

УДК 547.54-3

А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Т.Ф. Шумкина, Т.С. Котельникова, О.А. Ревков

## ИССЛЕДОВАНИЯ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ Б.Г.ФРЕЙДИНА В ОБЛАСТИ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ В РЕАКЦИЯХ АВТООКИСЛЕНИЯ

Сложные эфиры являются основными побочными продуктами в реакциях автоокисления углеводородов и их кислородсодержащих производных до карбоновых кислот [1,2]. Хотя исследование состава и механизмов образования этих соединений осуществляется уже более ста лет, длительное время эти вопросы относились к числу наименее ясных в теории жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом. Полученные за последние 30 лет на кафедре технологии основного органического синтеза КузГТУ экспериментальные результаты позволили во многом решить данную проблему.

Изучение состава сложноэфирных соединений в продуктах окисления длинноцепочечных углеводородов и, особенно, их смесей (парафин) представляет сложную, вряд ли до конца разрешимую, задачу.

В этих случаях суммарное содержание сложноэфирных соединений в составе продуктов окисления определяют, как правило, титриметрически по расходу щёлочи на омыление.

Известно, что наличие в исследуемых образцах гидропероксидов,  $\alpha$ -кетоспиртов, лактонов,  $\beta$ -дикетонов,  $\beta$ -кетокислот и др. приводит к завышенным результатам. Поэтому содержание «истинных» сложных эфиров (способных вступать в реакцию переэтерификации спиртами) существенно ниже, чем это следует из результатов определения эфирного числа. Оно составляет при окислении *n*-октадекана 15-20% [3], при окислении парафина 45-55% [4,5], окислении циклогексана не более 30% [6].

Более простые объекты изучения представляют собой сложные эфиры, образующиеся в реакциях окисления бутана и циклогексана, хотя и в этих случаях имеются неясности.

В составе продуктов жидкофазного окисления бутана (135 °С, 50 атм, в течение 22 час) обнаружены (моль% на превращённый бутан): этилацетат – 8,6; *втор*-бутилацетат – 3,1; метилацетат – 3,7 и 2-оксо-1-метилпропилацетат – 0,2 [1,7,8]. Этилацетат и метилацетат образуются и при окислении метилэтилкетона – промежуточного продукта окисления бутана [9]. В составе продуктов окисления метилизобутилкетона найден изопропилацетат [10].

Согласно [11] моно- и диклогексильные эфиры адипиновой кислоты составляют основную часть всех сложноэфирных продуктов окисленного циклогексана.

Из остальных сложноэфирных продуктов отмечается присутствие  $\epsilon$ -капролактона, количество

которого не превышает 15% от суммарного содержания эфиров. При изучении состава эфиров, входящих в «Х-масло» [12,13], наряду с циклогексильными эфирами адипиновой кислоты найдены значительные количества циклогексильных эфиров муравьиной, уксусной и пропионовой кислот. Циклогексильные эфиры монокарбоновых кислот обнаружены и при высокотемпературном окислении циклогексана [6]. Лангенбек и Притцков, установившие образование  $\epsilon$ -капролактона в процессе окисления циклогексанона, считали его основным сложноэфирным продуктом этой реакции [14]. В работе [15] в окисленном циклогексаноне, наряду с  $\epsilon$ -капролактоном, найден  $\delta$ -валеролактон.

В работах [16,17], исходя из общности механизмов образования, выделены три основные группы сложных эфиров.

**В первую группу** входят сложные эфиры первичных (реже вторичных) спиртов, содержащие то же число углеродных атомов, что и окисляемое соединение. К этой группе можно отнести, например, этилацетат при окислении бутана или метилэтилкетона, *втор*-бутилацетат при окислении изопропилацетата,  $\epsilon$ -капролактон при окислении циклогексана и его кислородных производных, бензилбензоат при окислении бензилфенилкетона и др.

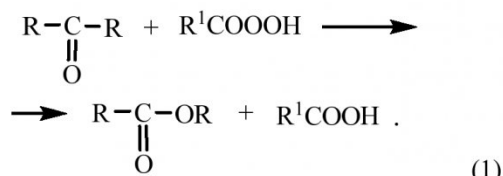
**Ко второй группе** относятся сложные эфиры вторичных спиртов (с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном соединении) и кислот, содержащих, как правило, меньшее число углеродных атомов, чем спирт. Например, *втор*-бутилацетат при окислении бутана и *втор*-бутанола, циклогексильные эфиры моно- и дикарбоновых кислот при окислении циклогексана и циклогексанола, 2-оксоциклогексильные эфиры моно- и дикарбоновых кислот при окислении циклогексанона и др. В этой же группе относятся сложные эфиры первичных спиртов с меньшим суммарным числом атомов углерода, чем в исходном соединении. Например, метилацетат при окислении метилэтилкетона, эфиры муравьиной кислоты и др.

