

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исакова И.В., Горюнова И.П. // Ползуновский вестник № 3. 2009.

2. Sheldrick G.M. SHELX-97 Release 97-2. Program for Crystal Structure Refinement. University of Goettingen, Germany, 1998.

3. Исакова И.В. // Ползуновский вестник. - 2010. - №3. - С.86-89.

УТОЧНЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА ПЕРОКСИЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПО БАЙЕРУ – ВИЛЛИГЕРУ

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

Путем решения обратной кинетической задачи изучена возможность автокаталитического влияния пероксилауриновой кислоты на кинетику реакции окисления циклогексанола по Байеру – Виллигеру. Показано, что пероксилауриновая кислота в отличие от лауриновой кислоты не оказывает каталитического воздействия на кинетику окисления. Уточнены эффективные константы скорости стадий обратимого присоединения пероксикислоты к кетону с образованием пероксиэфира и распада последнего на ϵ -капролактон.

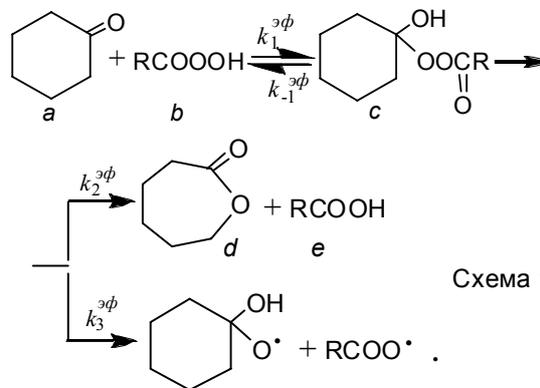
Ключевые слова: кетоны, пероксикислоты, окисление, кинетика.

Реакция окисления кетонов пероксикислотами по Байеру – Виллигеру широко используется в органическом синтезе как селективный метод расщепления ближайшей к карбонилу С–С-связи [1–2]. Эта же реакция – основной источник образования эфиров первичных спиртов и лактонов (из циклоалканонов) в процессах жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом [3–5].

Кинетика реакции окисления циклогексанола пероксилауриновой кислотой изучалась в работах [6, 7] с использованием метода, основанного на селективном восстановлении пероксикислоты серасодержащим реагентом – дифенилсульфидом или диметилсульфоксидом [8–10]. Были подтверждены представления о том, что реакция Байера – Виллигера включает обратимое нуклеофильное присоединение пероксикислоты к кетону с образованием α -гидроксипероксиэфира и его гетеролитическую перегруппировку в ϵ -капролактон и, протекающий с небольшой скоростью, гомолитический распад. Последний не приводит к лактону (схема 1). Реакция Байера – Виллигера автокаталитическая. Выделяющаяся при восстановлении пероксикислоты лауриновая кислота по механизму общего кислотного катализа ускоряет все стадии процесса. Эффективные константы скорости стадий схемы (1) линейно зависят от концентрации лауриновой кислоты [6, 7].

Решение прямой кинетической задачи с использованием значений констант, получен-

ных в работах [6, 7] приводит, однако, лишь к удовлетворительному описанию экспериментальных данных по кинетике накопления продуктов.



Это может быть связано либо с погрешностями в определении кинетических параметров, либо с необходимостью учёта возможного каталитического воздействия пероксикислоты на стадии схемы (1).

Целью настоящей работы является уточнение эффективных констант скорости стадий реакции окисления циклогексанола пероксилауриновой кислоты и оценка возможного влияния на них пероксикислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза и очистки циклогексанола и пероксилауриновой кислоты приведены в работах [6, 7]. Опыты взаимодействия пе-

роксикислоты с кетоном проводили в термостатированной с точностью $\pm 0,2$ °С стеклянной ячейке. Раздельное определение пероксикислоты и α -гидроксипероксиэфира осуществляли иодометрическим методом по методике [10]. ϵ -Капролактон определяли методом ГЖХ в условия, приведенных в работе [6].

Расчет искомым параметров кинетических уравнений осуществляли с помощью программы, реализующей метод наименьших квадратов в среде Delphi 5.5. Система дифференциальных уравнений решалась методом Рунге-Кутта четвертого порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие циклогексанона (4.83 М) с пероксилауриновой кислотой ($3.19 \cdot 10^{-2}$ М) изучено в хлорбензоле при 18 °С. Начальная концентрация лауриновой кислоты составляла $4.7 \cdot 10^{-2}$ М.

