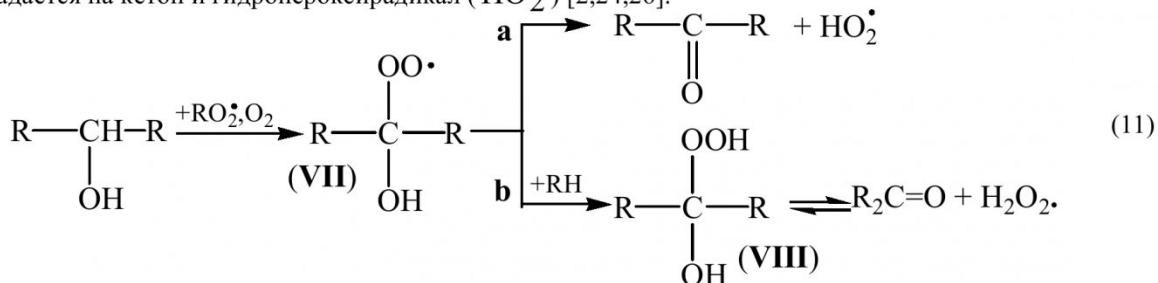
Бифункциональные продукты окисления ( $\alpha$ -кетоспирты и  $\alpha$ -дикетоны) оказывают существенно более сильное влияние на скорость распада гидропероксидов, чем спирты и кетоны [5]. Так, эффективные константы скорости распада *трем-бутилгидропероксида* в бензоле при 160 °C в присутствии эквимолярных количеств кислородсодержащих соединений составляли (добавка,  $\kappa_{\text{эф}} \cdot 10^4$ ,  $\text{с}^{-1}$ ): 10,11-эйкозандион, 25.0; 1,2-циклогептандион, 11.0; 2-гидроксициклогексанон, 10.0; 11-гидрокси-10-эйкозанон, 5.0; 2-гидрокси-2-циклогексен-1-он, 1.27; циклогексанон, 0.20; циклогексанол, 0.17; 5-нонанол, 0.14; 10-нонадеканон, 0.13; без добавки, 0.025; при этом принцип аддитивности не соблюдается.

## 2. Пероксидные соединения стадии окисления вторичных спиртов

Вторичные гидропероксиды распадаются преимущественно без разрыва углеродного скелета, давая примерно в равных количествах спирты и кетоны [1,5].

Образующиеся при этом вторичные спирты затем подвергаются радикально-цепному окислению по  $\alpha$ -CH-связям, реакционная способность которых существенно выше, чем в углеводородах [1,2,24,25]. Реакция протекает через промежуточное образование  $\alpha$ -гидроксипероксильного радикала (**VII**), который либо отрывает водород от молекулы субстрата, превращаясь в  $\alpha$ -гидроксигидропероксид (**VIII**), либо

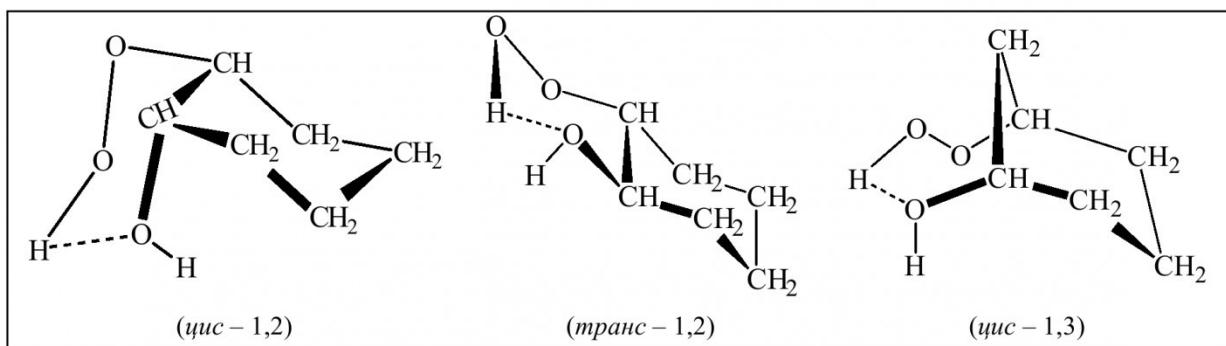
распадается на кетон и гидропероксирадикал ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) [2,24,26]:



Последний при взаимодействии с субстратом образует пероксид водорода:



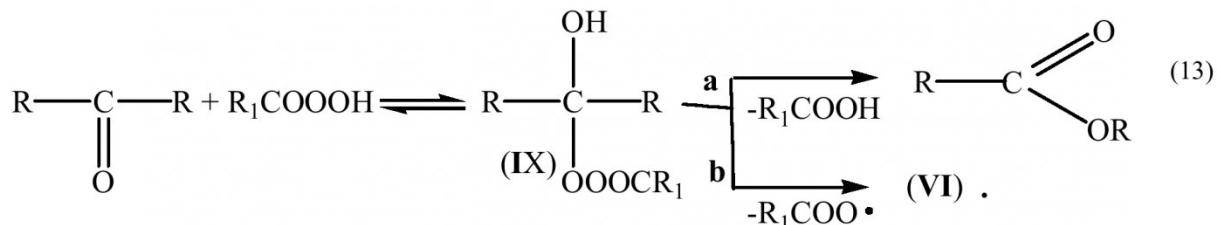
Согласно данным [24] при окислении циклогексанола при  $130^\circ\text{C}$  окислительную цепь ведёт главным образом радикал  $\text{HO}_2^\cdot$ ; направление (11a) преобладает и 1-гидроксициклогексилгидропероксид образуется преимущественно в результате обратимого нуклеофильного присоединения  $\text{H}_2\text{O}_2$  к циклогексанолу. Среди пероксидных продуктов в существенно меньших количествах найдены также *цис*- и *транс*- 2-, 3-, 4-гидроксициклогексилгидропероксиды, образующиеся при окислении циклогексанола по CH-связям в положениях 2-, 3- и 4- [24,25]. При этом относительная способность CH-связей циклогексанола с радикалом  $\text{HO}_2^\cdot$  составляет в положениях: 1 – 215.0; 2 – 0.22; 3 – 0.3; 4 – 1.0 [24]. Изомерные *цис*-, *транс*- 2-, 3- и 4-гидроксициклогексилгидропероксиды обладают различной устойчивостью в процессе окисления. Наибольшую устойчивость имеют *цис*-2-, *транс*-2- и *цис*-3-гидроксигидропероксиды, наименьшую – *транс*- 4- и 3-гидроксигидропероксиды, что объяснено стабилизацией первых трёх изомеров внутримолекулярной водородной связью, препятствующей их распаду с участием молекул субстрата (реакция типа (9)) [24].



