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 α-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 α-кетоспирты и α-дикетоны, приводящими к разнообразным пероксидным продуктам, таким как α-гидрокси-α-гидроперокси-, α-гидрокси-α-алкилперокси- и α-гидрокси-α-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 н-и циклоалканов 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.

$$RH + O_2 \longrightarrow R^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \; ; \qquad (1)$$

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot} \; ; \qquad (2)$$

$$RO_2^{\cdot} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\cdot} \; ; \qquad (3)$$

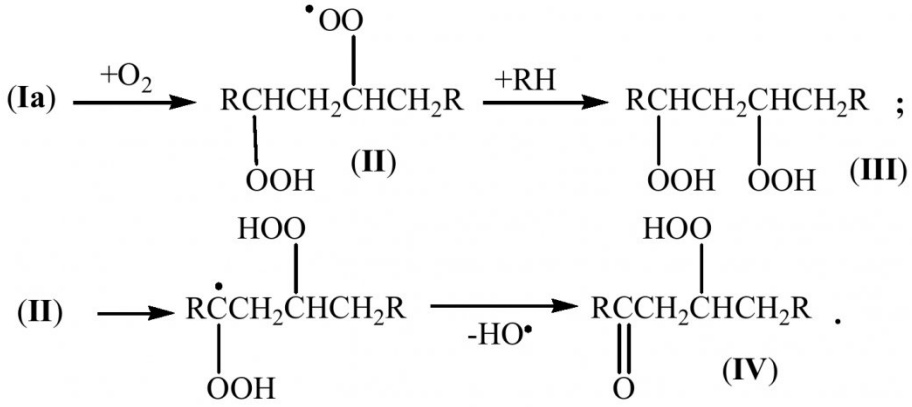
$$2RO_2^{\cdot} \longrightarrow \text{молекулярные продукты} \; . \qquad (4)$$

Образовавшиеся по реакции (2) пероксильные радикалы ($PO_2^{\cdot}$) способны изомеризоваться в радикалы типа (**I**)

$$RCHCH_2CH_2CH_2R \longrightarrow RCHCH_2\dot{C}HCH_2R \quad \text{или} \quad RCHCH_2CH_2\dot{C}HR \; , \qquad (5)$$

(**Ia**) (**Ib**)

превращающиеся затем в β- и γ-дигидропероксиды (типа (**III**)) или гидропероксикетоны (типа (**IV**)[23]:



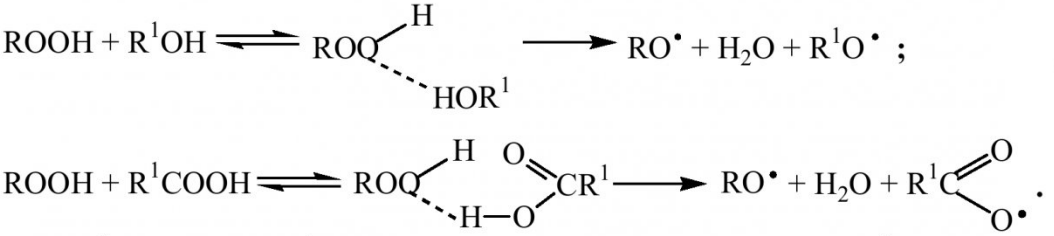
На начальных стадиях процесса окисления распад гидропероксидов на свободные радикалы происходит по мономолекулярной реакции (6) и бимолекулярным реакциям с участием второй молекулы гидропероксида (7) или молекулы субстрата (8) [21]:

$$ROOH \longrightarrow RO^{\cdot} + HO^{\cdot} \; ; \qquad (6)$$

$$2ROOH \longrightarrow RO^{\cdot} + RO_2^{\cdot} + H_2O \; ; \qquad (7)$$

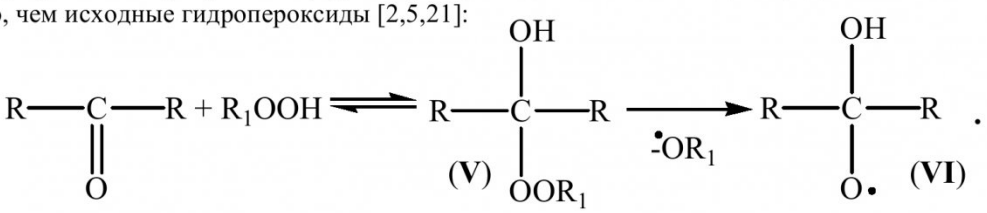
$$ROOH + RH \longrightarrow RO^{\cdot} + H_2O + R^{\cdot} \; . \qquad (8)$$

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]:



(9)

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]:



(10)