**К третьей группе** отнесены  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактоны, содержащие то же или чаще меньшее число атомов, чем исходное соединение.

**Сложные эфиры первой группы** формально могут быть получены внедрением атома кислорода по ближайшим к карбонилу С-С-связям. Для их образования предложены механизмы, предполагающие окисление кетонов пероксикислотами [13,18-20], гидропероксидами [10,21], пероксильными радикалами [2], а также в результате гомо-

литической перегруппировки  $\alpha$ -кетогидропероксидов [22].

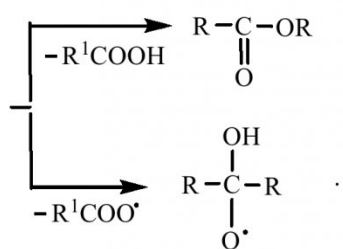
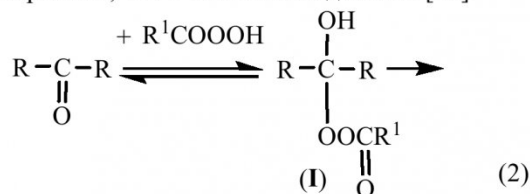
Наиболее верные предположения высказаны авторами ранних работ, предполагавшими, что образование лактонов при окислении циклоалканонов и эфиров первичных спиртов при окислении соединений с открытой цепью связано с реакцией Байера-Виллигера:



Хотя в пользу реакции (1) свидетельствовали высокая скорость окисления в неполярных растворителях в отсутствие катализаторов и наличие теоретических предпосылок образования пероксикислот в процессах окисления экспериментальная оценка её значимости, была осуществлена сравнительно недавно [23,24].

При окислении циклогексанона (хлорбензол, 120°С) наблюдалось последовательное накопление 2-гидроперокси-циклогексанона, пероксикислоты,  $\epsilon$ -капролактона и адипиновой кислоты.

При проведении опыта в тех же условиях, но с добавкой дифенилсульфида или дифенилсульфона (реагентов восстанавливающих пероксикислоты, наблюдалось практически полное подавление образования лактона, хотя пероксидные соединения и адипиновая кислота накапливались почти с той же скоростью, что и в опыте без добавки [18].



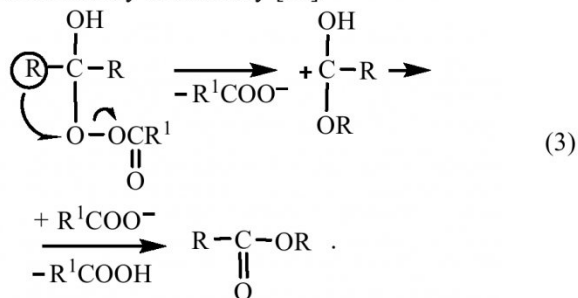
При окислении бензилфенилкетона введение дифенилсульфида также привело к подавлению образования бензилбензоата [18]. Таким образом, было доказано, что лактоны при окислении циклоалканонов и эфиры первичных спиртов при окислении соединений с открытой цепью образуются преимущественно по реакции (1), а альтернативные механизмы с участием гидропероксидов или пероксильных радикалов с заметной скоростью не реализуются.

В диссертационной работе Т.Ф. Шумкиной

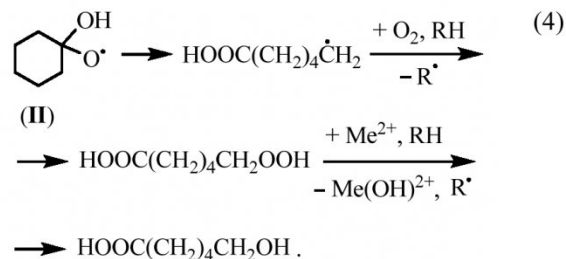
закономерности реакции Байера-Виллигера в неполярных средах изучены на примере реакции окисления циклогексанона пероксилауриновой кислотой. Установлено [25,26], что реакция автокаталитическая.

Образующаяся в реакции лауриновая кислота по механизму общего кислотного катализа ускоряет все стадии схемы (2); константы скорости стадий линейно зависят от концентрации лауриновой кислоты.