### 3. Пероксидные соединения стадии окисления кетонов

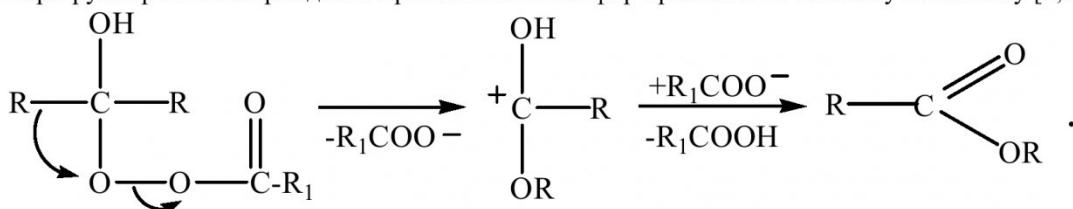
Кетоны в окислительной среде, в свою очередь, либо взаимодействуют с пероксидными соединениями, либо вовлекаются в радикально-цепной процесс. При присоединении  $\text{H}_2\text{O}_2$ , гидропероксидов или пероксикислот к кетонам образуются соответственно  $\alpha$ -гидроксигидропероксиды (VIII),  $\alpha$ -гидроксипероксиды (V) или  $\alpha$ -гидроксипероксиэфиры (IX) [2]. Механизм дальнейших превращений  $\alpha$ -гидроксипероксиэфиров существенно отличается от механизмов распада  $\alpha$ -гидроксигидропероксидов и  $\alpha$ -гидроксипероксидов.

Основные аспекты окисления кетонов пероксикислотами (реакция Байера-Виллигера), приводящего к разрыву углеродной цепи, рассматриваются в обзорах [5,27]. Реакция протекает в условиях общего кислотного катализа. Образующийся на первой стадии (реакция (13)) пероксид (IX) (интермедиат Криге) подвергается быстрой 1,2-перегруппировке в сложный эфир или гомолитическому распаду (13b):



На примере реакции окисления циклогексанона пероксилауриновой кислотой установлено [28-31],

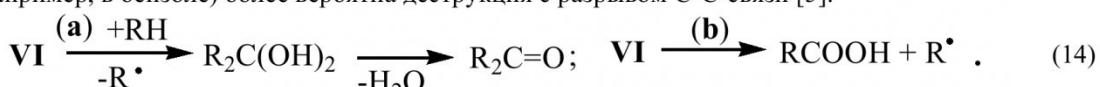
что реакция автокаталитическая. Лауриновая кислота по механизму общего кислотного катализа ускоряет все стадии схемы (13); константы скорости стадий линейно зависят от концентрации лауриновой кислоты. Перергруппировка интермедиата Криге в сложный эфир протекает по ионному механизму [2,5]:



Гомолитический распад  $\alpha$ -гидроксипероксиэфиров приводит не к сложному эфиру, а к  $\alpha$ -гидроксиоксильному радикалу (**VI**) [29], превращения которого рассмотрены ниже.

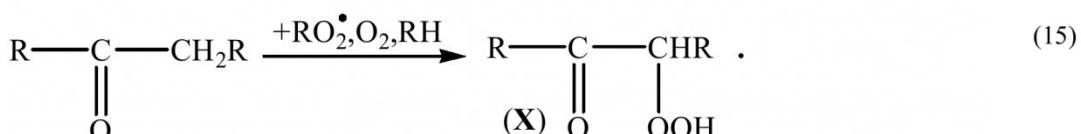
В отличие от  $\alpha$ -гидроксипероксиэфиров,  $\alpha$ -гидроксигидропероксиды и  $\alpha$ -гидроксипероксиды в условиях жидкофазного окисления в неполярных средах не способны, по всей вероятности, подвергаться гетеролитическому распаду, поскольку его продуктами также, как и в реакции (13), должны быть сложные эфиры или лактоны, а они в этом случае в заметном количестве не образуются [32,33]. Это обстоятельство, очевидно, связано с тем, что HO- и RO-группы являются более плохими уходящими группами по сравнению с RCOO<sup>-</sup> [5]. Поэтому гетеролиз O-O-связи в  $\alpha$ -гидроксигидропероксиде или  $\alpha$ -гидроксипероксиде возможен только после модификации уходящих групп, например, протонированием. Алифатические карбоновые кислоты, вероятно, не способны участвовать в такой модификации [5]. Известно, однако, что сложные эфиры или лактоны образуются при окислении кетонов пероксидом водорода в присутствии минеральных кислот, а также при окислении смесью гидропероксид + кислота Льюиса [5].

Основной маршрут образования продуктов деструкции  $\alpha$ -гидроксигидропероксидов и  $\alpha$ -гидроксипероксидов связан с гомолитическим распадом, приводящим к радикалам (VI). Их дальнейшие превращения зависят от условий протекания реакций [34]. На примере  $\alpha$ -гидроксициклогексилоксирадикала показано [34], что в реакционноспособном растворителе при температурах ниже 80 °C он преимущественно превращается в кетон; с повышением температуры в инертном растворителе (например, в бензоле) более вероятна деструкция с разрывом С-С-связи [5]:

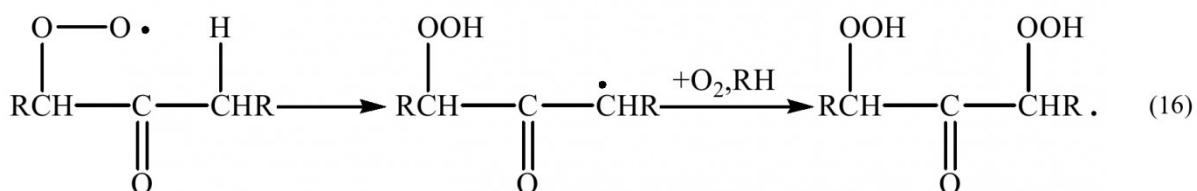


Роль реакций типа (10 и 13b) возрастают при стимулировании радикального распада, например, со-лями металлов переменной валентности [5.30,35].

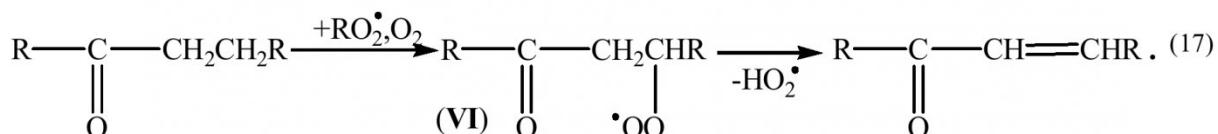
Радикально-цепное окисление кетонов протекает преимущественно по  $\alpha$ -СН-связям с реакционной способностью в 12–16 раз выше, чем в углеводородах, с образованием  $\alpha$ -гидропероксикетонов (X) [1,5]:



При окислении длинноцепочечных алифатических кетонов [36-39] наблюдаются существенные отклонения состава продуктов от предполагаемого на основании  $\alpha$ -механизма, что является следствием участия в процессе окисления удаленных от атома углерода карбонильной группы СН-связей, и изомеризации  $\alpha$ -кетопероксирадикалов (реакция типа (5)) [1,5], которая может происходить и через промежуточное образование шестичленного реакционного цикла, включающего карбонильную группу [5,40,41]:

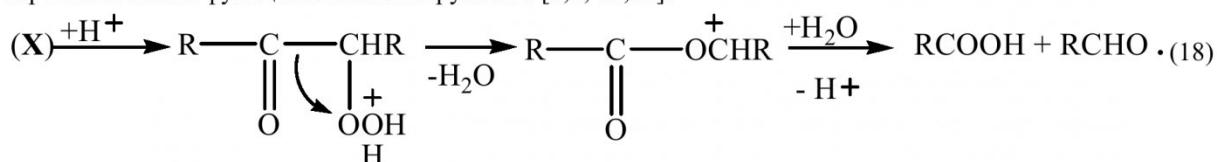


При окислении кетонов по  $\beta$ -CH-связям образуется  $\beta$ -оксипероксильный радикал (**XI**), для превращения которого характерен не отрыв атома водорода от субстрата (реакция типа (3)), а деструкция с отщеплением радикала  $\text{HO}_2^\cdot$  [42]:



Последний затем превращается в пероксид водорода (реакция (12)).