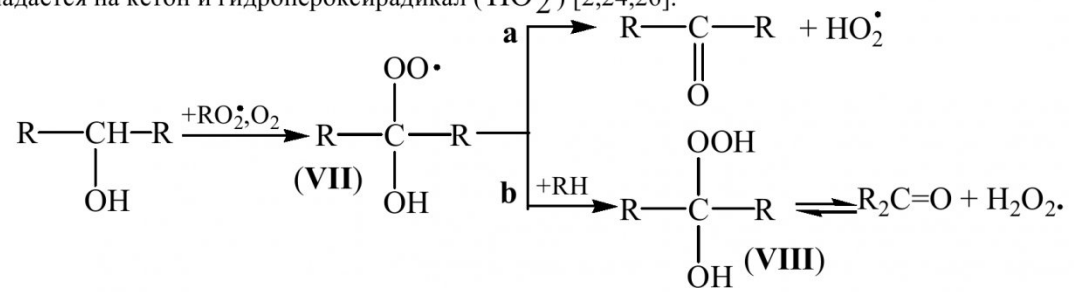
Бифункциональные продукты окисления (α-кетоспирты и α-дикетоны) оказывают существенно более сильное влияние на скорость распада гидропероксидов, чем спирты и кетоны [5]. Так, эффективные константы скорости распада *трет*-бутилгидропероксида в бензоле при 160 °С в присутствии эквимолярных количеств кислородсодержащих соединений составляли (добавка, $\kappa_{эф} \cdot 10^4$, $с^{-1}$): 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 α-СН-связям, реакционная способность которых существенно выше, чем в углеводородах [1,2,24,25]. Реакция протекает через промежуточное образование α-гидроксипероксильного радикала (**VII**), который либо отрывает водород от молекулы субстрата, превращаясь в α-гидроксигидропероксид (**VIII**), либо

распадается на кетон и гидропероксирадикал ($HO_2^{\bullet}$) [2,24,26]:

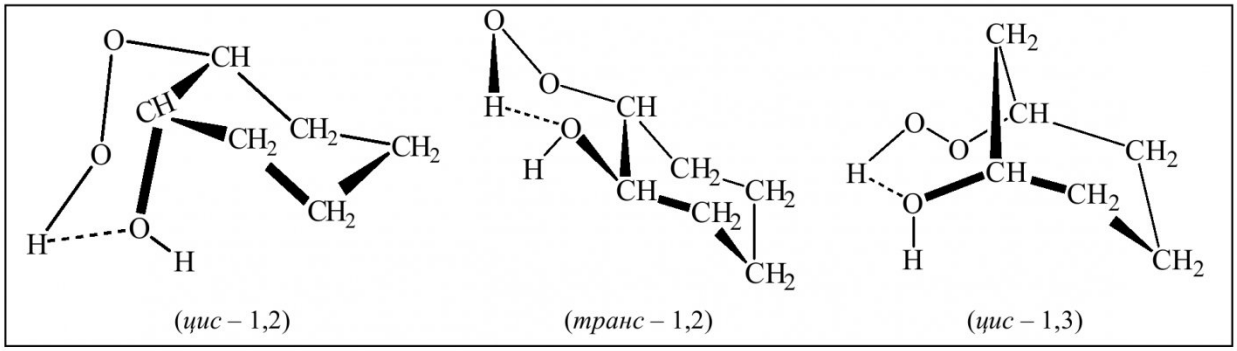


(11)

Последний при взаимодействии с субстратом образует пероксид водорода:

$$HO_2^{\bullet} + RH \longrightarrow H_2O_2 + R^{\bullet}. \qquad (12)$$

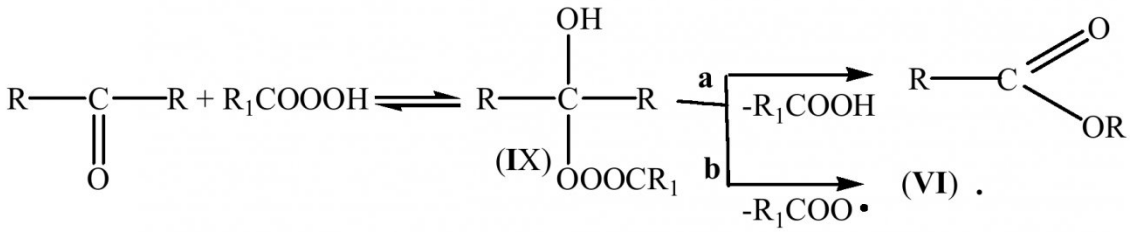
Согласно данным [24] при окислении циклогексанола при 130 °С окислительную цепь ведёт главным образом радикал $HO_2^{\bullet}$; направление (11**a**) преобладает и 1-гидроксициклогексилгидропероксид образуется преимущественно в результате обратимого нуклеофильного присоединения H_2O_2 к циклогексанону. Среди пероксидных продуктов в существенно меньших количествах найдены также *цис*- и *транс*- 2-, 3-, 4-гидроксициклогексилгидропероксиды, образующиеся при окисления циклогексанола по СН-связям в положениях 2-, 3- и 4- [24,25]. При этом относительная реакционная способность СН-связей циклогексанола с радикалом $HO_2^{\bullet}$ 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 H_2O_2, гидропероксидов или пероксикислот к кетонам образуются соответственно α-гидроксигидропероксиды (**VIII**), α-гидроксипероксиды (**V**) или α-гидроксипероксиэфиры (**IX**) [2]. Механизм дальнейших превращений α-гидроксипероксиэфиров существенно отличается от механизмов распада α-гидроксигидропероксидов и α-гидроксипероксидов.

