

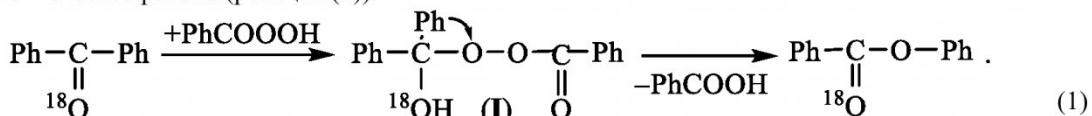
УДК 542.943

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

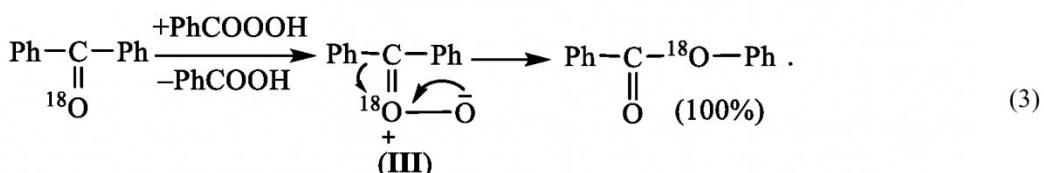
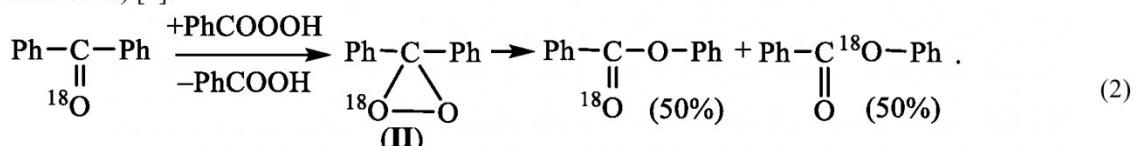
**КИНЕТИЧЕСКИЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ОБРАЗОВАНИЯ
ДВУХ ИНТЕРМЕДИАТОВ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА
ПЕРОКСИЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПО БАЙЕРУ-ВИЛЛИГЕРУ**

Реакция окисления карбонильных соединений пероксикилотами до сложных эфиров и (или) лактонов относится к числу наиболее известных синтетических методов [1–6]. Известно, что реакция Байера-Виллигера ответственна за образование побочных сложных эфиров первичных спиртов и лактонов в реакциях окисления органических соединений молекулярным кислородом. В последние годы стремительно возрастает число работ, посвящённых изучению этой реакции и в биологических системах [7]. При этом вопрос об интермедиате реакции Байера-Виллигера продолжает оставаться предметом дискуссии на протяжении более века. Согласно распространённым представлениям [1–6, 8, 9] наиболее вероятным интермедиатом является α -гидроксипероксиэфир (интермедиат Криге) (I). В качестве альтернативных интермедиатов продолжают рассматриваться диоксиран (II), предложенный ещё в работе [10], и оксид карбонила (III) [2, 9].

Веским основанием для предпочтительного выбора (I) послужили результаты работы [11] о практическом сохранении ^{18}O в карбониле сложного эфира при окислении пероксибензойной кислотой мечённого ^{18}O бензофенона (реакция (1)).



В то же время, в случае реализации превращения через (II) и (III), должна была бы наблюдаться 50%-ая или полная потеря радиоактивного кислорода в карбониле сложного эфира (реакции (2) и (3) соответственно) [2].



Целью настоящей работы является кинетическое исследование возможности наличия дополнительного интермедиата в реакции окисления циклогексанона пероксилауриновой кислотой и расчёт эффективных констант скорости стадий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза перлауриновой кислоты, очистки циклогексанона, дифенилсульфида и диметилсульфоксида сообщались ранее [12, 13]. Уксусную кислоту квалификации х.ч.-ледяная использовали без дополнительной очистки.

Опыты взаимодействия пероксикилоты с кетоном проводили в термостатированной с точностью $\pm 0,2$ °C стеклянной ячейке.

Методы определения свободной пероксикилоты, α -гидроксипероксиэфира и ϵ -капролактона сообщались ранее [12–17].

Расчёт искомых параметров кинетических уравнений осуществляли методом наименьших квадратов в среде Delphi 5.5. Система дифференциальных уравнений решалась методом Рунге-Кутта четвертого порядка.