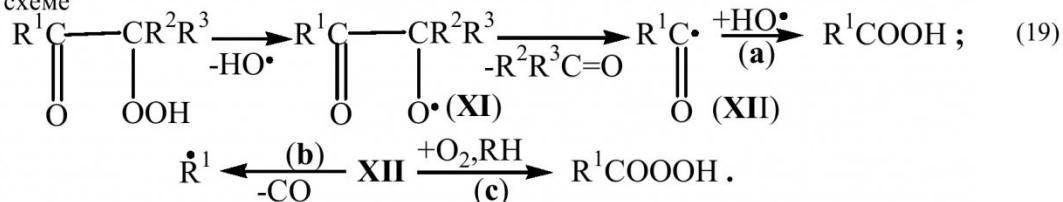
Образующиеся по реакции (15)  $\alpha$ -кетогидроксипероксины (**X**) распадаются как без деструкции углеродной цепи на  $\alpha$ -кетоспирты и  $\alpha$ -дикетоны, так и с деструкцией, приводящей в соответствии с известным кислотно-катализитическим механизмом Лангенбека-Прицкова к соединениям с карбонильными и карбоксильными функциональными группами [2,5, 43,44]:



В работах [6,45] данные Прицкова [43,44] о преимущественном образовании 6-оксогексановой кислоты при распаде 2-гидропероксициклогексанона не подтвердились; выход кислоты в этой реакции не превышал 15% и не увеличился при проведении реакции в присутствии солей кобальта [6,45] и уксусной кислоты [45]. Эти обстоятельства связаны с тем, что 2-гидропероксициклогексанон превращается в основном в 2-гидроксициклогексанон [6]. Выход кетоспирта при термическом распаде (при 120 °C) 2-гидропероксициклогексанона, полученного окислением циклогексанона, зависит от конверсии кетона и составляет в среднем 60% [6]. Среди продуктов катализированного нафтенатом кобальта разложения 2-гидропероксициклогексанона при 80 °C наряду с 2-гидроксициклогексаноном (74%) обнаружено и другое соединение, также образующееся из гидропероксида без деструкции углеродной цепи, — 1,2-циклогександион (12%) [6]. Распад без деструкции C-C-связей характерен не только для 2-гидропероксициклогексанона [7-10]. Так, основными продуктами термического превращения 3-гидропероксибутанона в среде окисленного бутанона оказались диацетил и ацетоин [7]. Выход продуктов (бензоина и бензила), образующихся без разрыва углеродной цепи при термическом распаде 2-гидроперокси-1,2-дифенилэтанона в среде окисленного 1,2-дифенилэтанона, хотя и ниже, чем при распаде 2-гидропероксициклогексанона или 3-гидропероксибутанона, однако, и в этом случае он достигает 38-40% на превращенный гидропероксид [8-10]. Из приведенных выше данных следует, что при распаде  $\alpha$ -кетогидропероксидов алифатического и алициклического рядов выход продуктов, образование которых связано с разрывом C-C-связей, существенно ниже, чем это предполагалось ранее. В то же время при распаде гидропероксидов ароматических кетонов деструкция углеродной цепи может иметь превалирующее значение [33,41,46-49].

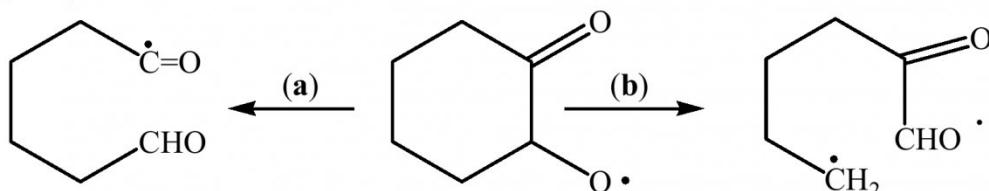
Возможные механизмы деструкции углеродной цепи в процессе распада  $\alpha$ -гидропероксикетонов подробно обсуждены в обзоре [5] и предпочтение отдается гомолитическому и диоксетановому.

Гомолитический механизм деструктивного превращения  $\alpha$ -гидропероксикетонов получил обоснование в работах [34,33,41,46-49]. Так, состав продуктов окисления метилизопропилкетона, по мнению авторов работы [49], свидетельствует о распаде первичного продукта реакции (3-гидроперокси-3-метил-2-бутанона) по схеме



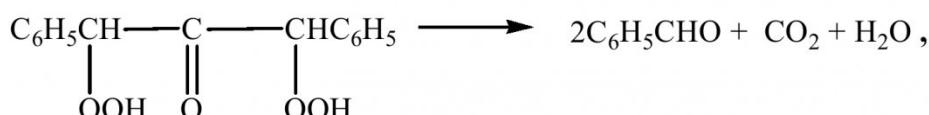
Превращения третичных  $\alpha$ -кетогидропероксидов, изученные в работах [46-48], происходят по аналогичной схеме. При этом в небольшом количестве образуются  $\alpha$ -дикетоны, вероятно, путем отщепления углеводородных радикалов от радикала (XI). Показано, что фотолиз  $\alpha$ -кетогидропероксидов в присутствии кислорода приводит к пероксикислоте (путь **c**) [48]. Скорость распада  $\alpha$ -ацилоксирадикалов с деструкцией C-C-связи примерно на два порядка выше, чем скорость отщепления этим радикалом атома водорода от растворителя с образованием  $\alpha$ -кетоспирта. Это обстоятельство связано с повышенной устойчивостью получающихся при фрагментации бензоильных радикалов, стабилизируемых за счет + E-эффекта ароматического ядра [5].

На основании изучения состава продуктов окисления циклогексанона авторы работы [34] пришли к выводу, что возможны два направления превращения 2-оксоциклогексилоксирадикала с деструкцией углеродной цепи.



Направление (а) объясняет образование в процессе окисления циклогексанона 6-оксогексановой кислоты, моноперадипиновой и адипиновой кислот [34], а направление (б) — образование глутаровой кислоты,  $\delta$ -валеролактона и валериановой кислоты [34, 50].

