

На правах рукописи

Непомнящих Юлия Викторовна

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА  
ОКИСЛЕНИЯ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПО  $\beta$ -СН-СВЯЗЯМ**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Кемерово 2009

Работа выполнена на кафедре технологии основного органического синтеза ГУ «Кузбасский государственный технический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Перкель Александр Львович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Денисов Виктор Яковлевич**

кандидат химических наук, доцент  
**Цехина Наталья Николаевна**

Ведущая организация: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова.

Защита состоится «22» октября 2009 г. в \_\_\_\_\_ часов  
на заседании диссертационного совета Д 212.088.03 при ГОУ ВПО  
«Кемеровский государственный университет»  
(адрес: 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КемГУ.

Автореферат разослан «  » сентября 2009 г.

**Ученый секретарь Совета Д 212.088.03**  
Доктор физико-математических наук

Кречетов А.Г.

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Реакции жидкофазного окисления предельных углеводородов молекулярным кислородом до карбоновых кислот или других кислородсодержащих соединений (спиртов, кетонов), как правило, протекают с невысокой селективностью. Причина состоит в сложности процессов окисления, включающих последовательные и последовательно-параллельные стадии, при этом в радикально-цепной процесс вовлекаются не только промежуточные, но и целевые кислородсодержащие продукты. Пути превращения карбонилсодержащих соединений (кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров и лактонов) остаются недостаточно ясными. В большинстве литературных источников предполагается, что карбонильная функциональная группа в той или иной степени активизирует  $\alpha$ -СН-связи, но не оказывает заметного влияния как на реакционную способность  $\beta$ - и более отдалённых СН-связей, так и на механизмы превращения соответствующих пероксильных радикалов и гидропероксидов. Длительное время считалось, что для таких интермедиатов характерны те же превращения, что и для радикалов и гидропероксидов предельных углеводородов, но полученные в последние годы экспериментальные результаты свидетельствуют, что это не совсем так. При этом вопросы, связанные с окислением карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям относятся к числу наименее ясных. Первичные продукты такого окисления (гидропероксиды) не зарегистрированы, а те вещества, которые обычно относят к окислению карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям, в большинстве случаев могут образовываться и при реализации других каналов окислительной деструкции. Вместе с тем значимость окисления по  $\beta$ -СН-связям должна существенно возрасти при переходе от кетонов к карбоновым кислотам, сложным эфирам и лактонам, у которых  $\alpha$ -СН-связи активированы в существенно меньшей степени, чем у первых.

**Цель исследования.** Изучение особенностей кинетики и механизма жидкофазного окисления карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям.

### **Задачи работы:**

- разработка новых методик анализа продуктов окисления карбонилсодержащих соединений в среде окисляемого вещества, затрудняющего определение известными методами;
- изучение особенностей механизма окисления карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям;
- изучение относительной реакционной способности  $\alpha, \beta$ -СН-связей *n*-карбоновых кислот, на примере бутановой кислоты;
- изучение особенностей кинетики окисления *n*-карбоновых кислот и их метиловых эфиров.

### **Научная новизна:**

- установлен новый механизм деструкции пероксильных радикалов при окислении карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям; впервые показано, что деструкция  $\beta$ -карбоксо-,  $\beta$ -карбоксо- и  $\beta$ -карбалкоксипероксильных радикалов – многостадийный процесс, включающий внутримолекулярную изомеризацию по 5-членному реакционному циклу с образованием углеродцентрированного радикала ( $\text{RCH}(\text{OON})\dot{\text{C}}\text{HC}(\text{O})\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{R}, \text{OH}, \text{OR}$ ), который затем распадается либо на  $\alpha,\beta$ - ненасыщенное карбонилсодержащее соединение и радикал  $\text{HO}_2^\bullet$ , либо на  $\alpha,\beta$ -эпоксикарбонильное соединение и радикал  $\text{HO}^\bullet$ ;
- на примере бутановой кислоты уточнены существующие представления о реакционной способности  $\alpha$ - и  $\beta$ -СН-связей карбоновых кислот, показано, что карбоксильная группа дезактивирует  $\alpha$ - и в меньшей степени  $\beta$ -СН-связи по отношению к пероксильным радикалам;
- впервые при окислении  $n$ -карбоновых кислот и их метиловых эфиров установлено протекание реакций рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва цепей. Для этих соединений оценено отношение констант скоростей рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва и с обрывом цепей;
- впервые установлено, что при окислении  $n$ -карбоновых кислот и их метиловых эфиров отношение констант скоростей рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва и с обрывом цепи зависит от длины углеродной цепи ацильного фрагмента окисляемого соединения и связано с особенностью взаимодействия вторичных пероксильных радикалов карбоновой кислоты с радикалом  $\text{HO}_2^\bullet$ ;
- разработаны новые методики отдельного определения пероксида водорода, органических гидропероксидов и перокси кислот в продуктах окисления карбоновых кислот, а также методики определения  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот и первичных спиртов.

**Практическая ценность.** Полученные новые данные о механизмах окисления карбонилсодержащих соединений, относительной реакционной способности различных типов СН-связей карбоновых кислот, а также значения отношений констант рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва и с обрывом цепей необходимо учитывать при прогнозировании состава продуктов окисления органических веществ. Разработанные методики отдельного определения пероксидных соединений, а также  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот и первичных спиртов могут быть использованы и при анализе продуктов окисления других органических соединений.