Значения концентраций продуктов приведены на рисунке 1.

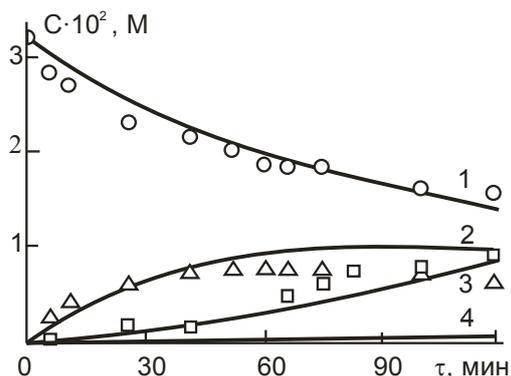


Рисунок 1. Экспериментальные значения и расчётные кривые превращения пероксилауриновой кислоты (1), накопления α -гидроксипероксиэфира (2) и ϵ -капролактона (3) и образования α -оксициклогексанола пероксилауриновой кислотой в хлорбензоле при 18 °С.

В соответствии со схемой (1) кинетика превращения пероксикислоты, накопления α -гидроксипероксиэфира и ϵ -капролактона может быть описана системой дифференциальных уравнений:

$$dC_a/dt = dC_b/dt = -k_1^{\text{эф}} \cdot C_a C_b + k_{-1}^{\text{эф}} \cdot C_c,$$

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

$$dC_d/dt = k_2^{\text{эф}} \cdot C_c,$$

$$dC_e/dt = C_e^0 + (k_2^{\text{эф}} + k_3^{\text{эф}}) \cdot C_c.$$

где C_e^0 — начальная концентрация лауриновой кислоты; C_a , C_b , C_c и C_d — текущие концентрации циклогексанона, пероксилаурино-

вой кислоты, α -гидроксипероксиэфира и ϵ -капролактона соответственно; $k_1^{\text{эф}}$, $k_{-1}^{\text{эф}}$, $k_2^{\text{эф}}$ и $k_3^{\text{эф}}$ — эффективные константы скорости стадий схемы (1), которые в соответствии с полученными данными [6, 7] линейно зависят от концентрации лауриновой кислоты (RCOOH):

$$k_1^{\text{эф}} = k_1^0 + k_1 [\text{RCOOH}],$$

$$k_{-1}^{\text{эф}} = k_{-1}^0 + k_{-1} [\text{RCOOH}],$$

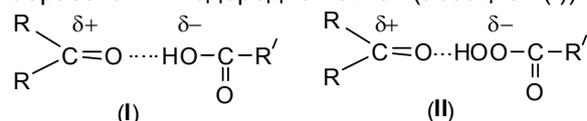
$$k_2^{\text{эф}} = k_2^0 + k_2 [\text{RCOOH}],$$

$$k_3^{\text{эф}} = k_3^0 + k_3 [\text{RCOOH}].$$

Путем решения прямой кинетической задачи с использованием зависимостей ((2) – (4)) [6, 7] получены расчётные кривые расходования и накопления продуктов реакции (рисунок 1), которые лишь удовлетворительно описывают экспериментально найденные концентрации продуктов.

$k_1^{\text{эф}} = 2.5 \cdot 10^{-5} + 2.1 \cdot 10^{-4} [\text{RCOOH}],$	(2)
$k_{-1}^{\text{эф}} = 0.9 \cdot 10^{-4} + 7.0 \cdot 10^{-7} [\text{RCOOH}],$	(3)
$k_2^{\text{эф}} = 0.8 \cdot 10^{-4} + 1.3 \cdot 10^{-3} [\text{RCOOH}],$	(4)
$k_3^{\text{эф}} = 1.7 \cdot 10^{-6} + 7.1 \cdot 10^{-5} [\text{RCOOH}].$	(5)

Каталитическое действие карбоновой кислоты на реакцию присоединения по карбонильной группе в неполярной среде вероятно связано с активацией карбонильной группы кетона к нуклеофильной атаке за счёт образования водородной связи (ассоциат (I)):



Если предположить, что аналогичное воздействие может оказывать и пероксикислота (ассоциат (II)), то она может быть ответственной за расхождения, наблюдаемые на рисунке 1.