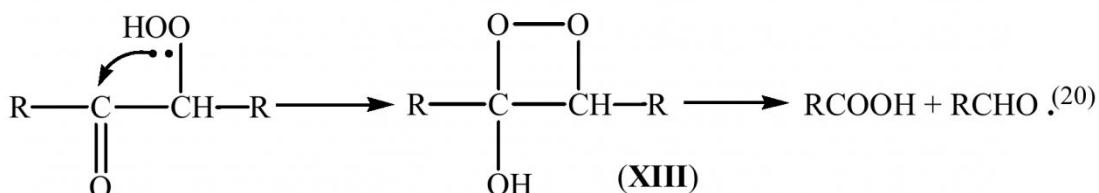
Гомолитический распад вторичного  $\alpha$ -кетогидропероксида наблюдали при окислении дibenзилкетона [33,41,51]. Образующийся по реакции (19) фенилацетильный радикал практически полностью декарбонилируется в бензильный радикал (путь б); пути а и с не реализуются. Исходя из соотношения начальных скоростей накопления фенилуксусной кислоты и бензилгидропероксида с бензиловым спиртом (продуктов превращения бензильного радикала), можно оценить долю гомолитического механизма ( $\beta'$ -механизм) в процессе брутто-распада  $\alpha$ -кетогидропероксида. При некатализированном окислении дibenзилкетона при 100°C доля гомолитического распада, по данным работы [33,41], составляет не менее 50%. Состав продуктов распада  $\alpha$ -дигидропероксида дibenзилкетона, образующегося при окислении дibenзилкетона (реакция типа (16),  $\beta''$ -механизм) [41]



также отклоняется от ожидаемого на основании реакции (18) ( $\alpha$ -механизм).

Изменить соотношение различных путей окислительной деструкции кетонов можно, вводя катализитические количества солей металлов переменной валентности [41]. Согласно данным [41] отношения  $\alpha$ ,  $\beta'$ - и  $\beta''$ -механизмов (в %) при окислительной деструкции дibenзилкетона при 100°C в хлорбензоле составляют 9:49:42 (катализатор - нафтенат кобальта(II)), 26:27:47 (нафтенат хрома (III)), 40:50:10 (нафтенат марганца(II)). Поскольку вклад  $\alpha$ -механизма при некатализированном окислении в тех же условиях составляет всего 18%, то приведенные данные показывают, что при окислении дibenзилкетона нафтенаты хрома и марганца повышают селективность реакции по образованию фенилуксусной кислоты по сравнению с некатализированным процессом [41]. В случае нафтената хрома увеличение доли  $\alpha$ -механизма в брутто-процессе связано с уменьшением доли гомолитического распада  $\alpha$ -кетогидропероксида, а в случае нафтената марганца - с подавлением реакции (16) [41].

Выход продуктов деструкции  $\alpha$ -кетогидропероксидов в соответствии со схемой Лангенбека - Притцкова может быть хорошо объяснен и с привлечением диоксетанового механизма [5]:

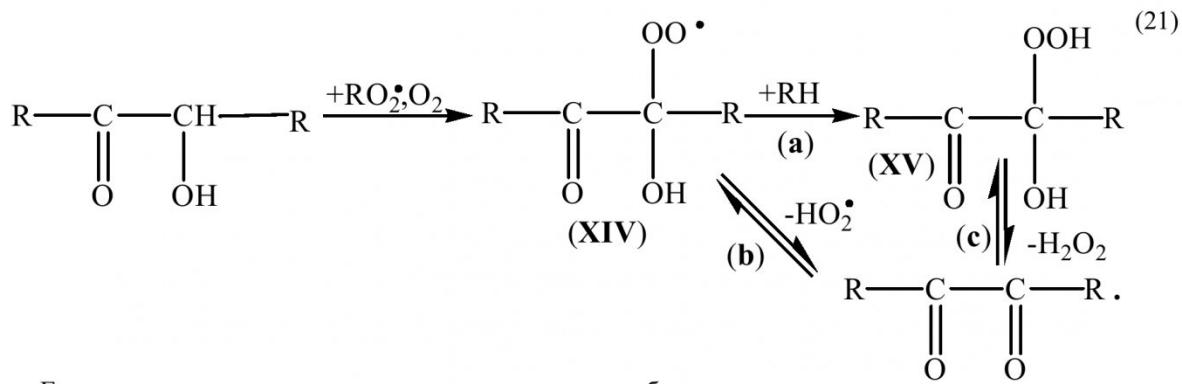


Образование 1-гидрокси-1,2-диоксетанов (XIII) (пероксидов Колера [52]) постулировалось уже в ранних работах. Интерес к диоксетановому механизму вновь проявился в 70-80-е годы, когда при катализируемом основаниями окислении кетонов и распаде  $\alpha$ -кетогидропероксидов в щелочной среде была обнаружена хемилюминесценция, [53-55] характерная для 1,2-диоксетанов [56]. Диоксетановый механизм превращения  $\alpha$ -кетогидропероксидов не противоречит имеющимся экспериментальным данным по распаду этих гидропероксидов, причем некоторые из них он объясняет лучше, чем кислотно-катализитический и гомолитический механизмы [5].

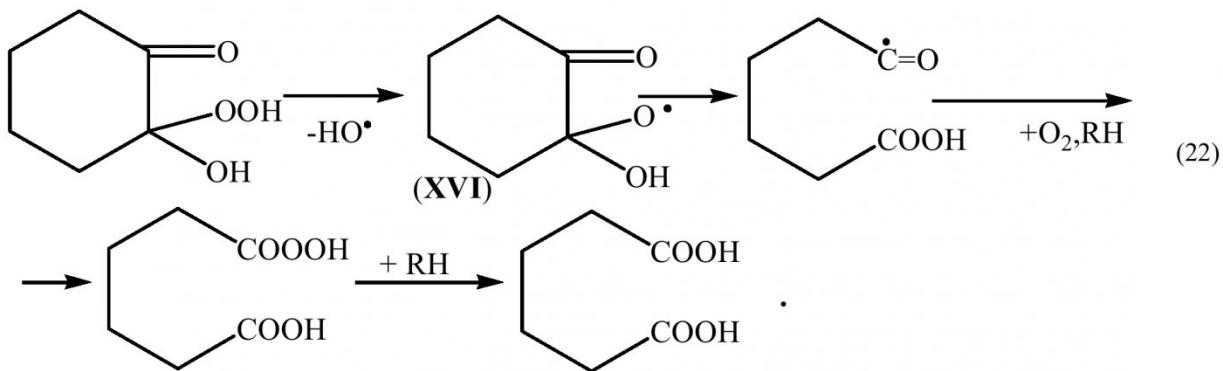
#### 4. Пероксидные продукты стадии окисления $\alpha$ -кетоспиртов

Выше отмечалось, что  $\alpha$ -кетоспирты являются основными продуктами распада  $\alpha$ -кетогидропероксидов без деструкции углеродной цепи. Превращения  $\alpha$ -кетоспиртов в среде окисляющихся углеводородов связаны как с радикально-цепным процессом, [11,12,14-18, 57-60] так и с их взаимодействиями с пероксидными соединениями [14,18].

Механизм радикально-цепного окисления  $\alpha$ -кетоспиртов изучен на примере 2-гидроксициклогексанона [11,12,14-18,57], 11-гидрокси-10-эйказанона [5] и бензоина [58-60].  $\alpha$ -Кетоспирты, как и вторичные спирты, окисляются по реакционно-способной  $\alpha$ -С-Н-связи, дополнительно активированной карбонильной группой. Промежуточные  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -оксипероксильные радикалы (XIV) в среде окисляющегося кетоспирта либо отщепляют водород от субстрата с образованием  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -гидропероксикетонов (XV), либо распадаются на радикал  $\text{HO}_2^{\cdot}$  и дикетон [14,17, 58-60].