### **Защищаемые положения:**

- механизм деструкции при окислении карбонилсодержащих соединений

по  $\beta$ -СН-связям;

- особенности кинетики окисления  $n$ -карбоновых кислот и их метиловых эфиров;
- относительная реакционная способность СН-связей бутановой кислоты;
- методики отдельного определения пероксидных соединений в продуктах окисления карбоновых кислот, а также определения  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот и первичных спиртов.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийской научной конференции «Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация» (Уфа, 2009), XII Всероссийской научной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов «Пероксиды – 2009» (Уфа, 2009), XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов (Москва, 2003), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), Международной конференции «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых» (Санкт-Петербург, 2006), International Congress on Analytical Sciences «ICAS 2006» (Moscow, 2006), Общероссийской с международным участием научной конференции, посвящённой 75-летию химического факультета Томского государственного университета «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2007), II Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008), VIII, IX, X, XI Международных научно-практических конференциях «Химия – XXI век: новые технологии новые продукты» (Кемерово, 2005, 2006, 2007, 2008).

### **Публикации.**

По результатам диссертационной работы опубликованы 6 статей и тезисы 14 докладов на конференциях, в том числе 5 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

**Объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, аналитического обзора, разделов, содержащих описание методов эксперимента, результаты и их обсуждение, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, включая библиографию из 120 наименований, содержит 15 таблиц и 27 рисунков.

## **2. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **2.1. Методы эксперимента**

Иницированное окисление исследуемых соединений проводили молекулярным кислородом в кинетической области на манометрической установке. В этих же условиях получали образцы окисленных веществ, для изучения состава продуктов.

При определении кислородсодержащих продуктов окисления использовали как известные, так и специально разработанные методы.

2-Гидроксипропановую, 2,3-эпоксипропановую кислоты (в виде метиловых эфиров) и  $\gamma$ -бутиролактон определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Относительное стандартное отклонение ( $s_r$ ) составляло ( $n=6$ ,  $P=0.95$ ): 0.05, 0.05 и 0.04 соответственно.

Специфические особенности продуктов окисления карбоновых кислот (низкие концентрации, наличие мешающих функциональных групп и соединений) потребовали разработки комплекса аналитических методик: раздельного определения пероксида водорода, органических гидропероксидов и пероксикислот в продуктах окисления карбоновых кислот; определения  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот и первичных спиртов.

Содержание пероксида водорода рассчитывали по разности между суммарной концентрацией пероксидов и их концентрацией после селективного разложения  $H_2O_2$  каталазой в условиях исключаящих дезактивацию фермента карбоновой кислотой. Содержание пероксидных соединений при этом определяли колориметрическим методом, основанным на обработке пробы реагентом, содержащим ионы  $Fe^{2+}$  и N,N-диметил-*n*-фенилендиамин ( $s_r=0.04-0.07$ ,  $n=8$ ,  $P=0.95$ ).

$\alpha,\beta$ -Ненасыщенные карбоновые кислоты определяли методом ГЖХ в виде метиловых эфиров  $\alpha,\beta$ -дибромкарбоновых кислот ( $s_r=0.03-0.05$ ,  $n=6$ ,  $P=0.95$ ). *n*-Пропанол и *n*-пентанол в окисленных бутановой и гексановой кислотах определяли методом ГЖХ в виде пропилбутаноата и пентилгексаноата соответственно ( $s_r=0.03-0.04$ ,  $n=6$ ,  $P=0.95$ ).

Для селективного «вычитания» радикала  $HO_2^{\bullet}$  использовали технику эксперимента с применением нитробензола\*.

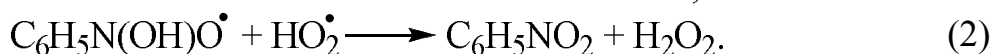
Квантово-химические расчеты энергий активации и предэкспоненциальных множителей проводили с использованием демонстрационной версии программы HyperChem Release 8.0 методом AM1 (UHF).

## 2.2. Особенности окисления карбонилсодержащих соединений по $\beta$ -СН-связям

Согласно известным представлениям радикально-цепное окисление карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям должно приводить к пероксильным радикалам, а затем и к гидропероксидам. Можно предположить, что для таких интермедиатов, так же как для  $\beta$ -гидроксипроизводных карбонилсодержащих соединений, характерны реакции отщепления, продуктами которых могли бы быть  $H_2O_2$  или его радикал  $HO_2^{\bullet}$ . Имеющиеся в литературе\* сведения об ингибирующем влиянии нитробензола на процессы окисления сложных эфиров многоатомных спиртов, и его селективном взаимодействии с  $HO_2^{\bullet}$ , позволили использовать технику эксперимента с использованием нитробензола для решения поставленной задачи.

\* Борисов И.М. Влияние нитробензола на инициированное окисление пропионатов многоатомных спиртов / И.М. Борисов, Е.Т. Денисов, З.Ф. Шарафутдинова // Нефтехимия. -2000.-Т.40,№3. -С.190-192.

Специальными опытами по изучению влияния концентрации нитробензола на скорость поглощения кислорода при инициированном пероксидом кумила (ПК) окислении 3.2 М раствора циклогексанола в о-дихлорбензоле при 373 К подтверждены представления о селективном взаимодействии нитробензола с радикалами  $\text{HO}_2^\bullet$  и о циклическом механизме реакции, приводящей к регенерации нитросоединения:



Изучено влияние нитробензола (0.1 М) на кинетику поглощения кислорода при инициированном ПК или азодиизобутиронитрилом (АИБН) окислении пропановой и бутановой кислот, фенилбутаноата, фенил-2,2-диметилпропаноата,  $\gamma$ -бутиролактона, циклогексанона и 1-фенил-1-бутанона. Кинетические кривые поглощения кислорода в опытах без нитробензола и с ним имели прямолинейный характер. Их обработкой получены значения скоростей поглощения кислорода (табл. 1).