С целью проверки такого предположения путём решения обратной кинетической задачи был осуществлён поиск констант скорости, k_1 , k_{-1} и k_2 , определяющих вклад пероксикислоты в эффективные константы скорости стадий схемы в соответствии с уравнениями:

$$k_1^{\text{эф}} = k_1^0 + k_1 [\text{RCOOH}] + k_1 \times [\text{RCOOOH}], \quad (6)$$

$$k_{-1}^{\text{эф}} = k_{-1}^0 + k_{-1} [\text{RCOOH}] + k_{-1} \times [\text{RCOOOH}], \quad (7)$$

$$k_2^{\text{эф}} = k_2^0 + k_2 [\text{RCOOH}] + k_2 \times [\text{RCOOOH}], \quad (8)$$

УТОЧНЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА ПЕРОКСИЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПО БАЙЕРУ – ВИЛЛИГЕРУ

При этом значения констант k_1^0 , k_1 , k_{-1} , k_{-1}^0 , k_2^0 и k_2 определялись из зависимостей ((2) – (4)). Поскольку доля гомолитического превращения α -гидроксипероксиэфира невелика (порядка 1–2%), и, вследствие этого, ошибки в определении $k_3^{\text{эф}}$ методом решения обратной кинетической задачи велики, то для учёта гомолитического направления реакции использовали зависимость (5).

Результаты определения констант k_1 , k_{-1} и k_2 представлены в табл. 1, а расчетные кривые превращения пероксида кислоты, накопления α -гидроксипероксиэфира и ϵ -капролактона – на рисунке 2.

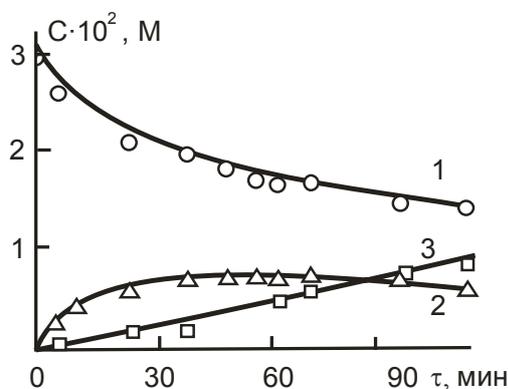


Рисунок 2. Экспериментальные значения и расчётные кривые превращения пероксилауриновой кислоты (1), накопления α -гидроксипероксиэфира (2) и ϵ -капролактона (3) при окислении циклогексанола пероксилауриновой кислотой в хлорбензоле при 18 °C

Из рисунка 2 видно, что при использовании для выражения значений эффективных констант стадий зависимостей ((2) – (4)) имеет место хорошая сходимости между экспериментальными точками и расчётными кривыми.

Сопоставление значений констант, приведенных в табл. 1, с аналогичными величинами для констант (k_1^0 , k_1 , k_{-1} , k_{-1}^0 , k_2^0 и k_2) (зависимости (2) – (4)) показывает, что первые существенно выше вторых. Это означает, что пероксида кислоты оказывают более сильное катализирующее воздействие на реакцию Байера – Виллигера, чем карбоновые кислоты. Этого не может быть, поскольку пероксида кислоты обладают существенно менее сильными кислотными свойствами, чем соответствующие карбоновые кислоты [11]. Поэтому можно предположить, что лучшее соответствие расчётных кривых эксперименту (по сравнению с рисунком 1) связано не с

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4-1 2011

уточнением кинетической схемы, а с увеличением числа расчётных параметров. Поэтому зависимостям типа ((2) – (5)) следует отдавать предпочтение. Действительно, при уточнении значений констант (k_1^0 , k_1 , k_{-1} , k_{-1}^0 , k_2^0 и k_2) путём решения обратной кинетической задачи (таблица 2) расчётные кривые достаточно хорошо описывают экспериментальные значения концентраций продуктов (сумма квадратов отклонений – $7.7 \cdot 10^{-6}$) (рисунок 3).

Таблица 1

Результаты определения констант скорости k_1 , k_{-1} и k_2 реакции взаимодействия циклогексанола с пероксилауриновой кислотой при 18 °C

Константа	Расчётное значение
k_1 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$14.2 \cdot 10^{-4}$
k_{-1} , с ⁻¹	$16.7 \cdot 10^{-3}$
k_2 , с ⁻¹	$32.2 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2

Результаты определения констант скорости стадий реакции взаимодействия циклогексанола с пероксилауриновой кислотой при 18 °C

Константа	Расчётное значение
$k_1^{\text{эф}} \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$0.1 + 11.8[\text{RCOOH}]$
$k_{-1}^{\text{эф}} \cdot 10^3$, с ⁻¹	$0.4 + 6.5[\text{RCOOH}]$
$k_2^{\text{эф}} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$1.9 + 3.1[\text{RCOOH}]$