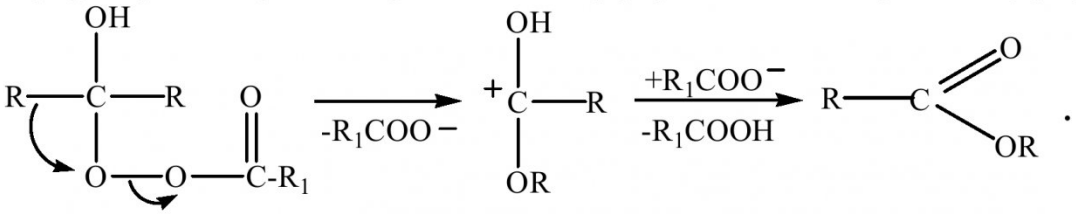
Основные аспекты окисления кетонов пероксикислотами (реакция Байера-Виллигера), приводящего к разрыву углеродной цепи, рассматриваются в обзорах [5,27]. Реакция протекает в условиях общего кислотного катализа. Образующийся на первой стадии (реакция (13)) пероксид (**IX**) (интермедиат Криге) подвергается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



(13)

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

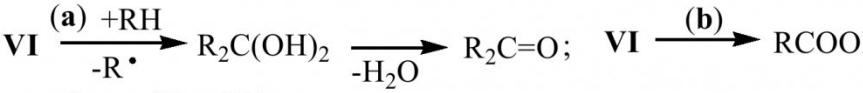
что реакция автокаталитическая. Лауриновая кислота по механизму общего кислотного катализа ускоряет все стадии схемы (13); константы скорости стадий линейно зависят от концентрации лауриновой кислоты. Перегруппировка интермедиата Криге в сложный эфир протекает по ионному механизму [2,5]:



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

В отличие от α-гидроксипероксиэфиров, α-гидроксигидропероксиды и α-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- [5]. Поэтому гетеролиз O-O-связи в α-гидроксигидропероксиде или α-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].

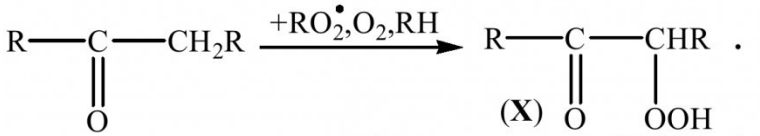
Основной маршрут образования продуктов деструкции α-гидроксигидропероксидов и α-гидроксипероксидов связан с гомолитическим распадом, приводящим к радикалам (**VI**). Их дальнейшие превращения зависят от условий протекания реакций [34]. На примере α-гидроксициклогексилоксирадикала показано [34], что в 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 C-C-связи [5]:



(14)

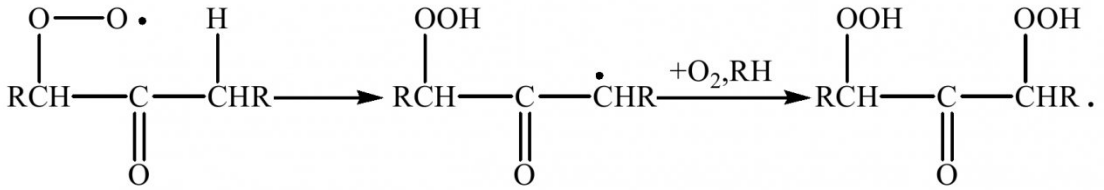
Роль реакций типа (10 и 13b) возрастают при стимулировании радикального распада, например, солями металлов переменной валентности [5,30,35].