При этом перегруппировка интермедиата (I) (интермедиат Криге) в сложный эфир протекает по ионному механизму [16]:

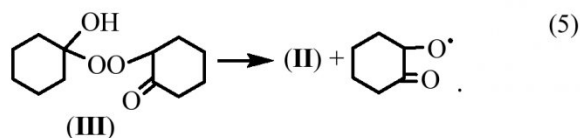


Доля гомолитического распада интермедиата Криге при взаимодействии циклогексанона с пероксилауриновой кислотой не превышает 2-4% и не приводит к сложным эфирам. В работе [27] высказано предположение о возможности образования  $\epsilon$ -гидроксикапроновой кислоты из 1-гидроксициклогексилоксирадикала (II) в присутствии кислорода:



часть которой, по-видимому, может превратиться в  $\epsilon$ -капролактон. Такой путь предполагался в работе [28] для объяснения механизма образования  $\epsilon$ -капролактона из 2-гидроксициклогексанона в окисляющемся метилэтилкетоне. Известно [29], однако, что для гидроксикислот с  $\epsilon$ - и более отдалённым расположением гидроксигруппы дегидратация в лактон менее характерна, чем внутри- или межмолекулярная дегидратация с образованием ненасыщенной кислоты или линейного полимера соответственно.

О незначительном образовании сложных эфиров при гомолитическом распаде I свидетельствуют и приведённые выше данные о подавлении процесса накопления лактона в присутствии серосодержащих соединений. В этих условиях 1-гидроксициклогексилоксирадикалы могли быть получены в результате гомолитического распада 1-гидрокси-1-(2-оксоциклогексилперокси) циклогексана (III):

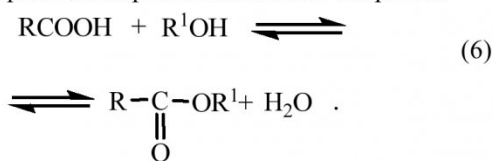


Эти же данные показывают, что  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -алкилпероксиалканы и, очевидно,  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -гидропероксиалканы не способны в условиях типичных процессов автоокисления подвергаться гетеролитической перегруппировке (реакция типа (3)).

Гетеролитическая перегруппировка указанных соединений в лактон или сложный эфир возможна лишь под действием сильных минеральных или кислот Льюиса [16].

В работах [30,31] было установлено, что соли металлов переменной валентности (катализаторы промышленных реакций окисления) способны влиять практически на все стадии реакции Байера-Виллигера, в том числе, и на соотношение каналов гетеролитического и гомолитического распада. Следовательно, с их помощью можно влиять на выход эфиров этой группы [17].

**Механизм образования сложных эфиров вторичных спиртов, выделенных во вторую группу,** длительное время оставался неясным. Естественно было предположить, что этот тип сложных эфиров может быть получен по реакции этерификации карбоновых кислот спиртами:



И, действительно, на начальном этапе изучения проблемы авторами работы [32] на основании совпадения удельных активностей моноциклогексиладипината и адипиновой кислот в опыте введения меченного циклогексана в окисляющийся циклогексан, был сделан вывод об образовании моноциклогексиладипината по реакции (6).

В работах [3,32-34] изучалось образование сложных эфиров при введении меченых  $^{14}\text{C}$  кетонов (2-нонадеканола и 3-деканона) в окисляющиеся *n*-октадекан и *n*-декан соответственно. Данные по накоплению меченых кислот и сложных эфиров, по мнению авторов [32-34], свидетельствуют о преимущественном значении реакции (6). Дальнейшие исследования, однако, показали, что полученные в этих работах результаты могли иметь и иное толкование.

В более поздних работах [22,33] введением в окисляемый парафин и *n*-октадекан стеариновой и каприновой кислот, меченных  $^{14}\text{C}$  было показано, что лишь 10-12% истинных сложных эфиров образуются по реакции этерификации.

Фрейдриным Б.Г. и сотрудниками был изучен процесс эфиобразования в окисляющемся н-тетрадекане [35]. Был сделан вывод о незначительной роли реакции (6). В работе [36] было ус-

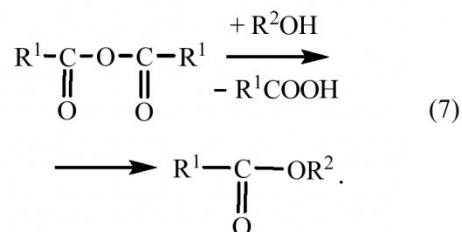
тановлено, что при окислении *n*-декана не более 25% сложных эфиров образуются с её участием.