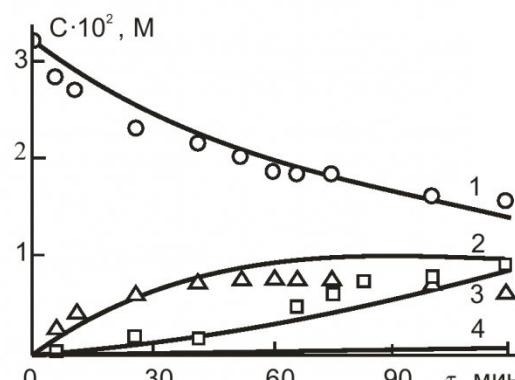
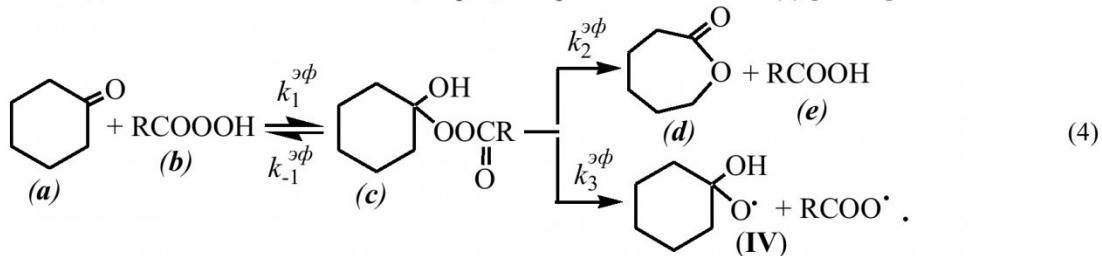


Рис.1. Экспериментальные значения и расчётные кривые превращения пероксилауриновой кислоты (1), накопления α -гидроксипероксиэфира (2), ϵ -капролактона (3) и образования α -оксициклогексилоксирадикала (4) при окислении циклогексанона пероксилауриновой кислотой в хлорбензоле при 18 °C

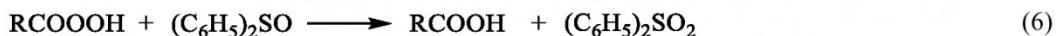
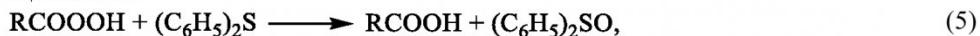
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие циклогексанона (4,83 М) с пероксилауриновой кислотой ($3,19 \cdot 10^{-2}$ М) в хлорбензоле в присутствии лауриновой кислоты (начальная концентрация $4,7 \cdot 10^{-2}$ М) протекает с заметной скоростью уже при 18°C (рис.1).

Ранее предполагалось [12–18], что механизм этой реакции в соответствии с литературными данными [1–6] включает обратимое нуклеофильное присоединение пероксикислоты (**b**) к карбонильному соединению (**a**) с образованием α -гидроксипероксиэфира (**c**) и его распад. α -Гидроксипероксиэфир затем подвергается преимущественной гетеролитической перегруппировке в сложный эфир или лактон (**d**) [12, 13]. Протекающий с небольшой скоростью гомолитический распад не проводит к сложноэфирным продуктам [5, 6, 13] (схема (4)). При окислении циклогексанона пероксилауриновой кислотой константы скорости всех стадий линейно зависят от концентрации карбоновой кислоты (**e**) [12–17].



Был разработан метод изучения кинетики этой реакции [12–17], основанный на введении в реакционную среду в период существенного накопления α -гидроксипероксиэфира селективного восстановителя пероксикислоты – дифенилсульфида или диметилсульфоксида. После быстрого восстановления пероксикислоты по реакциям типа:



α -гидроксипероксиэфир расходуется по трём необратимым реакциям первого порядка с константами скорости $k_{-1}^{\vartheta\phi}$, $k_2^{\vartheta\phi}$ и $k_3^{\vartheta\phi}$ (схема (4)). При этом $k_{-1}^{\vartheta\phi}$, $k_2^{\vartheta\phi}$ могут быть определены из кинетики расходования α -гидроксипероксиэфира и накопления ε -капролактона, а $k_3^{\vartheta\phi}$ методом ингибиторов [12–17].