**Таблица 1**

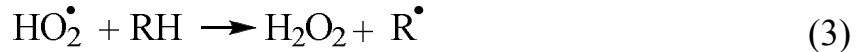
Влияние нитробензола на скорость окисления карбонилсодержащих соединений

| Окисляемое вещество         | T, К | [RH], М | $w_{\text{O}_2} \cdot 10^6$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | $w_{\text{O}_2}^{\text{нб}} \cdot 10^6$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | $\frac{w_{\text{O}_2} - w_{\text{O}_2}^{\text{нб}}}{w_{\text{O}_2}}$ |
|-----------------------------|------|---------|---|---|--|
| Фенилбутаноат*              | 373  | 6.3     | 1.4±0.1   | 1.1±0.1   | 0.21   |
| Фенил-2,2-диметилпропаноат* | 408  | 3.7     | 2.4±0.2   | 2.4±0.2   | 0  |
| Бутановая кислота*          | 383  | 4.0     | 3.1±0.2   | 1.5±0.2   | 0.52   |
| Пропановая кислота*         | 408  | 13.4    | 2.8±0.2   | 2.1±0.3   | 0.25   |
| 1-Фенил-1-бутанон**         | 338  | 6.7     | 1.0±0.1   | 0.9±0.1   | 0.1  |
| Циклогексанон**             | 343  | 10.2    | 1.0±0.2   | 0.8±0.2   | 0.2  |
| $\gamma$ -Бутиролактон*     | 393  | 8.8     | 5.1±0.3   | 1.4±0.2   | 0.72   |

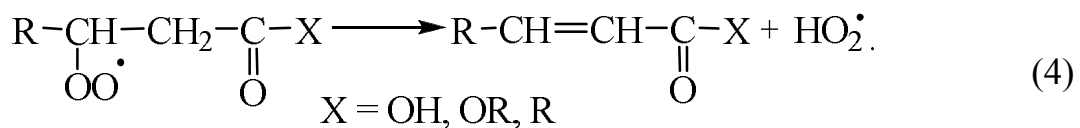
\* [ПК]=0.006 М, \* \* [АИБН]=0.06 М.

Из табл. 1 видно, что добавка нитробензола существенно снижает скорость поглощения кислорода при окислении фенилбутаноата, пропановой, бутановой кислот и  $\gamma$ -бутиролактона (табл. 1). Это свидетельствует об образовании при окислении указанных соединений радикала  $\text{HO}_2^\bullet$ . В случае 1-фенил-1-бутанона и циклогексанона проявление эффекта находится в пределах ошибки эксперимента, следовательно, для них снижение скорости поглощения кислорода в присутствии нитробензола не может быть решающим доказательством образования радикала  $\text{HO}_2^\bullet$ .

Постоянное значение разности скоростей поглощения кислорода в опыте без добавки нитробензола ( $w_{O_2}$ ) и с нитробензолом ( $w_{O_2}^{нб}$ ) на протяжении всех опытов свидетельствует о генерировании  $HO_2^\bullet$  с постоянной скоростью, причём не из  $H_2O_2$ , а, наиболее вероятно, из пероксильных радикалов. Взаимодействие  $HO_2^\bullet$  с субстратом должно приводить к пероксиду водорода:



Сопоставление особенностей строения окисляемых соединений и соответствующих значений  $\frac{w_{O_2} - w_{O_2}^{нб}}{w_{O_2}}$  показывает, что образование  $HO_2^\bullet$  происходит только при одновременном наличии  $\alpha$ - и  $\beta$ -СН-связей у карбонильной группы. Снижение отношения  $\frac{w_{O_2} - w_{O_2}^{нб}}{w_{O_2}}$  при переходе от  $\gamma$ -бутиролактона, сложных эфиров и карбоновых кислот к кетонам, у которых  $\alpha$ -СН-связи существенно активированы к радикальной атаке, а также от бутановой к пропановой кислоте свидетельствует в пользу образования  $HO_2^\bullet$  из  $\beta$ -карбонилсодержащих пероксильных радикалов с участием  $\alpha$ -СН-связей:



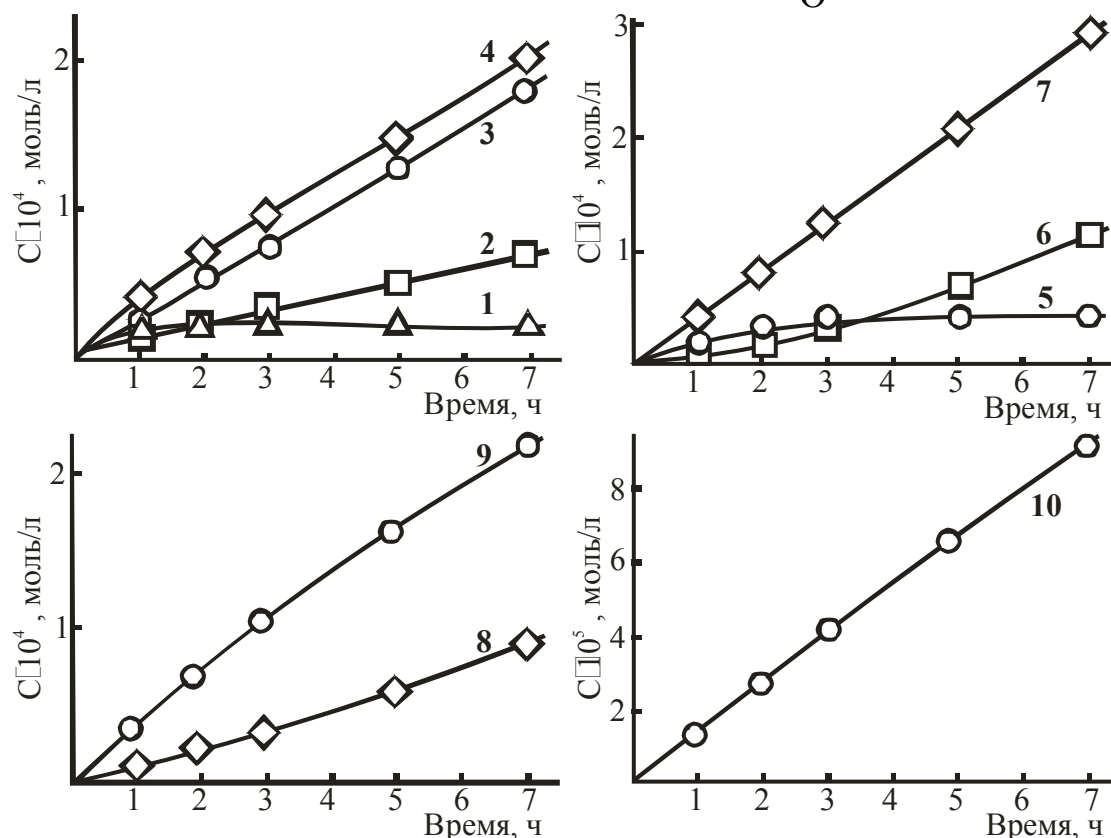
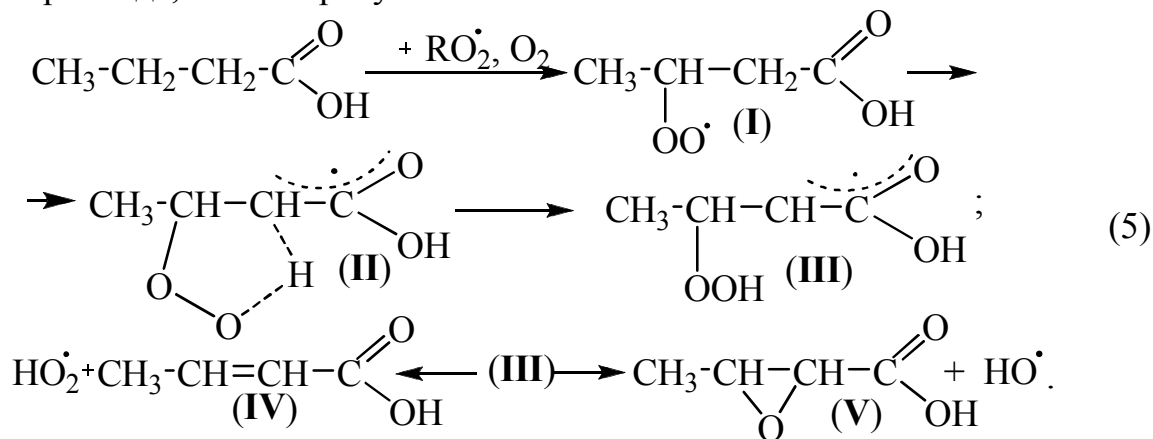
Реакции типа (4) предполагают образование при окислении изученных соединений  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных сложных эфиров, карбоновых кислот, кетонов, а также пероксида водорода. Действительно, в составе продуктов окисления обнаружены: метилгексаноата – метил-2-гексеноат, бутановой кислоты – 2-бутеновая кислота, а циклогексанона – 2-циклогексенон.

### 2.3. Механизм окисления и реакционная способность СН-связей бутановой кислоты

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что особенности окисления карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям наиболее отчётливо проявляются для бутановой кислоты и  $\gamma$ -бутиролактона. Поэтому бутановая кислота была выбрана для более подробного изучения наблюдаемого эффекта. Иницированное пероксидом кумила ( $w_i = 8,55 \cdot 10^{-8}$  моль  $\cdot$  л $^{-1} \cdot$  с $^{-1}$ ) окисление бутановой кислоты при 373 К протекает без ускорения с короткими цепями. Характер кинетических кривых накопления пероксидных и непероксидных продуктов реакции (рис. 1) свидетельствует об образовании последних не только из гидропероксидов, но и из пероксильных радикалов. Состав продуктов реакции и данные приведенные в разделе 2.2 сви-



детельствуют о том, что при окислении бутановой кислоты по  $\beta$ -СН-связям вероятно образуется  $\beta$ -карбокиспероксильный радикал (I). Но в отличие от других пероксильных радикалов бутановой кислоты он не отщепляет атом водорода от субстрата с образованием соответствующего гидропероксида, а изомеризуется.

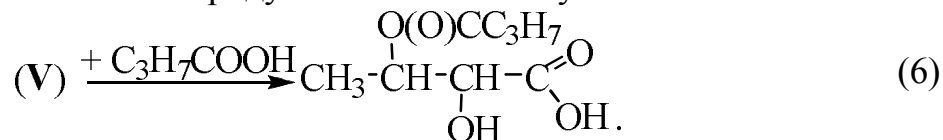


**Рис. 1.** Кинетические кривые накопления продуктов при иницированном пероксидом кумила окислении бутановой кислоты при 373 К: 1 –  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 2 –  $n$ -пропилгидропероксид +  $n$ -пропанол; 3 – органические пероксиды; 4 – органические пероксиды +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 5 – 2,3-эпоксибутановая кислота; 6 – 2-гидрокси-3-бутаноатоксибутановая кислота; 7 – 2-бутеновая кислота; 8 – 2-оксобутановая кислота; 9 – 2-гидроперокси- + 2-гидроксибутановая кислоты; 10 –  $\gamma$ -бутиролактон (4-гидропероксибутановая кислота).