Изучение процесса эфиобразования при окислении циклодекана методом ИК-спектроскопии привело к выводу об образовании сложных эфиров по иному (некислотному) пути.

Накопленные экспериментальные результаты свидетельствовали в пользу существования некислотного (не связанного с карбоновыми кислотами) пути образования сложных эфиров.

Некислотный путь образования сложных эфиров рассматриваемой группы удалось обнаружить после того как было установлено, что ангидриды карбоновых кислот являются одними из основных продуктов окислительной деструкции углеродной цепи [16,17,37,38] и эти соединения были найдены в составе продуктов жидкофазного окисления углеводородов [38], кетонов [27,39],  $\alpha$ -кетоспиртов [37], сложных эфиров [40,41], а также при взаимодействии  $\alpha$ -дикетонов с пероксидными соединениями [16,17,35,42].

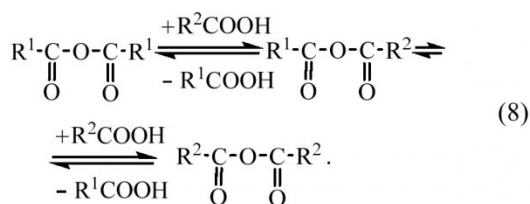
Высокая реакционная способность ангидридов карбоновых кислот позволяет обеспечить более высокую (по сравнению с реакцией (6)) скорость этерификации спиртов даже при относительно низких концентрациях ангидридов в реакционных смесях:



В работе [37] получена удовлетворительная сходимость между скоростью накопления моноциклогексиладипината в процессе окисления циклогексана при 150° С и расчётной величиной скорости образования этого эфира на основании изучения кинетики реакции циклогексанола с адипиновым ангидридом. В то же время оценка роли реакции циклогексанола с адипиновой кислотой привела к значениям, не превышающим 3% от наблюдаемой скорости накопления моноциклогексиладипината.

Позднее было показано [43], что адипиновый ангидрид участвует в образовании не только эфиров адипиновой кислоты, но и циклогексильных эфиров других моно- и дикарбоновых кислот в процессе окисления циклогексана. Оказалось, что ангидриды карбоновых кислот вступают в быструю обратимую реакцию со свободными карбоновыми кислотами (8).

Затем образующаяся в результате реакций типа (8) равновесная смесь ангидридов и карбоновых кислот взаимодействует со спиртами с образованием сложных эфиров всех присутствующих в составе продуктов окисления кислот [43].



Предположение о преимущественном значении для образования сложных эфиров в процессах автоокисления реакций (7) и (8) хорошо согласуется также с экспериментальными данными цитированных выше работ [22,33,36] по введению меченых кетонов в окисляющиеся углеводороды. Возможность протекания превращений типа (8) позволяет считать оценочные данные этих работ по реакции (6), существенно завышенными.

Образующиеся в процессе окисления углеводородов и их кислородных производных первичные спирты также способны взаимодействовать со смешанными ангидридами, давая сложные эфиры. С участием реакций (7) и (8) образуется бензил-ацетат и около 10% бензилфенилацетата при окислении дибензилкетона [18].

Дальнейшее развитие представлений о значимости каналов образования сложных эфиров второй группы осуществлено в диссертационной работе Т.С. Котельниковой, посвящённой оценке двух каналов образования циклогексильных эфиров моно- и дикарбоновых кислот в реакции окисления циклогексана: реакции ацилирования спирта ангидридами и реакции этерификации. Дело в том, что из-за протекания реакций типа (8) результаты определения концентрации адипинового ангидрида в работе [44] оказались заниженными. Разработка усовершенствованной методики определения суммы ангидридов всех кислот [45] позволила уточнить их содержание в окисленном циклогексане. Для моделирования процесса эфиобразования в процессе окисления необходимо было получить кинетические данные как по реакции циклогексанола с ангидридами, в том числе и смешанными (алкоголиз), так и по реакции этерификации моно- и дикарбоновых кислот этим спиртом. Путём решения обратной кинетической задачи по экспериментальным данным были найдены эффективные константы скорости стадий реакций алкоголиза валерианового и муравьино-валерианового ангидридов, а также этерификации муравьиной, капроновой и адипиновой кислот циклогексанолом и получены температур-

ные зависимости этих констант. С помощью этих зависимостей и данных по содержанию продуктов в образцах окисленного на Кемеровском ОАО «Азот» циклогексана определены расчетные скорости накопления основных сложноэфирных продуктов в условиях промышленного процесса окисления циклогексана (150 °С) [46,47].