Радикально-цепное окисление кетонов протекает преимущественно по α-CH-связям с реакционной способностью в 12-16 раз выше, чем в углеводородах, с образованием α-гидропероксикетонов (**X**) [1,5]:



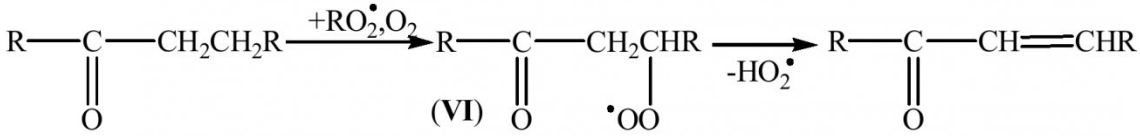
(15)

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



(16)

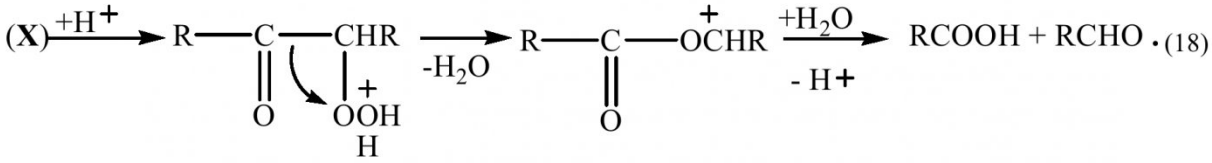
При окислении кетонов по β-CH-связям образуется β-оксопероксильный радикал (**XI**), для превращения которого характерен не отрыв атома водорода от субстрата (реакция типа (3)), а деструкция с отщеплением радикала $HO_2^{\cdot}$ [42]:



(17)

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

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

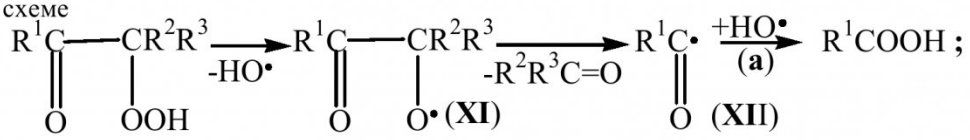


(18)

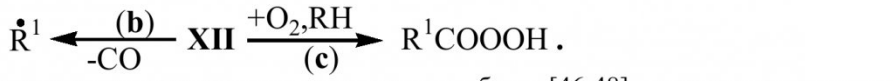
В работах [6,45] данные Притцкова [43,44] о преимущественном образовании 6-оксогексановой кислоты при распаде 2-гидропероксициклогексанона не подтвердились; выход кислоты в этой реакции не превышал 15% и не увеличился при проведении реакции в присутствии солей кобальта [6,45] и уксусной кислоты [45]. Эти обстоятельства связаны с тем, что 2-гидропероксициклогексанон превращается в основном в 2-гидроксициклогексанон [6]. Выход кетоспирта при термическом распаде (при 120 °С) 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 °С 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 С-С-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 α-кетогидропероксидов алифатического и алициклического рядов выход продуктов, образование которых связано с разрывом С-С-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 α-гидропероксикетонов подробно обсуждены в обзоре [5] и предпочтение отдаётся гомолитическому и диоксетановому.

Гомолитический механизм деструктивного превращения α-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

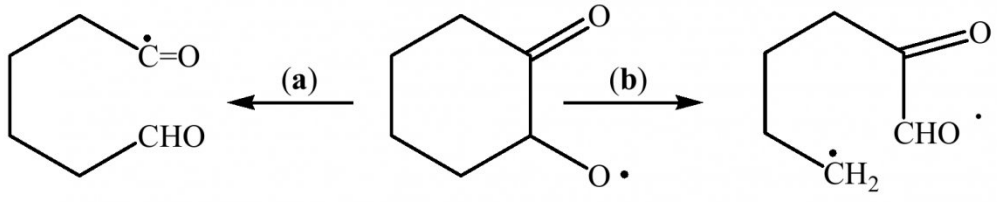


(19)



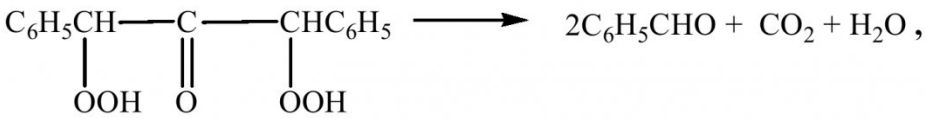
Превращения третичных α-кетогидропероксидов, изученные в работах [46-48], происходят по аналогичной схеме. При этом в небольшом количестве образуются α-дикетоны, вероятно, путем отщепления углеводородных радикалов от радикала **(XI)**. Показано, что фотолиз α-кетогидропероксидов в присутствии кислорода приводит к пероксикислоте (путь **c**) [48]. Скорость распада α-ацилоксирадикалов с деструкцией С-С-связи примерно на два порядка выше, чем скорость отщепления этим радикалом атома водорода от растворителя с образованием α-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 (**a**) объясняет образование в процессе окисления циклогексанона 6-оксогексановой кислоты, моноперадипиновой и адипиновой кислот [34], а направление (**b**) — образование глутаровой кислоты, δ-валеролактона и валериановой кислоты [34, 50].