Константу скорости образования α -гидроксипероксиэфира ($k_{-1}^{\vartheta\phi}$) предложено определять по начальным скоростям накопления α -гидроксипероксиэфира в опытах без дифенилсульфида [12]. Полученные с помощью изложенного выше подхода зависимости $k_1^{\vartheta\phi}$, $k_{-1}^{\vartheta\phi}$, $k_2^{\vartheta\phi}$ и $k_3^{\vartheta\phi}$ от концентрации лауриновой кислоты при 18°C выражаются уравнениями [13, 14]:

$$k_1^{\vartheta\phi} = 2,5 \cdot 10^{-5} + 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot C_e, \quad (7)$$

$$k_{-1}^{\vartheta\phi} = 0,9 \cdot 10^{-4} + 7,0 \cdot 10^{-3} \cdot C_e, \quad (8)$$

$$k_2^{\vartheta\phi} = 0,8 \cdot 10^{-4} + 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot C_e, \quad (9)$$

$$k_3^{\vartheta\phi} = 1,7 \cdot 10^{-6} + 7,1 \cdot 10^{-5} \cdot C_e. \quad (10)$$

В соответствии со схемой (4) кинетика превращения пероксикислоты, накопления α -гидроксипероксиэфира и ε -капролактона может быть описана системой дифференциальных уравнений:

$$dC_a/dt = dC_b/dt = -k_1^{\vartheta\phi} \cdot C_a C_b + k_{-1}^{\vartheta\phi} \cdot C_c, \quad (11)$$

$$dC_c/dt = k_1^{\vartheta\phi} \cdot C_a C_b - (k_{-1}^{\vartheta\phi} + k_2^{\vartheta\phi} + k_3^{\vartheta\phi}) \cdot C_c, \quad (12)$$

$$dC_d/dt = k_2^{\vartheta\phi} \cdot C_c, \quad (13)$$

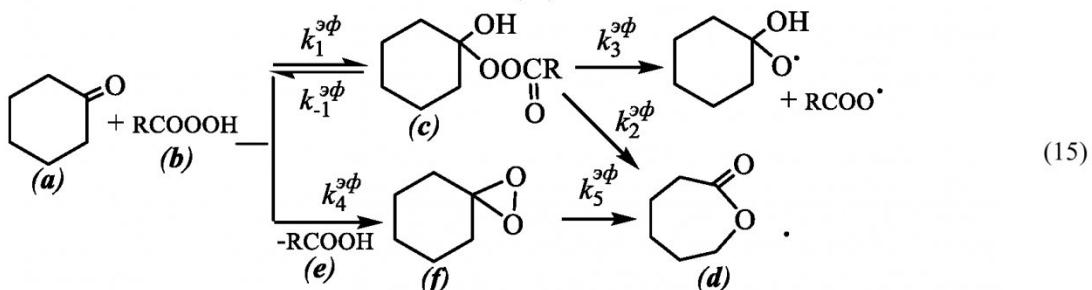
$$dC_e/dt = C_e^0 + (k_2^{\vartheta\phi} + k_3^{\vartheta\phi}) \cdot C_c, \quad (14)$$

где C_e^0 – начальная концентрация лауриновой кислоты; C_a , C_b , C_c и C_d – текущие концентрации циклогексанона, пероксилауриновой кислоты, α -гидроксипероксиэфира и ε -капролактона соответственно.

Путём решения прямой кинетической задачи с использованием зависимостей ((7) – (10)) получены расчётные кривые расходования и накопления продуктов реакции (рис.1), которые лишь удовлетворительно описывают экспериментально найденные концентрации продуктов, особенно в начальный период взаимодействия. Наблюдаемые на рис.1 отклонения расчёта от эксперимента могут быть связаны как с погрешностями в определении зависимостей (7) – (10), так и большей сложностью кинетической схемы.

В работе [17] предполагалось, что катализитическое действие на стадии реакции Байера-Виллигера может оказывать и пероксикислота. Достигнута хорошая сходимость между расчётом и экспериментом. Однако полученные значения констант, отражающие влияние пероксикислоты, оказались заметно выше аналогичных величин для случая катализа карбоновой кислотой, что привело бы к автоингибиции, а не автокатализу реакции [17].

В настоящей работе показано, что расхождение теории с экспериментом может быть устранено исходя из предположения об образовании в реакционной среде двух интермедиатов – α -гидроксипероксиэфира (*c*) и диоксирана (1,2-диокса-спиро[2,5]октана (*f*)) и, вследствие этого, с протеканием реакции по более сложной кинетической схеме (15).