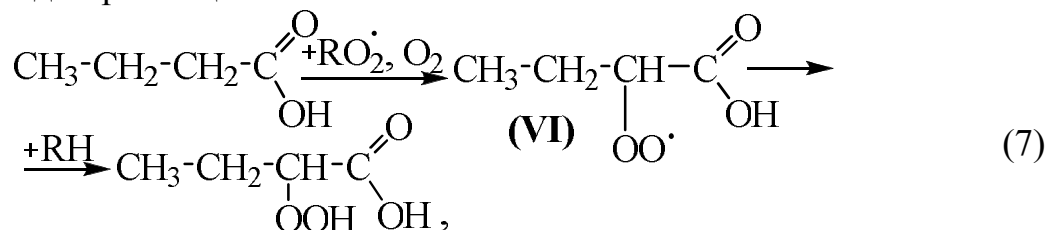
Хотя 1,4-сдвиг атома водорода от  $\alpha$ -углеродного атома к кислороду

для пероксильных радикалов углеводородов неизвестен, можно предположить, что стабилизация переходного состояния (II) и углеродцентрированного радикала (III) карбоксильной группой должна благоприятствовать такому превращению. Рассмотрение строения радикала (III) показывает, что дальнейшая его деструкция возможна по двум направлениям. Первое из них приводит к радикалу  $\text{HO}_2^\bullet$  и  $\alpha,\beta$ -непредельной кислоте, а второе к радикалу  $\text{HO}^\bullet$  и  $\alpha,\beta$ -эпоксикислоте. 2-Бутеновая и 2,3-эпоксипутановая кислоты действительно были впервые обнаружены при окислении бутановой кислоты (рис. 1). Введением 2-бутеновой кислоты в окисляющуюся гексановую кислоту было показано, что  $\alpha,\beta$ -эпоксикислоты образуются не из  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот. Квантово-химические расчёты подтверждают, что превращение (I) в (IV) или (V) двухстадийный процесс. Энергия активации двух последовательных стадий трансформации (I) в (IV) через переходное состояние (II), ( $E = 78.0$  кДж/моль) существенно ниже, чем энергия активации непосредственного превращения (I) в (IV) ( $E = 234.3$  кДж/моль). Поскольку энергия активации перехода (I) в (III) ниже, чем (III) в (IV) и составляет 61.4 кДж/моль, то лимитирующей стадией распада является трансформация (III) в (IV). Рассчитанная энергия активации превращения (III) в (V) ( $E = 80.63$  кДж/моль) близка к энергии активации перехода (III) в (IV) ( $E = 78.04$  кДж/моль).

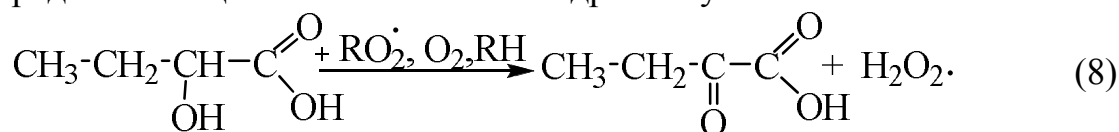
2,3-Эпоксипутановая кислота при ацидолизе субстратом превращается в 2-гидрокси-3-бутаноатоксибутановую кислоту, которая действительно найдена в составе продуктов окисления бутановой кислоты.



2-Гидроперокси-, 2-гидрокси- и 2-оксипутановые кислоты образуются при окислении бутановой кислоты по  $\alpha$ -СН-связям. И если первая из них на стадии роста цепей:

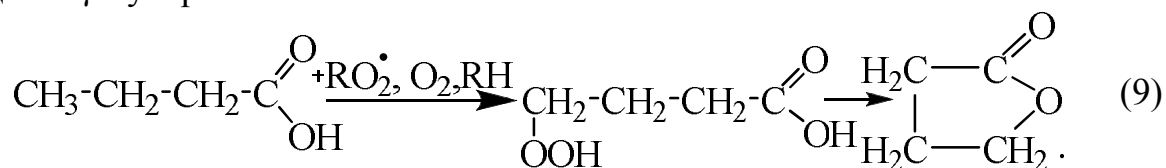


то вторая и третья образуются, вероятнее всего, в реакциях квадратичной рекомбинации с участием (VI). К 2-оксипутановой кислоте может приводить радикально-цепное окисление 2-гидроксибутановой кислоты:

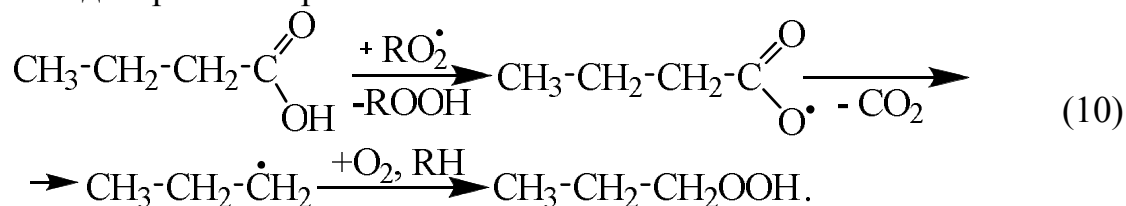


При окислении бутановой кислоты по  $\gamma$ -СН-связям образуется

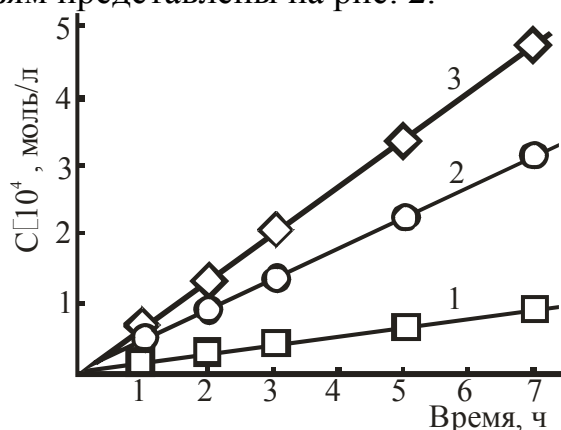
4-гидропероксибутановая кислота. В ходе принятой схемы определения продуктов окисления последняя подвергается восстановлению и циклизации в  $\gamma$ -бутиролактон:



Образование *n*-пропилгидропероксида связано с реакциями сопряжённого декарбосилирования:



Кинетические кривые накопления суммарного содержания продуктов, образующихся при окислении бутановой кислоты по  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -СН-связям представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Кинетические кривые накопления продуктов при инициированном пероксидом кумила окислении бутановой кислоты при 373 К: 1 – по  $\gamma$ -СН-связям; 2 – по  $\alpha$ -СН-связям; 3 – по  $\beta$ -СН-связям.