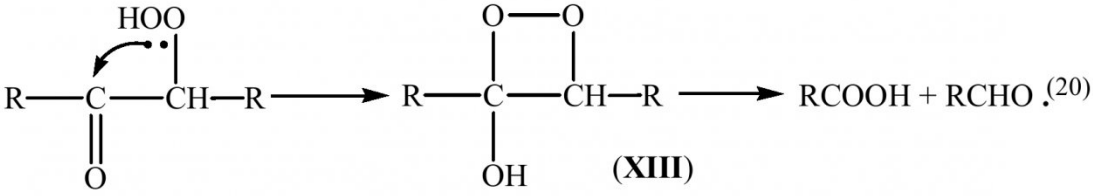
Гомолитический распад вторичного α-кетогидропероксида наблюдали при окислении дибензилкетона [33,41,51]. Образующийся по реакции (19) фенилацетильный радикал практически полностью декарбонилируется в бензильный радикал (путь **b**); пути **a** и **c** не реализуются. Исходя из соотношения начальных скоростей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



также отклоняется от ожидаемого на основании реакции (18) (α-механизм).

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

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



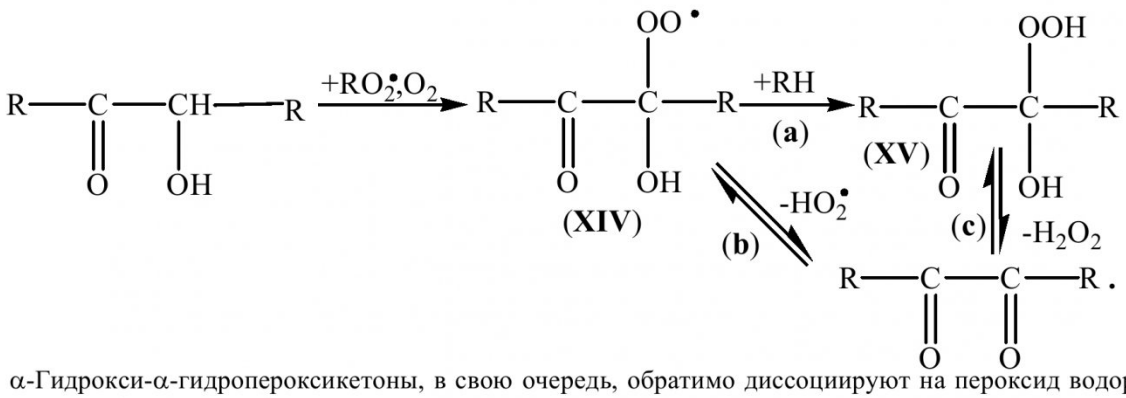
(20)

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 α-кетогидропероксидов в щелочной среде была обнаружена хемилюминесценция, [53-55] характерная для 1,2-диоксетанов [56]. Диоксетановый механизм превращения α-кетогидропероксидов не противоречит имеющимся экспериментальным данным по распаду этих гидропероксидов, причем некоторые из них он объясняет лучше, чем кислотно-каталитический и гомолитический механизмы [5].

4. Пероксидные продукты стадии окисления α-кетоспиртов

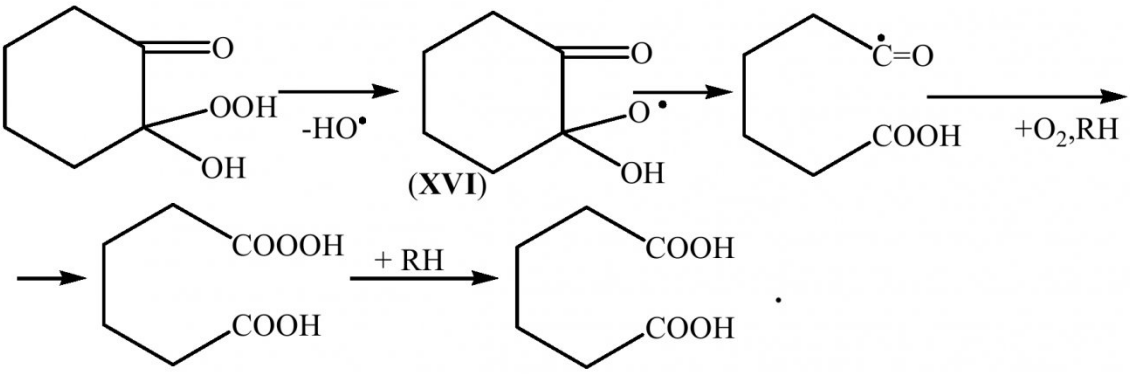
Выше отмечалось, что α-кетоспирты являются основными продуктами распада α-кетогидропероксидов без деструкции углеродной цепи. Превращения α-кетоспиртов в среде окисляющихся углеводородов связаны как с радикально-цепным процессом, [11,12,14-18, 57-60] так и с их взаимодействиями с пероксидными соединениями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