Известно, что 1,2-диокса-спиро[2,5]октан – основной продукт окисления циклогексанона пероксикислотой – при термическом распаде превращается в ϵ -капролактон [18, 19].

Если учесть, что диоксираны количественно определяются йодометрическим титрованием и количественно восстанавливаются сульфидами в тех же условиях, что и пероксикислоты [18–21], то при интерпретации данных по определению продуктов реакции окисления циклогексанона лауриновой пероксикислотой справедливы следующие допущения:

- значения констант скорости k_{-1}^{eff} , k_2^{eff} и k_3^{eff} , полученные после введения в реакционную среду дифенилсульфида, действительно относятся к реакциям диссоциации, гетеролитического и гомолитического распада α -гидроксипероксиэфира;
- йодометрическое определение пероксидных соединений отражает суммарную концентрацию пероксикислоты, α -гидроксипероксиэфира и диоксирана;
- йодометрические определения пероксидных соединений после предварительной обработки проб дифенилсульфидом соответствуют текущим концентрациям α -гидроксипероксиэфира.

С учётом схемы (15) систему уравнений (11) – (14) следует заменить системой:

$$dC_a / dt = dC_b / dt = -(k_1^{\text{eff}} + k_4^{\text{eff}})C_a \cdot C_b + k_{-1}^{\text{eff}} \cdot C_c, \quad (16)$$

$$dC_c / dt = k_1^{\text{eff}} \cdot C_a \cdot C_b - (k_{-1}^{\text{eff}} + k_2^{\text{eff}} + k_3^{\text{eff}})C_c, \quad (17)$$

$$dC_d / dt = k_2^{\text{eff}}C_c + k_5^{\text{eff}}C_f, \quad (18)$$

$$dC_e / dt = (k_2^{\text{eff}} + k_3^{\text{eff}})C_c + k_4^{\text{eff}}C_a \cdot C_b, \quad (19)$$

$$dC_f / dt = k_4^{\text{eff}}C_a \cdot C_b - k_5^{\text{eff}}C_f, \quad (20)$$

где C_f – текущая концентрация диоксирана циклогексанона, моль/л; k_4^{eff} и k_5^{eff} – эффективные константы скорости образования и распада диоксирана.

Путём решения обратной кинетической задачи с использованием приведенных выше зависимостей констант k_{-1}^{eff} , k_2^{eff} , k_3^{eff} от C_e рассчитаны выражения зависимостей констант k_1^{eff} , k_4^{eff} и k_5^{eff} от C_e при 18 °C:

$$k_1^{\text{eff}} = 9,7 \cdot 10^{-6} + 1,2 \cdot 10^{-4} C_e, \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}; \quad (21)$$

$$k_4^{\text{eff}} = 2,8 \cdot 10^{-7} + 1,2 \cdot 10^{-18} C_e, \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}; \quad (22)$$

$$k_5^{\text{eff}} = 2,8 \cdot 10^{-2} + 1,2 \cdot 10^{-11} C_e, \text{ с}^{-1} \quad (23)$$

и построены расчётные кривые накопления продуктов (рис.2).

Из рис.2 видно, что, в отличие от рис.1, при использовании схемы (15) наблюдается хорошее соответствие экспериментальных значений и расчётных кривых. Низкие значения коэффициентов при C_e для

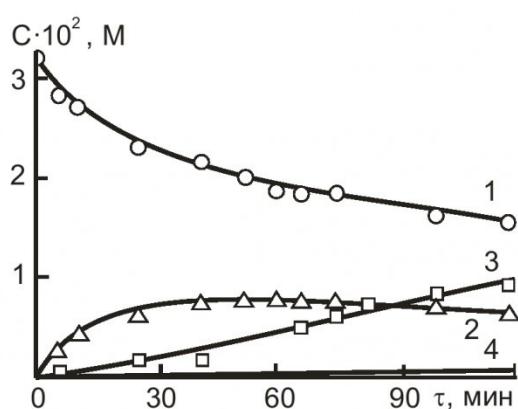
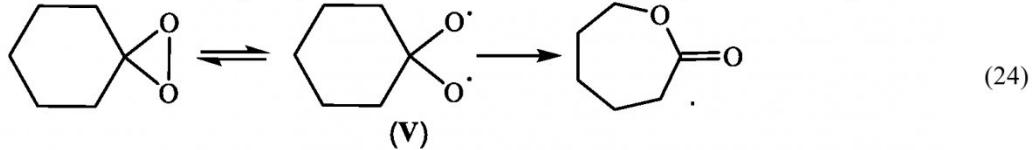