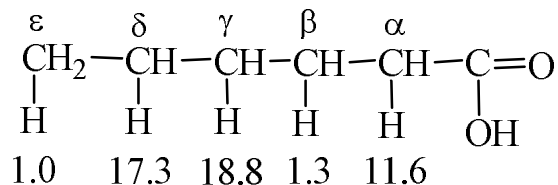
Обработкой этих кривых получены скорости окисления бутановой кислоты по каждому типу СН-связей. С учётом числа таких связей в каждом из положений рассчитаны отношения парциальных скоростей отрыва пероксильным радикалом атомов водорода от молекулы бутановой кислоты, выражающие относительную реакционную способность СН-связей в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях по отношению к СН-связям в  $\gamma$ -положении (табл. 2).

**Таблица 2**

Скорости окисления ( $w_{ок}$ ) и относительная реакционная способность ( $w_{ок,i} \cdot n_{\gamma} / w_{ок,\gamma} \cdot n_i$ ) различных типов СН-связей бутановой кислоты при инициированном пероксидом кумила окислении при 373 К

| Тип СН-связей | Число СН-связей (n) | $w_{ок} \cdot 10^8$ моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | $w_{ок,i} \cdot n_{\gamma} / w_{ок,\gamma} \cdot n_i$ |
|---------------|---------------------|---|---|
| $\alpha$      | 2                   | 1.23  | 5.0   |
| $\beta$       | 2                   | 1.83  | 7.4   |
| $\gamma$      | 3                   | 0.37  | 1.0   |

Из табл. 2 видно, что реакционная способность  $\alpha$ -СН-связей в молекуле бутановой кислоты почти в 1.5 раза ниже, чем  $\beta$ -СН-связей. Предполагается, что электроноакцепторная карбоксильная группа в большей степени снижает реакционную способность СН-связей по отношению к электрофильному пероксильному радикалу в  $\alpha$ -положении, чем в  $\beta$ . Сопоставление полученных результатов с известными\* для случая окисления гексановой кислоты при 413 К показывает, что



реакционная способность  $\beta$ -СН-связей карбоновых кислот существенно выше, чем считалось ранее.

Если допустить, что реакционная способность  $\text{CH}_3$ -групп в молекулах бутановой и гексановой кислот равны между собой, то приведенные выше данные свидетельствуют о дезактивации как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -СН-связей в молекулах карбоновых кислот к атаке пероксильными радикалами.

#### 2.4. Кинетика окисления *n*-карбоновых кислот и их метиловых эфиров

Выявленные особенности окисления карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям должны сказаться и на кинетике окисления этих соединений. Изучение влияния скорости инициирования ( $w_i$ ) на кинетику поглощения кислорода при окислении ряда *n*-карбоновых кислот молекулярным кислородом при 373 К без растворителя или в растворе хлорбензола (инициатор ПК) показало незначительный вклад реакций вырожденного разветвления в инициирование процесса.

Зависимости скорости поглощения кислорода ( $w_{O_2}$ ) от  $w_i$  описывались уравнением (11), известным для случая радикально-цепного окисления органических соединений с квадратичным обрывом цепей.

$$w_{O_2} = k_p(2k_t)^{-0.5}[\text{RH}]w_i^{0.5} + mw_i, \quad (11)$$

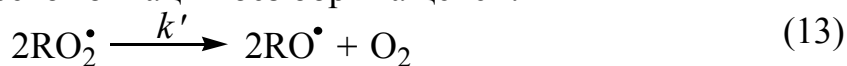
где  $k_t$ ,  $k_p$  – константы скоростей реакций обрыва и продолжения цепей соответственно,  $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $[\text{RH}]$  – концентрация субстрата,  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $w_i$  – скорость инициирования,  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $m$  – коэффициент, учитывающий нецепное поглощение и (или) выделение кислорода на стадиях инициирования и обрыва цепей. В соответствии с уравнением (11) зависимости  $w_{O_2} \cdot w_i^{-0.5}$  от  $w_i^{0.5}$  имели прямолинейный характер. Их обработкой получены значения параметров  $k_p(2k_t)^{-0.5}$  и  $m$  (табл. 3).

\* Pritzkow W. The autoxidation of normal carboxylic acids / W. Pritzkow, V. Voerckel // Oxid.Comm. -1983. -№.4. -P.223-227.

Из табл. 3 видно, что  $m$  в большинстве случаев не равно 0.5, как предполагает теория радикально-цепного окисления с квадратичным обрывом цепей для данного типа инициатора (ПК) и как это имеет место при окислении *n*-декана. Очевидно, что наряду с реакциями рекомбинации пероксильных радикалов с обрывом цепей:



протекают реакции рекомбинации без обрыва цепей:



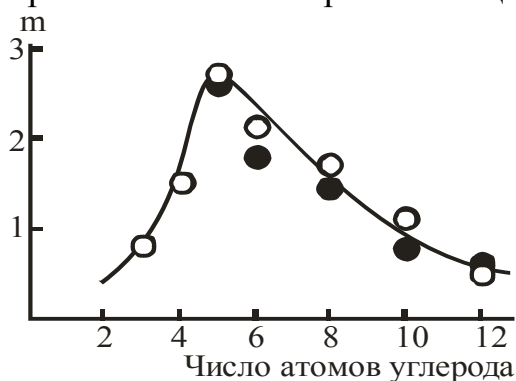
В этом случае  $m = 0.5(1 + k'/k_t)$ , где  $k'$  – константа скорости рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва цепей.