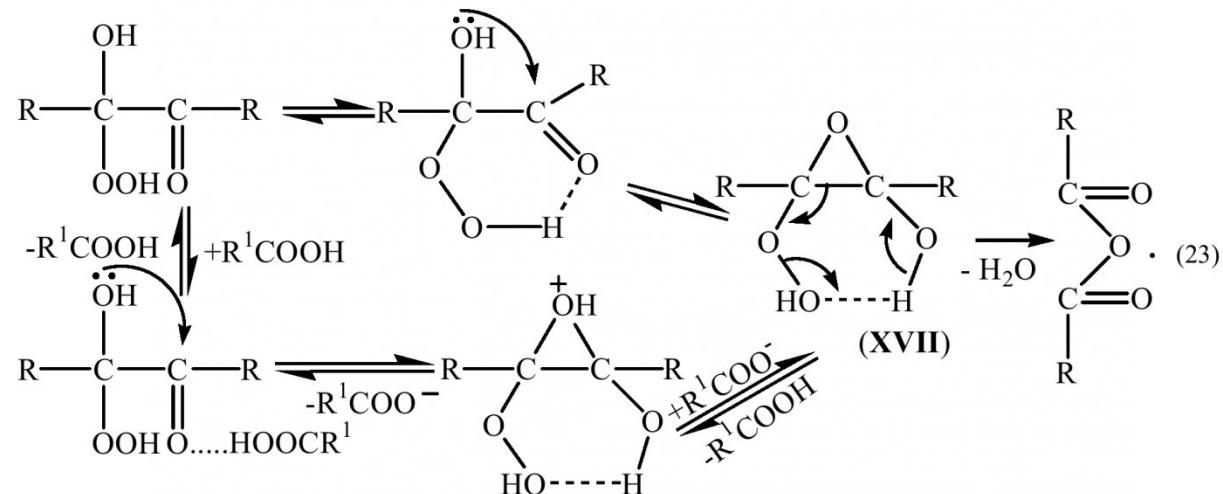


$\alpha$ -Гидрокси- $\alpha$ -гидропероксикетоны, в свою очередь, обратимо диссоциируют на пероксид водорода и  $\alpha$ -дикетон (реакция 21 **c**) [5,16,57-60] или подвергаются деструкции по гомолитическому и негомолитическим механизмам [15,18,58] с образованием  $\alpha$ -дикетонов, ангидридов карбоновых кислот или свободных карбоновых кислот. Гомолитический распад  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -гидропероксикетонов происходит через 1-гидрокси-2-оксоалкилоксирадикалы (**XVI**) [15,18,58], основной канал превращения которых связан не с образованием новой карбонильной группы, как в случае  $\alpha$ -гидроксиалкилоксирадикалов (реакция типа 14**a**), а с разрывом углеродной цепи (реакция типа 14**b**) [15,18,58]. На примере 2-гидрокси-2-гидропероксциклогексанона показано, что такая деструкция в присутствии кислорода приводит к ади-пиновой кислоте через моноперкислоту [15,18]:



При сопоставлении потенциального выхода пероксикислоты с выходом адипиновой кислоты, образующейся при окислении 2-гидроксициклогексанона при 50°C, было найдено, что около 50% адипиновой кислоты получается по реакции (22) [18].

Для объяснения образования адипинового ангидрида из 2-гидрокси-2-гидропероксициклогексанона предпочтителен механизм, включающийperiциклическую [18] перегруппировку оксиранового интермедиата (**XVII**):

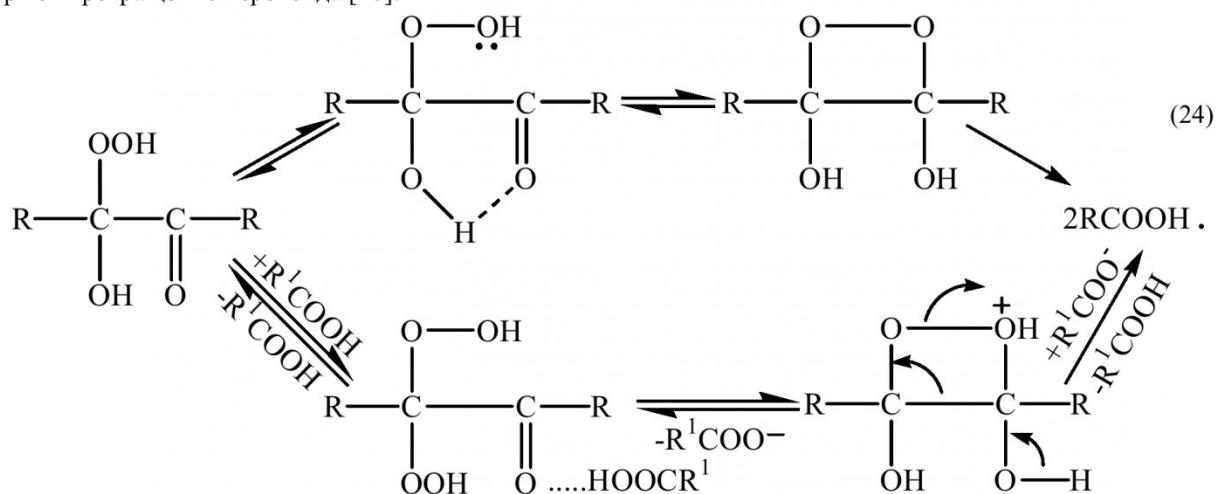


Он хорошо соответствует данным [61], что при окислении бензила, меченного  $^{17}\text{O}$  или  $^{18}\text{O}$ , *m*-хлор-

пербензойной кислотой, происходящем через  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -ацилпероксикетон, один из карбонильных атомов  $\alpha$ -дикетона становится мостиковым атомом ангидрида.

Механизм (23) достаточно хорошо объясняет влияние растворителя и строения  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -гидропероксикетонов на выход ангидридов. Установлено, что адипиновый ангидрид практически не образуется при окислении 2-гидроксициклогексанона в среде такого растворителя как диметилформамид [18], который подавляет реакции нуклеофильного присоединения гидроксильной и гидропероксидной [18] групп по карбонильной группе, препятствуя тем самым образованию интермедиата (XVII). Одной из причин низкого выхода бензойного ангидрида при окислении бензоина может быть пониженная реакционная способность связанной с ароматическим ядром карбонильной группы  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -гидропероксикетона [5].