Механизм радикально-цепного окисления α-кетоспиртов изучен на примере 2-гидроксициклогексанона [11,12,14-18,57], 11-гидрокси-10-эйкозанона [5] и бензоина [58-60]. α-Кетоспирты, как и вторичные спирты, окисляются по реакционно-способной α-С-Н-связи, дополнительно активированной карбонильной группой. Промежуточные α-гидрокси-α-оксопероксильные радикалы (**XIV**) в среде окисляющегося кетоспирта либо отщепляют водород от субстрата с образованием α-гидрокси-α-гидропероксикетонов (**XV**), либо распадаются на радикал $HO_2^{\cdot}$ и дикетон [14,17, 58-60].



(21)

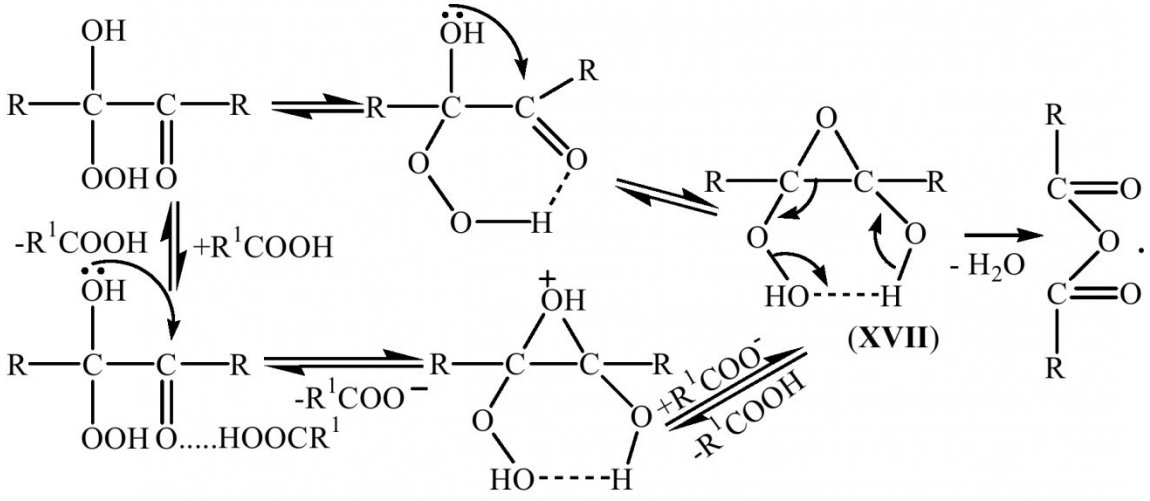
α-Гидрокси-α-гидропероксикетоны, в свою очередь, обратимо диссоциируют на пероксид водорода и α-дикетон (реакция 21 **c**) [5,16,57-60] или подвергаются деструкции по гомолитическому и негомолитическим механизмам [15,18,58] с образованием α-дикетонов, ангидридов карбоновых кислот или свободных карбоновых кислот. Гомолитический распад α-гидрокси-α-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 α-гидроксиалкилоксирадикалов (реакция типа 14**a**), а с разрывом углеродной цепи (реакция типа 14**b**) [15,18,58]. На примере 2-гидрокси-2-гидропероксициклогексанона показано, что такая деструкция в присутствии кислорода приводит к адипиновой кислоте через моноперкислоту [15,18]:



(22)