**Таблица 3**

Параметры  $k_p(2k_t)^{-0.5}$ ,  $m$  и отношение констант  $k'/k_t$  определённые из зависимости  $w_{\text{O}_2} \cdot w_i^{-0.5}$  от  $w_i^{0.5}$

| Субстрат  | [RH], М | $k_p(2k_t)^{-0.5} \times 10^5$ ,<br>л <sup>1/2</sup> ·(моль·с) <sup>-1/2</sup> | $m$       | $k'/k_t$ |
|---|---------|--|-----------|----------|
| Пропановая кислота  | 13.4    | 0.8±0.2  | 0.8±0.1   | 0.6      |
| Бутановая кислота   | 10.9    | 1.0±0.4  | 1.5±0.2   | 2.0      |
| Пентановая кислота  | 9.2     | 3.7±0.5  | 2.7±0.2   | 4.4      |
| Гексановая кислота  | 7.9     | 3.8±0.8  | 2.0±0.2   | 3.0      |
| Гексановая кислота*   | 1.2-7.9 | 3.8±0.3  | 2.1±0.1   | 3.2      |
| Октановая кислота   | 6.3     | 15.9±0.7   | 1.7±0.2   | 2.4      |
| Декановая кислота   | 5.1     | 31.9±0.3   | 1.1±0.1   | 1.2      |
| Додекановая кислота   | 2.0     | 44.0±4.7   | 0.5±0.3   | 0        |
| Гексановая кислота +<br>С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> 0.1 М | 7.9     | 6.5±0.3  | 0.5±0.1   | 0        |
| Додекановая кислота +<br>С <sub>6</sub> Н <sub>11</sub> ОН 0.04 М           | 2.0     | 33.0±1.0   | 0.85±0.07 | 0.7      |
| <i>n</i> -Декан   | 5.1     | 24.2±2.0   | 0.5±0.4   | 0        |

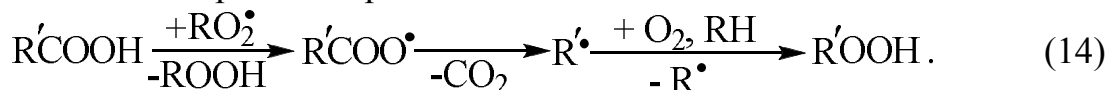
\*- при постоянной скорости иницирования ( $w_i = 8,55 \cdot 10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>)



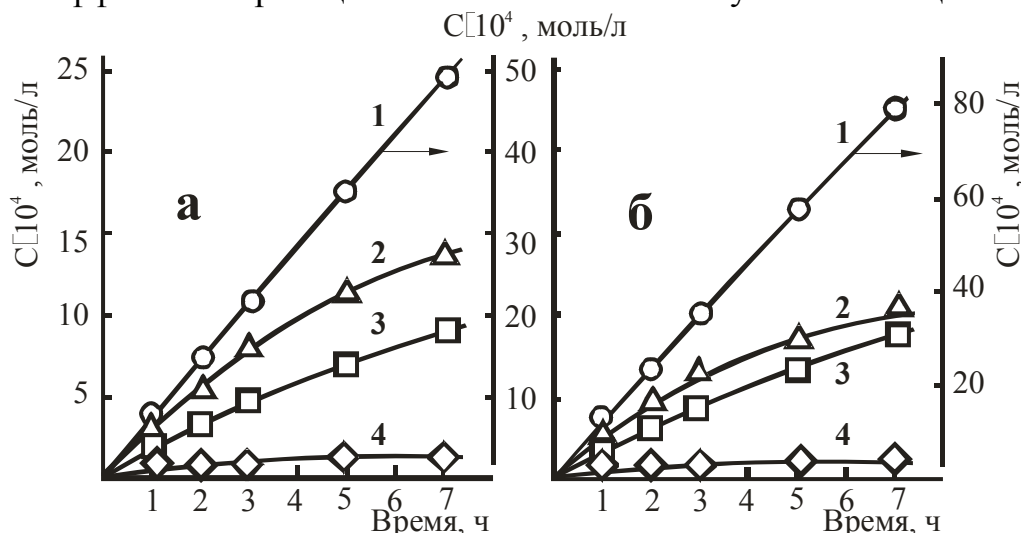
**Рис. 3.** Зависимость параметра  $m$  от числа атомов углерода в молекулах карбоновых кислот и ацильных фрагментах метиловых эфиров в процессе их иницированного пероксидом кумила окисления при 373 К: ○ – карбоновая кислота, ● – метиловый эфир карбоновой кислоты

Зависимость величины  $m$  от числа атомов углерода в карбоновой кислоте носит экстремальный характер (рис. 3). Значение  $m$  увеличивается при переходе от пропановой к пентановой кислоте, а затем снижается, достигая для додекановой кислоты практически той же величины, что и для  $n$ -декана (табл. 3, рис. 3).

Поскольку окисление кислот в большинстве случаев протекало с короткими цепями, то необходимо было выяснить, не являются ли аномально высокие значения параметра  $m$  следствием протекания реакций сопряжённого декарбоксилирования:



С этой целью изучена кинетика газопоглощения, накопления органических пероксидных соединений,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , суммарного содержания пентанола и пентилгидропероксида при инициированном ПК окислении гексановой кислоты при 373 К. Если предположить, что количества выделившегося  $\text{CO}_2$  и поглощённого кислорода по реакции (14) равны, то суммарный эффект этих реакций не влияет на кинетику газопоглощения.