Рис.2. Экспериментальные значения и расчётные кривые превращения пероксилауриновой кислоты (совместно с 1,2-диокса-спиро[2,5]октаном) (1), накопления α -гидроксипероксиэфира (2), ϵ -капролактона (3) и образования продукта радикального распада (4) при окислении циклогексанона пероксилауриновой кислотой в хлорбензоле при 18 °C

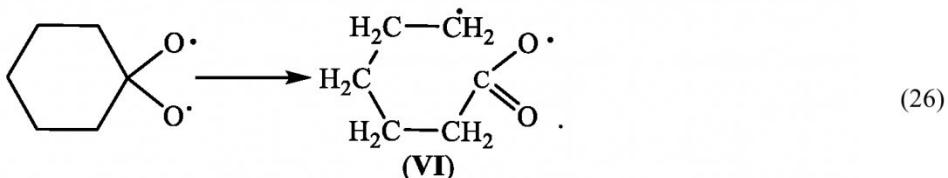
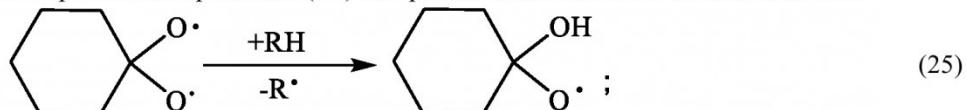
Расчёты показывают, что в условиях эксперимента при достигнутом уровне превращения кетона через диоксиран образуется около 5% ϵ -капролактона.

В упомянутой выше работе [11] из обогащённого на 1,22% ^{18}O бензофенона был получен обогащённый на 1,19% фенилбензоат. Таким образом, потеря ^{18}O составила около 2,5%. Поэтому образование 5% диоксирана, сопровождающееся только 50%-ной потерей ^{18}O не противоречат приведенным выше данным о практически полном сохранении ^{18}O в карбониле сложного эфира при окислении пероксибензойной кислотой меченного ^{18}O бензофенона [11].

В [19] предложен радикальный путь превращения 1,2-диокса-спиро[2,5]октана в ϵ -капролактон:



Такое предположение соответствует имеющимся представлениям о химии диоксиранов [18–21]. Однако в случае 1,2-диокса-спиро[2,5]октана оно, по-видимому требует экспериментальной проверки. Превращение бирадикала (**V**) должно происходить по двум основным направлениям: отщепления атома водорода от субстрата с образованием радикала (**IV**) или расщепления циклогексанового кольца:



Реакция (25) будет приводить к 1-гидроксициклогексилоксильному радикалу (**IV**), который в ϵ -капролактон не превращается [5, 6, 13–17]. Деструкция бирадикала (**V**) по реакции (26) должна привести к бирадикалу (**VI**), внутримолекулярная рекомбинация которого с образованием семичлененного цикла представляется маловероятной из-за сложности сближения реагирующих групп и возможности протекания межмолекулярных реакций.

Из двух параллельных направлений образования ϵ -капролактона в изученных условиях эксперимента преобладает направление через α -гидроксипероксиэфир. Можно, однако, предположить, что при варьировании природы субстрата, реагента, катализатора и растворителя значимость направления через диоксиран возрастет. Во всяком случае, схема (15) показывает, что кинетически эти два направления реакции Байера-Виллигера различимы.

$k_4^{\text{эф}}$ и $k_5^{\text{эф}}$ свидетельствуют об отсутствии влияния лауриновой кислоты как на стадии образования, так и распада диоксирана в лактон (схема (15)).