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

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



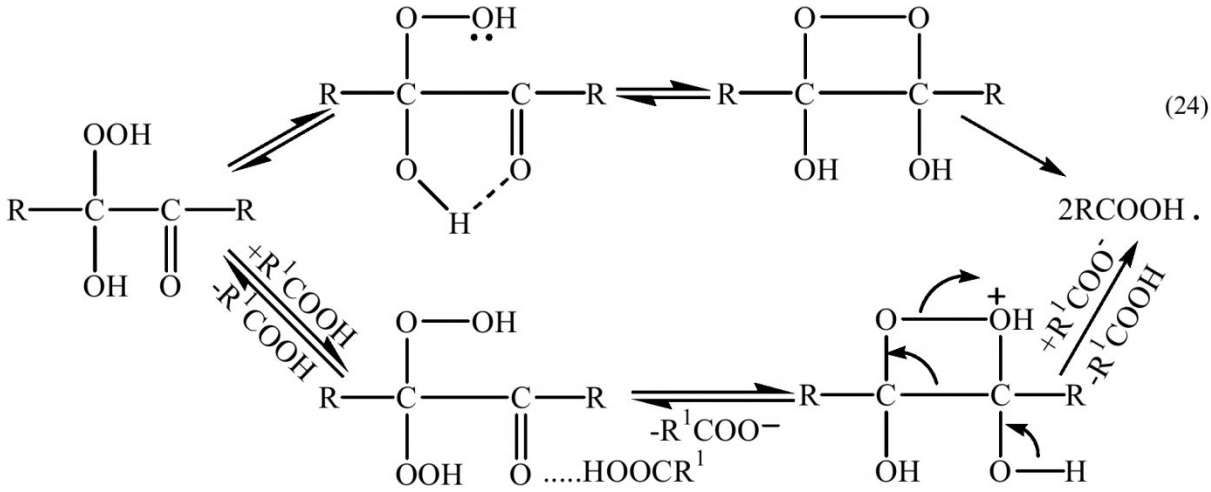
(23)

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

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

Механизм (23) достаточно хорошо объясняет влияние растворителя и строения α-гидрокси-α-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 α-гидрокси-α-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-гидропероксициклогексанона, аналогичной рассмотренной выше для α-гидропероксикетонов (реакция (20)), т.е. реализуется диоксетановый механизм. Так же, как и в реакции (23), карбоновые кислоты ускоряют превращение пероксида [18]:



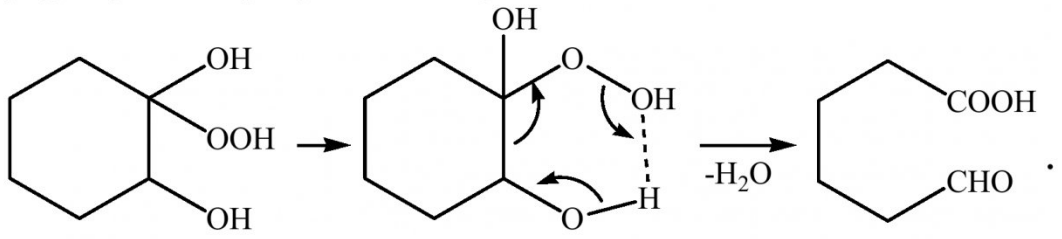
(24)

Таким образом, возможность селективного получения ангидридов из α-гидрокси-α-гидропероксикетонов определяется вкладом реакций (23) и (24) в общий процесс окисления. Данные по окислению 2-гидроксициклогексанона в хлорбензоле при 95 °С [17] показывают, что в этих условиях отношение выходов адипиновых ангидрида и кислоты достигает 2.2, т.е. реакция (23) несколько превалирует. Увеличение селективности превращения α-гидрокси-α-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(П), 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].

α-Кетоспирты способны участвовать не только в радикально-цепном окислении, но и взаимодействовать с пероксидными соединениями. (Скорость распада пероксидных соединений в присутствии α-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 α-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 ε-капролактон, ε-гидроксикапроновая и

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

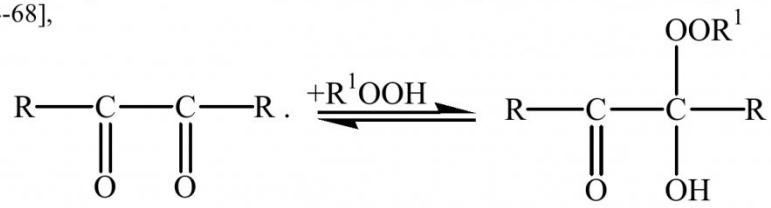


5. Пероксидные соединения стадии окисления α-дикетонов

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

В большей степени изучены вопросы, связанные с реакциями α-дикетонов с пероксидными соединениями (H_2O_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 α-дикетоны эффективнее не только монофункциональных спиртов и кетонов, но и α -кетоспиртов.

Взаимодействие α-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 α-дикетонами включает их обратимое нуклеофильное присоединение по одной из карбонильных групп α-дикетона с образованием α-гидрокси-α-гидроперокси-, α-гидрокси-α-алкилперокси- и α-гидрокси-α-ацилпероксикетонов [13,19,20,61,64-68],



R^1=H (**XV**), R^1=алкил (**XVIII**), R^1=ацил (**XIX**)

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

Основными продуктами окисления 8,9-гексадекандиона пероксидом водорода являются каприловые ангидрид и кислота [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*-бутилперкаприлатом [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 °С (41.5 и 49.0 л·моль$^{-1}$) обусловлены стабилизацией продуктов присоединения за счет образования внутримолекулярной водородной связи [5,69].