Данные таблицы показывают, что скорость образования циклогексилформиата по реакциям алкоголиза смешанных ангидридов существенно выше скоростей образования циклогексилкапроната, моно- и дициклогексиладипинатов для всех глубин превращения циклогексана. На основании этого был сделан вывод о том, что повышенный относительный выход эфиров муравьиной кислоты при окислении циклогексана в условиях промышленного процесса обусловлен особенностью алкоголиза смешанных ангидридов, содержащих ацил муравьиной кислоты. Таким образом, в промышленном процессе окисления циклогексана скорость образования всех циклогексильных эфиров по реакциям этерификации составляет незначительную величину от скорости алкоголиза смешанных ангидридов. Для циклогексилформиата она более чем в 25 тыс. раз ниже, чем скорость его образования по реакции алкоголиза смешанных ангидридов, включающих ацил муравьиной кислоты. Для моно- и дициклогексиладипинатов значимость реакции этерификации несколько выше по сравнению с формиатом, но и в этом случае она не превышает 0,2%. Таким образом, данные, полученные в диссертационной работе Т.С. Котельниковой показали преобладающее значение канала образования сложных эфиров второй группы с участием ангидридов карбоновых кислот.

В промышленных процессах жидкофазного окисления в качестве эффективных катализаторов используются соли металлов переменной валентности. Данных о влиянии соединений металлов переменной валентности на выход сложных эфиров второй группы сравнительно мало. Известно, что нафтенат Со(II) снижает выход моноциклогексиладипината при окислении циклогексана при 150 °С. При окислении циклогексанола в хлорбензоле при 120 °С нафтенат Со(II) уменьшает, а нафтенат Сг(III) оказывает незначительное влияние на выход 2-оксоциклогексиладипината. Уменьшение выхода эфиров в указанных выше примерах обусловлено подавлением в присутст-

Таблица. Скорости образования (моль/(л·с)) сложных эфиров муравьиной, капроновой и адипиновой кислот по реакции алкоголиза ангидридов (W) и этерификации кислот (W') циклогексанолом в промышленном процессе окисления циклогексана

Конверсия, %	Циклогексил-формиат		Циклогексил-капронат		Моноциклогексиладипинат		Дидициклогексиладипинат	
	W×10 <sup>6</sup>	W'×10 <sup>9</sup>	W×10 <sup>6</sup>	W'×10 <sup>9</sup>	W×10 <sup>6</sup>	W'×10 <sup>9</sup>	W×10 <sup>6</sup>	W'×10 <sup>9</sup>
1,9	17,0	0,63	0,24	0,007	1,13	2,23	0,33	0,25
3,2	28,7	1,11	0,80	0,58*	4,09	6,56	1,36	0,86
4,8	54,9	2,01	1,41	0,28	5,95	11,7	2,15	1,77

\* идет гидролиз

вии соли кобальта направления окислительной деструкции, приводящего к адипиновому ангидриду. Известно, что ангидриды карбоновых кислот образуются на стадии радикально цепного окисления  $\alpha$ -кетоспиртов из  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -гидропероксидов вероятнее всего по периферическому механизму. Гомолитический распад этих гидропероксидов под действием солей металлов переменной валентности не приводит к ангидридам карбоновых кислот и, тем самым, уменьшает выход сложных эфиров, образующихся по реакции (11). Нужно отметить, что соединения металлов переменной валентности способны катализировать реакцию этерификации спиртов карбоновыми кислотами и, вероятно, ангидридами.

**Каналы возникновения  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов** при окислении длинноцепочечных углеводов еще недостаточно ясны, что связано, видимо, с многостадийностью таких превращений и сложностью

идентификации и определения промежуточных продуктов. Поскольку пути образования этих соединений научной школой Б.Г. Фрейдина непосредственно не изучались, то в настоящей работе они не приводятся. Вопросы механизмов образования сложных эфиров этой группы рассмотрены в обзорах [16,17].