В работе [18] был сделан вывод о том, что образующаяся при окислении 2-гидроксициклогексанона адипиновая кислота получена не только по реакции (22), а и в результате перегруппировки 2-гидрокси-2-гидропероксикетонана, аналогичной рассмотренной выше для  $\alpha$ -гидропероксикетонов (реакция (20)), т.е. реализуется диоксетановый механизм. Так же, как и в реакции (23), карбоновые кислоты ускоряют превращение пероксида [18]:

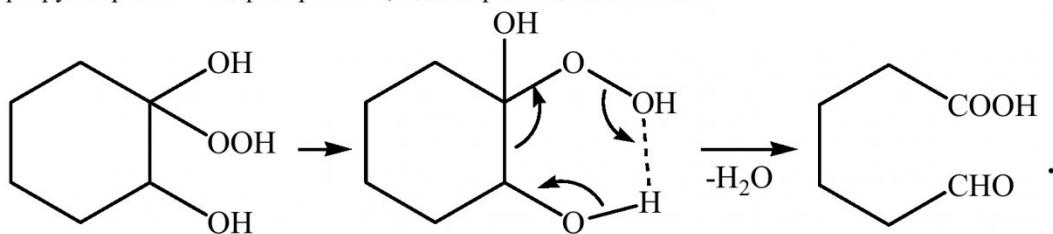


Таким образом, возможность селективного получения ангидридов из  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -гидропероксикетонов определяется вкладом реакций (23) и (24) в общий процесс окисления. Данные по окислению 2-гидроксициклогексанона в хлорбензоле при 95 °C [17] показывают, что в этих условиях отношение выходов адипиновых ангидрида и кислоты достигает 2.2, т.е. реакция (23) несколько превалирует. Увеличение селективности превращения  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -гидропероксикетонов в карбоновые кислоты может быть достигнуто стимулированием их гомолитического распада и(или) подавлением реакции (23). Так, в процессе окисления 2-гидроксициклогексанона значимость реакции (22) возрастает при увеличении начальной концентрации кетоспирта, применении реакционноспособных растворителей и использовании в качестве катализирующих добавок солей металлов переменной валентности [15-18]. При изучении влияния нафтенатов кобальта(II), никеля(II), хрома(III) и железа(III) на реакцию окисления 2-гидроксициклогексанона установлено, что выход адипиновой кислоты в присутствии всех катализаторов выше, чем в некатализированной реакции, а адипинового ангидрида соответственно ниже, особенно в присутствии соли кобальта [12]. Результаты разложения пероксидных соединений, образующихся при окислении 2-гидроксициклогексанона в атмосфере азота, показали, что направленность реакций разложения и окисления, как правило, совпадает [5].

Увеличение относительного выхода адипиновой кислоты наблюдалось и при окислении 2-гидроксициклогексанона в диметилформамиде, хотя скорость ее образования была ниже, чем при окислении в хлорбензоле [18]. Предполагается [18], что это явление связано с подавлением в среде диметилформамида реакций (23) и (24) вследствие подавления в этом растворителе внутримолекулярного нуклеофильного присоединения по карбонильной группе [5,18].

$\alpha$ -Кетоспирты способны участвовать не только в радикально-цепном окислении, но и взаимодействовать с пероксидными соединениями. (Скорость распада пероксидных соединений в присутствии  $\alpha$ -кетоспиртов значительно выше, чем в присутствии монофункциональных спиртов и кетонов (см. выше)). Помимо реакций типа (9) такое взаимодействие может включать присоединение пероксидного соединения по карбонильной группе  $\alpha$ -кетоспирта [5,14], что наблюдалось, например, при соокислении 2-гидроксициклогексанона с метилэтилкетоном [14] и циклогексанолом [18], а также при окислении бензоина [58]. Так, при введении 2-гидроксициклогексанона в окисляющийся метилэтилкетон с выходом около 40% на превращенный кетоспирт образуются  $\epsilon$ -капролактон,  $\epsilon$ -гидроксикапроновая и

6-оксогексановая кислоты. В работе [18] предполагается, что при соокислении 2-гидроксициклогексанона с циклогексанолом 6-оксогексановая кислота получается и в результатеperiциклической перегруппировки 1-гидроперокси-1,2-дигидроксициклогексана:

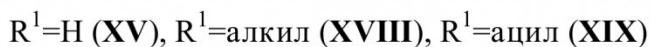
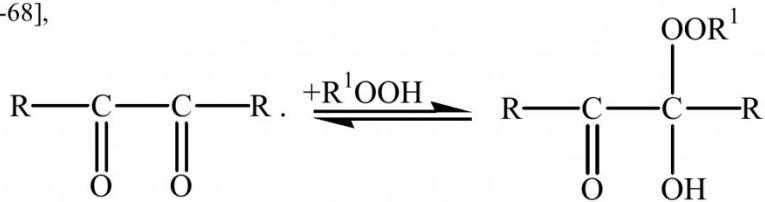


##### 5. Пероксидные соединения стадии окисления $\alpha$ -дикетонов

$\alpha$ -Дикетоны, наряду с  $\alpha$ -кетоспиртами являются основными продуктами превращения  $\alpha$ -кетогидропероксидов без деструкции углеродной цепи. Данных о радикально-цепном окислении  $\alpha$ -дикетонов мало. В работах по окисление диацетила кислородом при  $80^{\circ}\text{C}$  [62] и 1,2-циклогександиона кислородом в растворе хлорбензола [63] состав пероксидных продуктов не изучался. Несомненно, что вопросы радикально-цепного окисления  $\alpha$ -дикетонов еще предстоит решать.

В большей степени изучены вопросы, связанные с реакциями  $\alpha$ -дикетонов с пероксидными соединениями ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , гидропероксидами, пероксикислотами), используемыми и в препаративных целях. Приведенные выше значения эффективных констант скорости разложения *трет*-бутилгидропероксида в присутствии различных добавок показывают, что по способности разлагать гидропероксиды  $\alpha$ -дикетоны эффективнее не только монофункциональных спиртов и кетонов, но и  $\alpha$ -кетоспиртов.

Взаимодействие  $\alpha$ -дикетонов с пероксидными соединениями в реакциях автоокисления — не только важный канал превращения последних, но и источник образования продуктов деструкции, в частности, ангидридов карбоновых кислот. Оказалось, что эти реакции протекают с достаточно высокими скоростями даже в неполярных растворителях при температурах, близких к комнатным. Первая стадия взаимодействия пероксида водорода, гидропероксидов и пероксикислот с  $\alpha$ -дикетонами включает их обратимое нуклеофильное присоединение по одной из карбонильных групп  $\alpha$ -дикетона с образованием  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -гидроперокси-,  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -алкилперокси- и  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -ацилпероксикетонов [13,19,20,61,64-68],



и последующий деструктивный распад [5] - лимитирующая стадия реакции.

Основными продуктами окисления 8,9-гексадекандиона пероксидом водорода являются каприловые ангидриды и кислоты [19]. Образование каприлового ангидрида происходит по реакции (23), а кислоты — по реакциям (22) и (24) [5]. При взаимодействии 8,9-гексадекандиона с ТБГП помимо каприлового ангидрида и кислоты получен также *трет*-бутилпероксикаприлат [19]. Выход каприлового ангидрида в этом случае существенно выше, чем в реакции с пероксидом водорода, а каприловая кислота образуется не по реакции (24), а либо при гомолитическом распаде пероксида (реакция (22)), либо из каприлового ангидрида одновременно с *трет*-бутилпероксикаприлатом [5,19]. При этом эффективные константы скорости распада линейно увеличиваются по мере накопления продуктов деструкции [19], что, по-видимому, связано с катализирующим действием каприловой кислоты.