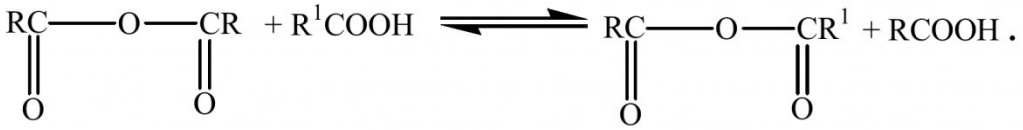
При окислении диацетила ТБГП в растворе уксусной кислоты селективно получается уксусный ангидрид, в то время как при проведении реакции в среде *трет*-бутанола образуется преимущественно кислота [69]. Очевидно, что уксусная кислота ускоряет превращение соответствующего α-гидрокси-α-алкилпероксикетона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

При взаимодействии диацетила с 2-метил-2-гидропероксителрагидрофураном или 2-гидропероксителрагидропираном в хлорбензоле превалирует гомолитический распад α-гидрокси-α-

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

При окислении α-дикетонов пероксикислотами лимитирующей стадией является подверженное общему кислотному катализу нуклеофильное присоединение пероксикислоты к карбонильной группе α-дикетона. Эффективные константы скорости реакции второго порядка ($k_{эф}$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$) окисления α-дикетонов пероксилауриновой кислотой при 23°С 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 α-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 α-дикетонов пероксикислотами являются ангидриды карбоновых кислот. Образование ангидрида хорошо описывается уравнением (23), включающим оксирановый интермедиат (типа **XVII**) [5].

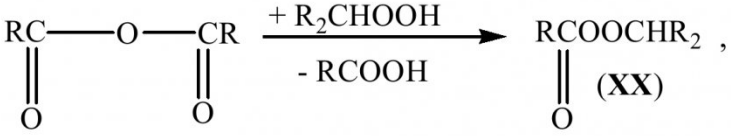
При взаимодействии 8,9-гексадекандиона и бензила с пероксилауриновой кислотой наряду с ожидаемыми симметричными ангидридами (реакция (23)) обнаружены и смешанные ангидриды, включающие ацил пероксикислоты [5,20]. Их образование связано с переацилированием симметричного ангидрида лауриновой кислотой,



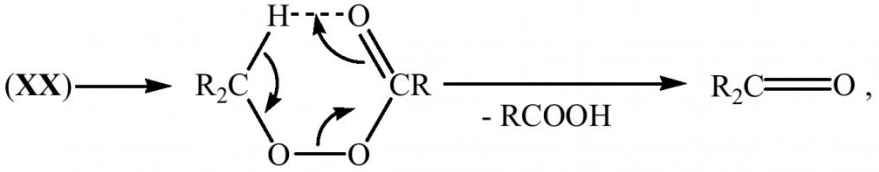
(25)

получающейся при восстановлении пероксикислоты [5,20].

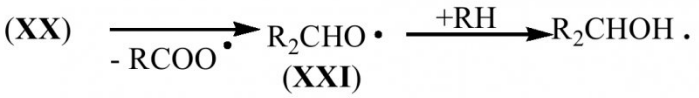
При взаимодействии ангидридов карбоновых кислот с вторичными гидропероксидами образуются пероксиэфиры вторичных гидропероксидов (**XX**) [5,70-73],



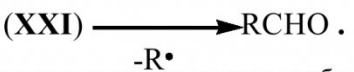
которые распадаются с существенно более высокой скоростью, чем пероксиэфры первичных и, особенно, третичных гидропероксидов [70,71] негомолитическим [70,71,73] и гомолитическим [73] путём. На примере реакций распада циклогексилгидропероксида в присутствии уксусного ангидрида и окисления этилбензола с 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. *Pritzkov 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 ВИНИТИ, 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. *ЧеряпкинА.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. *Опейда 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., Носачева И.М., Перкель А.Л.* В кн. XI Межд. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов (Тез. докл.). Москва, 2003. С. 145-146.

43. *Pritzkov W.* // Chem. Ber. 1954. B. 87. № 11. S. 1668-1675.

44. *Pritzkov W.* // Chem. Ber. 1955. B. 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.* // Весці АН БССР. Сер. хим. навук. 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.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 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. технологии основного органического синтеза

Воронина Светлана Геннадьевна -канд. хим. наук, доцент каф. технологии основного органического синтеза

Бунеева Елена Ильинична - канд. хим. наук, доцент каф. технологии основного органического синтеза

Непомнящих Юлия Викторовна -аспирант кафедры технологии основного органического синтеза

Носачёва Ирина Михайловна - аспирант кафедры технологии основного органического 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 вещества. Для серебряной системы ЭДС может составить 0,5 В. По принятой классификации [3] МГЭ следует отнести к элемен-