Полученные научной школой Б.Г. Фрейдина результаты свидетельствуют о том, что строение сложноэфирных соединений, образующихся в реакциях окисления, зависит от способа их получения. Эфиры первичных спиртов (а также лактоны) с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном углеводороде, получают в основном при окислении кетонов пероксидами, в то время как эфиры вторичных спиртов – в результате ацилирования спиртов ангидридами карбоновых кислот.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль, Н.М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
2. Денисов, Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. – Минск: Наука и техника, 1975. – 334 с.
3. Березин, И.В. Исследование процесса эфиобразования при жидкофазном окислении октадекана / И.В. Березин, А.Н. Рагимова // Журн. физ. химии. – 1961. – Т. 35. – № 4. – С. 842–847.
4. Перченко, А.А. Кинетика омыления окисленного парафина водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / А.А. Перченко, А.Н. Моргунов // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 48. – № 8. – С. 2149–2152.
5. Моргунов, А.Н. О составе эфирных соединений каталитически окисленных парафинов / А.Н. Моргунов, А.А. Перченко // Нефтехимия и нефтепереработка. – 1977. – № 3. – С. 38–40.
6. Исследование состава побочных продуктов высокотемпературного жидкофазного окисления циклогексана / М.С. Фурман и [др.]. // Химия и технология продуктов органического синтеза. Тр. ин-та Госуд. ин-т азотной пром. – 1975. – Вып. 30. – С. 37–47.
7. Бломберг, Э.А. Окисление н-бутана в газовой и жидкой фазах / Э.А. Бломберг, Г.Е. Заиков, Н.М. Эмануэль // Нефтехимия. – 1961. – Т. 1. – № 2. – С. 235–243.
8. Эмануэль, Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н.М. Эмануэль, З.К. Майзус, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1973. – 279 с.
9. Заиков, Г.Е. Окисление метилэтилкетона в жидкой и газовой фазах / Г.Е. Заиков, З.К. Майзус // Кинетика и катализ. – 1962. – Т. 3. – № 6. – С. 846–854.
10. Ито, К. Автоокисление изопропиловых соединений. I. Метилловый эфир изомаляной кислоты / К. Ито, С. Сакаи, И. Исии // J. Chem. Soc. Japan Industr. – 1965. – V. 68. – № 12. – P. 2401–2403.
11. Березин, И.В. Окисление циклогексана / И.В. Березин, Е.Т. Денисов, Н.М. Эмануэль. – М.: МГУ, 1962. – 302 с.
12. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана / Под ред. М.С. Фурмана, А.М. Гольдмана. – М.: Химия, 1967. – 240 с.
13. Фурман, М.С. Каталитическое окисление циклогексана воздухом под давлением / М.С. Фурман, А.М. Гольдман, В.М. Олевский, В.С. Рученский // Хим. пром. – 1960. – № 4. – С. 265–272.
14. Langenbeck, W. Ketohydroperoxide als Zwischenstufen der Paraffinoxidation / W. Langenbeck, W. Pritzkow // Chem. Techn. – 1952. – B. 4. – No 9. – S. 391–393.
15. Hendry, D.G. Autoxidation of Cyclohexane and the its Autoxidation Products / D.G. Hendry, C.W. Gould, D. Schetzle, M.G. Syz, F.R. Mayo // J. Org. Chem. – 1976. – V. 41. – № 1. – P. 1–10.
16. Перкель, А.Л. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Б.Г. Фрейдин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 9. – С. 793–796.
17. Perkel, A.L. The pathways of ester formation in the liquid-phase oxidation of saturated hydrocarbons and their oxygen-containing derivatives / A.L. Perkel, E.I. Buneeva, S.G. Voronina // Oxid. Commun. – 2000. – V. 23. – № 1. – P. 12–28.
18. Перкель, А.Л. Относительно механизма образования сложных эфиров в реакциях окисления аро-

матических кетонов / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин, С.Г. Воронина, С.В. Гинтер, А.А. Фокин // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 62. – № 11. – С. 2560–2565.

19. *Pritzkov, W.* Über die Autoxidation von Ketonen. I. Mitteil: Die Oxydation von Cyclohexanon // Chem. Ber. – 1954. – В. 87. – № 11. – С. 1668–1675.

20. *Кучер, Р.В.* Реакции перекисных радикалов в окисляющемся циклогексаноне / Р.В. Кучер, И.А. Опейда, Л.Г. Нечитайло, М.А. Симонов // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. 22. – № 2. – С. 332–337.

21. *Бориславский, О.Л.* Стеарат кобальта как ингибитор образования сложноэфирных продуктов окисления кетонов / О.Л. Бориславский, В.В. Реутский, Е.Н. Мокрый, Т.И. Дроздова, Л.В. Петров, В.М. Соляников // Нефтехимия. – 1988. – Т. 28. – № 1. – С. 90–97.

22. *Березин, И.В.* Изучение промежуточных реакций жирных кислот и эфиров при жидкофазном окислении парафина с применением метода меченых атомов / И.В. Березин, Л.Г. Березкина, Т.А. Носова // Окисление углеводородов в жидкой фазе. – М.: Изд. АН СССР, 1959. – С. 101–112.