Высокие значения констант равновесия при взаимодействии 8,9-гексадекандиона с пероксидом водорода и ТБГП при  $23^{\circ}\text{C}$  (41.5 и 49.0 л·моль $^{-1}$ ) обусловлены стабилизацией продуктов присоединения за счет образования внутримолекулярной водородной связи [5,69].

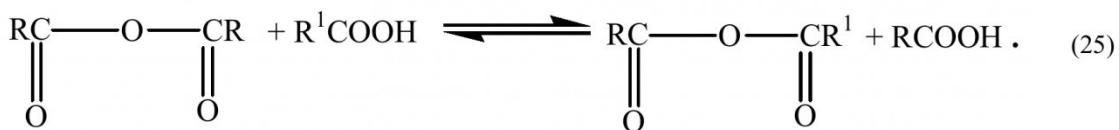
При окислении диацетила ТБГП в растворе уксусной кислоты селективно получается уксусный ангидрид, в то время как при проведении реакции в среде *трет*-бутанола образуется преимущественно кислота [69]. Очевидно, что уксусная кислота ускоряет превращение соответствующего  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -алкилпероксикетона по реакции (23), а *трет*-бутанол (из-за конкурентных взаимодействий OH-групп спирта с карбонильной группой  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -алкилпероксикетона), напротив, подавляет этот канал деструкции; уксусная кислота при этом образуется гомолитическим путем по реакции типа (22).

При взаимодействии диацетила с 2-метил-2-гидроперокситетрагидрофураном или 2-гидроперокситетрагидрофураном в хлорбензоле превалирует гомолитический распад  $\alpha$ -гидрокси-

алкилпероксикетонов [64]. Продукты реакции образуются в результате внутриклеточной рекомбинации ацильного радикала  $\alpha$ -дикетона и оксильных или углеродцентрированных радикалов гидропероксида [64]. Таким образом, на соотношение каналов деструкции  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -алкилпероксикетонов влияет не только среда, но и строение  $\alpha$ -дикетонов и гидропероксидов.

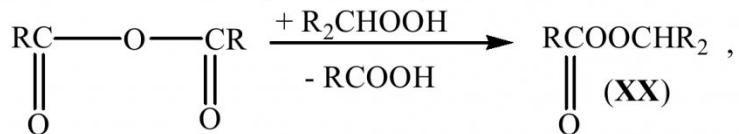
При окислении  $\alpha$ -дикетонов пероксикислотами лимитирующей стадией является подверженное общему кислотному катализу нуклеофильное присоединение пероксикислоты к карбонильной группе  $\alpha$ -дикетона. Эффективные константы скорости реакции второго порядка ( $k_{3\phi}$ , л·моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ ) окисления  $\alpha$ -дикетонов пероксилауриновой кислотой при 23°C уменьшаются при переходе от 8,9-гексадекандиона (0.37) к 1-фенил-1,2-пропандиону (0.036) и затем к бензилу (0.0071) вследствие снижения реакционной способности карбонильных групп этих  $\alpha$ -дикетонов под действием ароматических заместителей [5]. Лауриновая кислота увеличивает эффективную константу скорости реакции взаимодействия 8,9-гексадекандиона с перлауриновой кислотой почти в 100 раз [5,20]. Следовательно, значение подобных реакций на глубоких стадиях процессов автоокисления углеводородов будет возрастать. Основными продуктами окисления  $\alpha$ -дикетонов пероксикислотами являются ангидриды карбоновых кислот. Образование ангидрида хорошо описывается уравнением (23), включающим оксирановый интермедиат (типа XVII) [5].

При взаимодействии 8,9-гексадекандиона и бензила с пероксилауриновой кислотой наряду с ожидаемыми симметричными ангидридами (реакция (23)) обнаружены и смешанные ангидриды, включающие ацил пероксикислоты [5,20]. Их образование связано с переацилированием симметричного ангидрида лауриновой кислотой,

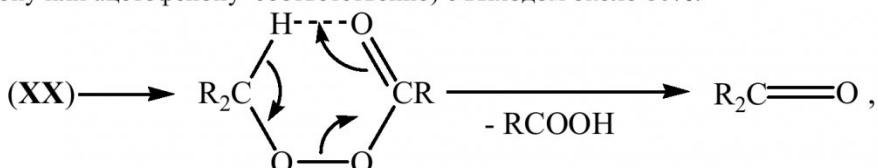


получающейся при восстановлении пероксикислоты [5,20].

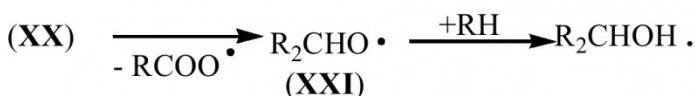
При взаимодействии ангидридов карбоновых кислот с вторичными гидропероксидами образуются пероксиэфиры вторичных гидропероксидов (XX) [5,70-73],



которые распадаются с существенно более высокой скоростью, чем пероксиэфры первичных и, особенно, третичных гидропероксидов [70,71] негомолитическим [70,71,73] и гомолитическим [73] путём. На примере реакций распада циклогексилгидропероксида в присутствии уксусного ангидрида и окисления этилбензола с уксусным ангидридом показано [73], что негомолитический путь распада (перициклический механизм) циклогексилпероксиацетата и 1-фенилэтилпероксиацетата приводит к кетонам (циклогексанону или ацетофенону соответственно) с выходом около 80%:



а радикальный распад к спиртам (циклогексанолу или метилфенилкарбинолу):



В меньших количествах при окислении этилбензола образуется бензальдегид, очевидно в результате деструкции радикала (XXI):