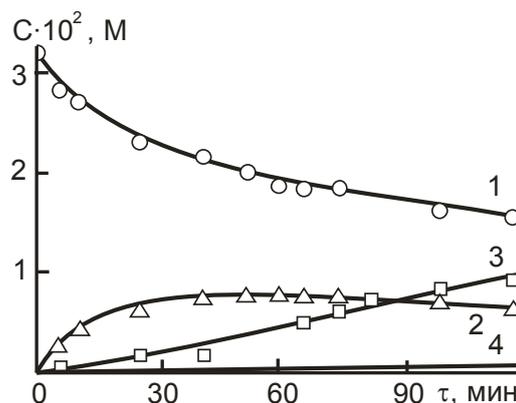


Рисунок 3. Обозначения приведены на рисунке 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krow G.R. // Organic Reactions V. 43. – Philadelphia, Pennsylvania: Temple University, 1993. P. 124-231.

2. Li J.J. Name reactions. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2006. P. 14-16.
3. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 9. С. 793-809.
4. Perkel A.L., Buneeva E.L., Voronina S.G. // Oxidation Communications. 2000. V. 23. № 1. P. 12-28.
5. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Шумкина Т.С., Котельникова Т.С., Ревков О.А. // Вестник КузГТУ. 2009. № 2. С. 64-70.
6. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Крутский Д.Л., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 2. С. 290-297.
7. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 2. С. 287-294.
8. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Черяпкин А.Б., Степанова А.М., Перкель А.Л. // Тез. докл. X Междунар. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов, 16-18 июня 1998 г. Москва, 1998. С. Е 14.
9. Боркина Г.Г. Воронина С.Г., Котельникова Т.С., Непомнящих Ю.В., Перкель А.Л., Пучков С.В., Шумкина Т.Ф. // Вестник КузГТУ. 2010. № 4. С. 94-103.
10. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 6. С. 629-634.
11. Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. Физическая химия органических пероксидов. – М.: Академкнига, 2003. – 391 с.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СH-СВЯЗЕЙ СПИРТОВ, КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, О.И. Арнацкая, Е.Г. Москвитина, И.М. Борисов, А.Л. Перкель

Показано, что влияние электроноакцепторных гидроксильной, ацилоксильной, карбоксильной, карбоксиалкильной функциональных групп на реакционную способность СH-связей этих соединений в реакциях с пероксильными радикалами связано с одновременным воздействием двух основных факторов. Сопряжение неподелённых пар или π -электронов с радикальным центром стабилизирует промежуточные углеродцентрированные радикалы и переходное состояние, увеличивая тем самым реакционную способность ближайших к функциональной группе СH-связей. Полярное влияние (индуктивный эффект + эффект поля) электроноакцепторных групп снижает реакционную способность СH-связей к атаке электрофильными пероксильными радикалами и воздействует на α -, β - и γ -положения.

Ключевые слова: спирты, сложные эфиры, карбоновые кислоты, жидкофазное окисление, реакционная способность.

Процессы жидкофазного окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных молекулярным кислородом, широко используемые в промышленности для получения ценных соединений, обладают, как правило, низкой селективностью [1,2]. Селективность процессов окисления во многом зависит как от реакционной способности имеющихся типов СH-связей субстрата, так и от реакционной способности пероксильных радикалов, участвующих в реакциях продолжения цепей. Длительное время считалось, что функциональные группы спиртов, кислот и их сложных эфиров оказывают влияние (главным образом, активирующее) только на реакционную способность ближайших к ней СH-связей, обеспечивая, тем самым, реализацию так называемого α -механизма, приводящего в конечном итоге к деструкции углеродной цепи [3-5]. Отклонения от α -

механизма связаны в частности, с вовлечением в радикально-цепной процесс более отдалённых от функциональной группы СH-связей реакционную способность которых принимали той же, что и в предельных углеводородах. Полученные относительно недавно сведения по реакционной способности СH-связей указанных выше кислородсодержащих соединений указывают на более сложный характер влияния электроноакцепторных функциональных групп. Целью настоящей работы является выявление особенностей влияния гидроксильной, карбоксильной и сложноэфирной групп на реакционную способность алифатических СH-связей при их взаимодействии с пероксильными радикалами.

При изучении реакционной способности циклогексанола по отношению к трет-бутилпероксирадикалу [6] было показано, что