23. *Риф, И.И.* Кинетические закономерности окисления алифатических кетонов / И.И. Риф, В.М. Потехин, В.А. Проскуряков // Журн. прикл. химии. – 1972. – Т. 45. – № 11. – С. 2601–2603.

24. *Перкель, А.Л.* О химизме образования  $\epsilon$ -капролактона в процессе окисления циклогексанона // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 62. – № 5. – С. 1111–1116.

25. *Шумкина, Т.Ф.* Влияние лауриновой кислоты на кинетику окисления циклогексанона перлауриновой кислотой / Т.Ф. Шумкина, С.Г. Воронина, Д.Л. Крутский, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68. – № 2. – С. 290–297.

26. *Шумкина, Т.Ф.* Влияние лауриновой кислоты и температуры на гетеролитический и гомолитический каналы превращения  $\alpha$ -оксиперэфира в реакции окисления циклогексанона перлауриновой кислотой / Т.Ф. Шумкина, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69. – № 2. – С. 287–294.

27. *Фрейдин, Б.Г.* О последовательности образования некоторых продуктов окисления циклогексанона / Б.Г. Фрейдин, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 1980. – Т. 53. – № 7. – С. 1611–1616.

28. *Перкель, А.Л.* Относительно превращения 2-оксициклогексанона в среде окисляющегося кетона / А.Л. Перкель, Г.М. Богомольный, Р.В. Негинская, Б.Г. Фрейдин // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т. 60. – № 7. – С. 1590–1594.

29. *Бартон, Д.* Общая органическая химия. Т. 2. Кислородсодержащие соединения / Д. Бартон, В.Д. Оллис. – М.: Химия, 1982. – 856 с.

30. *Шумкина, Т.Ф.* О влиянии нафтенатов кобальта и марганца на реакцию образования  $\epsilon$ -капролактона в процессе окисления циклогексанона / Т.Ф. Шумкина, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69. – № 9. – С. 1530–1536.

31. *Шумкина, Т.Ф.* Влияние нафтенатов железа и никеля на реакцию окисления циклогексанона перлауриновой кислотой / Т.Ф. Шумкина, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Вестн. КузГТУ. – 1999. – № 3. – С. 41–44.

32. *Березин, И.В.* Изучение последовательности превращения главных промежуточных продуктов жидкофазного окисления циклогексана методом меченых атомов / В.И. Березин, Л.С. Варданян, Б.Г. Дзантиев, Н.Ф. Казанская, Н.М. Эмануэль // Журн. физ. химии. – 1957. – Т. 31. – № 2. – С. 340–349.

33. *Березин, И.В.* О механизме реакций образования эфиров в реакциях кислот в процессах жидкофазного окисления углеводородов / И.В. Березин, А.М. Рагимова, Н.М. Эмануэль // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. – 1959. – № 10. – С. 1734–1739.

34. *Сыроежко, А.М.* Кинетика и превращение деканона-2 и деканона-3 в реакции жидкофазного окисления *n*-декана воздухом / А.М. Сыроежко, В.М. Потехин, В.А. Проскуряков, В.В. Серов // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т. 44. – № 3. – С. 597–602.

35. *Фрейдин, Б.Г.* О механизме образования эфиров при окислении парафиновых углеводородов // Журн. прикл. химии. – 1963. – Т. 36. – № 5. – С. 1101–1106.

36. *Манаков М.П.* Реакции этерификации и переэтерификации в процессе окисления *n*-декана / М.П. Манаков, Ф.Х. Фарфх // Изв. ВУЗов хим. и хим. технол. – 1970. – Т. 13. – № 5. – С. 705–708.

37. *Фрейдин, Б.Г.* Об образовании и превращении адипинового ангидрида в процессе окисления циклогексана / Б.Г. Фрейдин, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 1980. – Т. 53. – № 4. – С. 861–866.

38. *Перкель, А.Л.* Относительно механизма окислительной деструкции 2-оксициклогексанона на стадии распада 2-окси-2-гидропероксициклогексанона // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64. – № 7. – С. 1533–1540.

39. *Богомольный, Г.М.* Относительно значения окислительной деструкции метилэтилкетона через промежуточное образование уксусного ангидрида / Г.М. Богомольный, Б.Г. Фрейдин // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61. – № 11. – С. 2597–2600.

40. *Богомольный, Г.М.* О деструкции функциональных групп при автоокислении сложных эфиров / Г.М. Богомольный, Н.А. Миранцова, Н.Н. Пинтегова, Б.Г. Фрейдин // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т. 56. – № 3. – С. 627–631.