Существенно, что переацилирование ангидридов карбоновыми кислотами приводит к смешанным ангидридам (реакция (25)). Их взаимодействие с гидропероксидами приводит к пероксиэфирам, включающим ацильные остатки практически всех присутствующих в реакционной среде карбоновых кислот [5]. При гомолитическом распаде пероксиэфиров образуются ацилоксильные радикалы, способные подвергаться декарбоксилированию, приводящему к первичным углеродцентрированным радикалам [5], взаимодействие которых с кислородом и субстратом будет давать первичные гидропероксиды с различным числом углеродных атомов [5].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т, Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. - Москва: Наука, 1965. 376 с.
2. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. - Минск: Наука и техника, 1975. 334 с.
3. Карножицкий В.Я. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 9. С. 1693-1717.
4. Pritzov W. // Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. 1985. Т. 27. № 6. С. 702-717.
5. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г.// Успехи химии. Т.63. № 9. С. 793-809.
6. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 6. С. 1376-1380.
7. Богомольный Г.М., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 1164-1166.
8. А.А.Фокин, Б.Г.Фрейдин. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 2. С. 346-349.
9. Фокин А.А., Фрейдин Б.Г., Волосатова Н.И., Бундина И.В. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 2. С. 341-345.
10. Фокин А.А., Фрейдин Б.Г. // Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. № 7. С. 1501-1506.
11. Фрейдин Б.Г., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 4. С. 861-866.
12. Фрейдин Б.Г., Перкель А.Л., Бородина О.В. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 12. С. 2689-2693.
13. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 8. С. 1829- 1833.
14. Перкель А.Л., Богомольный Г.М., Негинская Р.В., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 7. С. 1590-1594.
15. Фрейдин Б.Г., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 12. С. 2733-2739.
16. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 2. С. 395-399.
17. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Новокрещенова Л.Ф. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 2. С. 402-408.
18. Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 7. С. 1533-1540.
19. Гольдман О.В., Перкель А.Л., Смирнова Т.Я., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 8. С. 1830-1835.
20. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Негинская Р.В., Столянкова С.П., Иванова Л.Е. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 7. С. 1572-1577.
21. Денисов Е.Т. Кинетика и катализ. Т.9. (Итоги науки и техники). - М.: Изд-во ВИНТИ, 1981. 158 с.
22. Денисов Е.Т., Ковалев Г.И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983. 272 с.
23. Jensen R.K., Korcsek S., Mahoney L.R., Zinbo M. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 7574-7584.
24. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 2. С. 256-262.
25. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 6. С. 813-820.
26. Andre J., Lemaire J. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1969. № 12. P. 4231-4235.
27. Perkel' A.L., Buneeva E.I., Voronina S.G. // Oxid. Commun. 2000. V. 23. №. 1. P. 12-28.
28. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Крутский Д.Л., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 2. С. 290-297.
29. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 2. С. 287-294.
30. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 9. С. 1530-1536.
31. Черяпкин А.Б., Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Вестн. КузГТУ. 2001. № 5. С. 46-48.
32. Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 5. С. 1111-1116.
33. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Воронина С.Г., Гинтер С.В., Фокин А.А. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 11. С. 2560-2565.
34. Hendry D.G., Gould C.M., Schuetzle D., Syz M.G., Mayo F.R. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 1. P.1-10.
35. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Вестн. КузГТУ. 1999. № 3. С. 41-44.
36. Мартынов Ю.Н., Гудова Н.А., Риф И.И., Потехин В.М. // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. № 8. С. 1837-1841.
37. Сыроежко А.М., Потехин В.М., Проскуряков В.А. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 10. С. 2295-2301.
38. Риф И.И., Потехин В.М., Проскуряков В.А. // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. № 9. С. 2043-2047.
39. Сыроежко А.М., Потехин В.М., Проскуряков В.А., Серов В.В. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. № 3. С. 597-602.
40. Олейда И.А., Тимохин В.И., Галат В.Ф. // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. № 4. С. 554-558.
41. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Шимко Е.И., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 3. С. 592-599.
42. Непомнящих Ю.В., Носачёва И.М., Перкель А.Л. В кн. XI Межд. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов (Тез. докл.). Москва, 2003. С. 145-146.
43. Pritzov W. // Chem. Ber. 1954. B. 87. № 11. S. 1668-1675.

44. Pritzkov W. // Chem. Ber. 1955. V. 88. № 4. S. 572-581.
45. Корсак И.И., Агабеков В.Е., Мицкевич Н.И. // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 1. С. 130-134.
46. Ogata Y., Savaki Y. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 2. P. 373-375.
47. Savaki Y., Ogata Y. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 13. P. 2340-2343.
48. Savaki Y., Ogata Y. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 23. P. 7324-7327.
49. Itoh K., Sakai S., Ishii Y. // J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Soc. 1965. V. 68. № 12. P. 2403-2407.
50. Druliner J.D. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 10. P. 2069-2070.
51. Ворошилов В.А., Ворошилова Н.М., Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Орлова Т.И. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 7. С. 1568-1574.
52. Денисов Е.Т., Харитонов В.В., Распопова Е.Н. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 6. С. 981-988.
53. Richardson W.H., Ranney G., Montgomery F.C. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 14. P. 4688-4689.
54. Richardson W.H., Hodge V.F., Stiggall D.L., Yelvington M.B., Montgomery F.C. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 21. P. 6652-6657.
55. Kamiya I., Sugimoto T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. V. 50. № 9. P. 2442-2446.
56. Шарипов Г.Л., Казаков В.П., Толстиков Г.А. Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов. М.: Наука, 1990. 288 с.
57. Корсак И.И., Агабеков В.Е., Мицкевич Н.И. // Весні АН БССР. Сер. хім. науок. 1974. № 6. С. 28-31.
58. Белков И.А., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 7. С. 1596-1601.
59. Белков И.А., Фрейдин Б.Г. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 32. № 1. С. 23-27.
60. Белков И.А., Фрейдин Б.Г. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 5. С. 1224-1229.
61. Cullis P.M., Arnold J.R.P., Clarke M., Howell R., De Mira M., Naylor M., Nichols D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. № 14. P. 1088-1089.
62. Заиков Г.Е., Майзус З.К. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 49. № 1. С. 211-215.
63. Корсак И.И., Агабеков В.А., Мицкевич Н.И. // Весні АН БССР. Сер. хім. науок. 1974. № 4. С. 18-21.
64. Глуховцев В.Г., Ильин Ю.В., Игнатенко А.В., Славинский Н.В., Никишин Г.И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1980. № 9. С. 2156-2159.
65. Степовик Л.П., Додонов В.Л., Смыслова Г.Н. // Журн. общей химии. 1992. Т. 62. № С. 123-128.
66. Frankvoort W. // Thermochim. Acta. 1978. V. 25. № 1. P. 35-49.
67. Bunton C. Peroxide Reactions Mechanisms (Ed. L. Edwards). - Int. Publ., New York; London, 1962.
68. H.Kwart, N.J.Wegemer. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 12. P. 2746-2755.
69. Б.Г.Фрейдин, Г.М.Богомольный. В кн. IX Всесоюз. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. (Тез. докл.). Горький, 1990. С. 160.
70. Durhan L.J., Glover L., Mosher H.S. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 6. P. 1508-1509.
71. Рюхардт Х. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 8. С. 1402-1442.
72. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. - М: Химия, 1972. 445 с.
73. Носачева И.М., Воронина С.Г., Перкель А.Л. В кн. XI Межд. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. (Тез. докл.). Москва, 2003. С. 256-257.

Авторы статьи:

Перкель Александр Львович -докт. хим. наук, проф., зав. каф. тех- нологии основного органического син- теза	Воронина Светлана Геннадьевна -канд. хим. наук, до- цент каф. технологии основного органиче- ского синтеза	Бунеева Елена Ильинична - канд. хим. наук, доцент каф. техно- логии основного органического синтеза	Непомнящих Юлия Викторовна -аспирант кафедры технологии основного органиче- ского синтеза	Носачёва Ирина Михайловна - аспирант кафедры технологии основного органиче- ского синтеза
--	--	--	--	---

УДК 541.138

Г.В. Кохно

## АНАЛИЗ РАБОТЫ МИКРОГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВОЗМОЖНОСТИ

В работах [1, 2] на объектах фотографической химии экспериментально были обнаружены микрогальванические элементы

(МГЭ), электродвижущая сила (ЭДС) которых развивается за счет избыточной поверхностной энергии микросостояния веще-

ства. Для серебряной системы ЭДС может составить 0,5 В. По принятой классификации [3] МГЭ следует отнести к элемен-