Более высокое значение $k_1^{\text{эф}}$ по сравнению с $k_4^{\text{эф}}$ объясняет преимущественное протекание реакции через α -гидроксипероксиэфир. Поэтому, несмотря на то, что константа скорости распада диоксирана в лактон ($k_5^{\text{эф}}$) существенно выше, чем α -гидроксипероксиэфира ($k_2^{\text{эф}}$), значимость этого направления будет снижаться с глубиной превращения (ростом концентрации лауриновой кислоты).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krow, G.R. The Baeyer-Villiger Oxidation of Ketones and Aldehydes / Organic Reactions // Philadelphia, Pennsylvania: Temple University, 1993. – V. 43. – P. 124–231.
2. 100 Years of Baeyer-Villiger Oxidations / Renz M., Meunier B. // Eur. J. Org. Chem. – 1999. – P. 737–750.
3. The Baeyer-Villiger Reaction: New Developments toward Greener Procedures / Ten Brink G.-J., Arrends I.W.C.E., Sheldon R.A. // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – P. 4105–4123.
4. Li, J.J. Name reactions. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2009. – P. 12–14
5. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений / Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 9. – С. 793–809.
6. The pathways of ester formation in the liquid-phase oxidation of saturated hydrocarbons and their oxygen-containing derivatives / Perkel A.L., Buneeva E.L., Voronina S.G. // Oxidation Communications. – 2000. – V. 23. – N 1. – P. 12–28.
7. Non-Metal and Enzymatic Catalysts for Hydroperoxide Oxidation of Organic Compounds / Młochowski J., Peczyńska-Czoch W., Piętka-Ottlik M., Wójtowicz-Młochowska H. // The Open Catalysis Journal. – 2011. – N 4. – P. 54–82.
8. Die Umlagerung der Dekalin-peroxydester als Folge von kationischem Sauerstoff / Criegee R., Schnorrenberg W., Becke J. // Liebigs Ann. Chem. – 1949. – Bd. 565. – S. 7–21.
9. Über das monomere Fluorennon-peroxyd / Wittig G., Pieper G. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1940. – Bd. 73. – N 4. – S. 295–408.
10. Einwirkung des Caro'sohen Reagens auf Ketone / Baeyer A., Villiger V. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1899. – Bd. 32. – S. 3625–3633.
11. Mechanism of the Peracid Ketone-Ester Conversion. Analysis of Organic Compounds for Oxygen-18¹ / Doering W.v.E., Dorfman E. // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. – P. 5595–5598.
12. Влияние лауриновой кислоты на кинетику окисления циклогексанона перлауриновой кислотой / Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Крутский Д.Л., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68. – С. 290–297.
13. Влияние лауриновой кислоты и температуры на гетероциклический и гомолитический каналы превращения α-оксиперэфира в реакции окисления циклогексанона перлауриновой кислотой / Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69. – № 2. – С. 287–294.
14. Йодометрическое определение α-оксиперэфиров в смесях с пероксидными соединениями других классов в присутствии карбоновых кислот и ионов металлов переменной валентности / Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. анализ. химии. – 1997. – Т. 52. – № 6. – С. 629–634.
15. Влияние растворителей на реакцию окисления циклогексанона перлауриновой кислотой / Черяпкин А.Б., Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2001. – № 5. – С. 46–49.
16. Методология изучения кинетики реакции Байера-Виллигера / Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Черяпкин А.Б., Степанова А.М., Перкель А.Л. / X Между. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов: тез. докл. – Москва, 1998. – С. Е 14.
17. Уточнение кинетики реакции окисления циклогексанона пероксилауриновой кислотой по Байеру-Виллигеру / Ревков О.А., Чернецов А.В., Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4–1. – С. 45–48.
18. Dioxiranes. 20. Preparation and Properties of Some New Dioxiranes / Murray R.W., Singh M., Jeyaraman R. // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – P. 1346–1351.
19. Кинетические закономерности термического распада 1,2-диокса-спиро[2,5]октана / Грабовский С.А, Марков Е.А., Галкин Е.Г., Кабальнова Н.Н. // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 194–198.
20. Dioxiranes / Murray R.W. // Chem. Rev. – 1989. – V. 89. – P. 1187–1201.
21. Диоксираны: от окислительных превращений до хемилюминесценции / Казаков В.П., Волошин А.И., Казаков Д.В. // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 4. – С. 283–317.

Авторы статьи

<p>Ревков Олег Анатольевич, выпускник каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, e-mail: rokemail@mail.ru</p>	<p>Перкель Александр Львович, д.х.н., проф.каф. технологии органических веществ и нефтехимии КузГТУ e-mail: pal.toos@kuzstu.ru</p>	<p>Воронина Светлана Геннадьевна, д.х.н., проф. каф. технологии органических веществ и нефтехимии КузГТУ Тел. 3842-39-63-35</p>	<p>Шумкина Татьяна Федоровна, к.х.н., доцент, зам. дир. по науке строительного института КузГТУ. Тел. 3842-39-63-</p>
			81