41. Воронина, С.Г. Кинетические особенности и механизм окислительной деструкции бензилбензоата / С.Г. Воронина, А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин // Кинетика и катализ. – 1992. – Т. 33. – № 2. – С. 266–274.

42. Гольдман, О.В. О превращении высших  $\alpha$ -дикетонных под действием некоторых пероксидных продуктов окисления алканов / О.В. Гольдман, А.Л. Перкель, Т.Я. Смирнова, Б.Г. Фрейдин // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57. – № 8. – С. 1830–1835.

43. Перкель, А.Л. О нецепном превращении  $\alpha$ -дикетонных и переацилировании ангидрида карбоновых кислот в условиях автоокисления / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин, Р.В. Негинская, С.П. Столянкова, Л.Е. Иванова // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т. 58. – № 7. – С. 1572–1577.

44. Перкель, А.Л. Определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления органических веществ / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48. – № 2. – С. 353–358.

45. Котельникова, Т.С. Газохроматографическое определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления спиртов и других органических веществ / Т.С. Котельникова, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61. – № 12. – С. 1297–1300.

46. Котельникова, Т.С. Образование муравьиной кислоты и циклогексилформиата в процессе окисления циклогексана / Т.С. Котельникова, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79. – № 3. – С. 424–428.

47. Котельникова, Т.С. Оценка каналов образования циклогексильных эфиров моно- и дикарбоновых кислот в процессе окисления циклогексана / Т.С. Котельникова, О.А. Ревков, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82. – № 2. – С. 293–300.

□ Авторы статьи:

Перкель Александр Львович, - д.х.н., проф. зав. каф. технологии основного органиче- ского синтеза <a href="mailto:pal.toos@kuzstu.ru">pal.toos@kuzstu.ru</a>	Воронина Светлана Геннадьевна - к.х.н., доц., каф. технологии основно- го органического синтеза <a href="mailto:vsgtoos@mail.ru">vsgtoos@mail.ru</a>	Шумкина . Татьяна Федоровна - к.х.н., доц., зам. декана факультета наземного и подзем- ного строительства <a href="mailto:shtf.ngg@kuzstu.ru">shtf.ngg@kuzstu.ru</a>	Котельникова Татьяна Сергеевна - ст.преп. каф. тех- нологии основного органического син- теза Тел. 3842-58-10-55	Ревков Олег Анатольевич - выпускник кафед- ры технологии ос- новного органиче- ского синтеза Тел. 3842-58-10-55
---	---	---	---	--

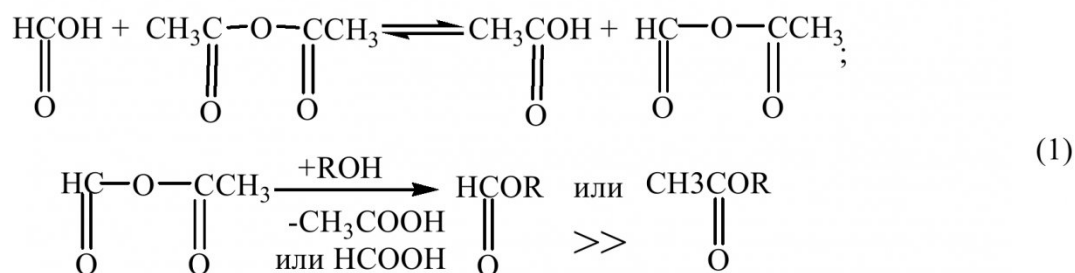
УДК 547-32+543.062

Т.С. Котельникова, Ю.В. Непомнящих, С.Г. Воронина, С.В. Пучков

## ПРИМЕНЕНИЕ СМЕШАННЫХ АНГИДРИДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Характерной особенностью реакционных смесей, образующихся при окислении органических соединений, является наличие в их составе кислородсодержащих соединений различных классов, причём отдельные их представители содержатся в реакционных смесях в невысоких концентрациях [1,2]. Это во многих случаях создаёт проблемы в их аналитическом определении газохроматографическими методами (ГЖХ).

В практике органического синтеза широко применяется уксусно-муравьиный ангидрид [3]. Известной его особенностью является способность образовывать при алкоголизе спиртом преимущественно формиаты, а не ацетаты [3].



Это свойство смешанных ангидридов муравьиной кислоты оказалось возможным использовать при анализе муравьиной кислоты [4] и суммарного содержания ангидридов карбоновых кислот [5] в составе окисленных органических продуктов.