**Рис. 4.** Влияние скорости инициирования на кинетику поглощения кислорода и накопления продуктов при инициированном ПК окислении гексановой кислоты при 373 К: 1 – поглощенный кислород; 2 – сумма пероксидных соединений; 3 – 1-пентанол + пентилгидропероксид; 4 –  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $w_i \times 10^8$ , моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>: **а** – 5.42, **б** – 8.55

Обработкой кинетических кривых (рис. 4) определены начальные скорости газопоглощения ( $w_{\text{O}_2}$ ), накопления суммы гидропероксидов ( $w_{\text{ГП},0}$ ) и пентилгидропероксида ( $w_{\text{СП},0}$ ). По этим данным с использованием уравнений (15) и (16) рассчитаны средние значения параметров  $k_p(2k_t)^{-0.5} = (4,21 \pm 0.7) \times 10^{-5} \text{ л}^{1/2} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1/2}$  и  $m = 2,2 \pm 0.2$ , а из последнего отношение  $k'/k_t = 3,4$ .

$$k_p (2k_t)^{-0.5} = (w_{\text{ГП},0} - w_{\text{СП},0}) / [\text{RH}] w_i^{0.5}, \quad (15)$$

$$m = \frac{w_{\text{O}_2} - (w_{\text{ГП},0} - w_{\text{СП},0})}{w_i}, \quad (16)$$

Наблюдается удовлетворительная сходимость параметра  $k_p(2k_t)^{-0.5}$  и отношения  $k'/k_t$  полученных двумя методами. Реакции (14) не влияют на величину параметра  $m$ , о чем свидетельствуют и результаты окисления метиловых эфиров *n*-карбоновых кислот C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> и C<sub>12</sub> (табл. 4, рис. 3)

**Таблица 4**

Влияние скорости инициирования на кинетические параметры окисления метиловых эфиров *n*-карбоновых кислот (373 К, инициатор ПК)

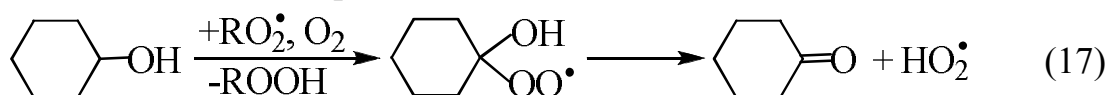
| Субстрат        | [RH], М | $k_p(2k_t)^{-0.5} \times 10^5$ ,<br>л <sup>1/2</sup> ·(моль·с) <sup>-1/2</sup> | $m$     | $k'/k_t$ |
|-----------------|---------|--|---------|----------|
| Метилпентаноат  | 7.69    | 28.6±2.3   | 2.7±0.5 | 4.4      |
| Метилгексаноат  | 6.79    | 44.2±1.5   | 2.1±0.3 | 3.2      |
| Метилоктаноат   | 5.61    | 62.4±2.2   | 1.6±0.3 | 2.2      |
| Метилдеcanoат   | 4.69    | 80.4±3.9   | 0.9±0.2 | 0.8      |
| Метилдодеcanoат | 4.06    | 96.6±4.1   | 0.5±0.1 | 0        |

Из табл. 4 и рис. 3 видно, что величины  $m$  для карбоновых кислот и их метиловых эфиров близки.

Экстремальный характер изменения отношения  $k'/k_t$  в зависимости от длины цепи карбоновой кислоты (рис. 4) объяснён изменением в реакционной среде соотношения различных типов пероксильных радикалов.

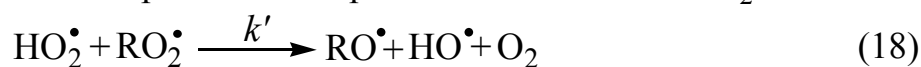
Характерной особенностью процесса окисления *n*-карбоновых кислот является присутствие в реакционной среде  $\alpha$ -карбокиспероксильных радикалов и радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$ . Известно, что  $\alpha$ -карбонилсодержащие пероксильные радикалы способны вступать в реакцию типа (13) и её роль возрастает с ростом температуры. Но в этом случае наибольшее значение  $k'/k_t$  должно наблюдаться для пропановой и бутановой кислот и затем снижаться с увеличением длины углеродной цепи, вследствие снижения доли  $\alpha$ -пероксильных радикалов в суммарном их количестве. Естественно было предположить, что способностью вступать в реакцию (13) обладают не только  $\alpha$ -пероксильные, но и радикалы  $\text{HO}_2^\bullet$ . В пользу участия  $\text{HO}_2^\bullet$  в реакциях рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва цепей свидетельствуют данные по подавлению этих реакций при окислении гексановой кислоты в присутствии нитробензола – селективного ингибитора, вычитаемого радикал  $\text{HO}_2^\bullet$  (табл. 3). Кроме того, роль реакций (18) значительно возрастает при дополнительном генерировании радикала  $\text{HO}_2^\bullet$ . В случае соокисления додекановой кислоты с циклогексанолом, радикально-

цепное окисление, которого является дополнительным источником  $\text{HO}_2^\bullet$ :



отношение  $k'/k_t$  достигает значения 0.7, в то время как при окислении додекановой кислоты в отсутствие спирта рекомбинация пероксильных радикалов без обрыва цепей не наблюдалась (табл. 3).

Известно, что при наличии в реакционной среде двух типов пероксильных радикалов, отличающихся по реакционной способности, основное значение имеет перекрёстная рекомбинация более и менее реакционноспособных радикалов. Представляется, что вероятным путём рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва цепей становится взаимодействие вторичных пероксильных радикалов карбоновой кислоты с  $\text{HO}_2^\bullet$ .



При этом максимальное значение отношения  $k'/k_t$  соответствует оптимальному для реакций типа (13) и (18) соотношению пероксильных радикалов. Снижение этого отношения будет как в случае увеличения доли радикала  $\text{HO}_2^\bullet$  (бутановая кислота), так и при снижении его доли (декановая и додекановая кислоты) (табл. 3). Существенно, что реакции типа (18) должны протекать не только при окислении *n*-карбоновых кислот, но и уже на ранних стадиях окисления предельных углеводородов. Источником радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$  в этом случае должны быть реакции типа (17).

### Выводы

1. При окислении карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям, образующиеся пероксильные радикалы преимущественно подвергаются деструкции по двум параллельным реакциям с образованием  $\alpha, \beta$ -ненасыщенного карбонилсодержащего соединения и радикала  $\text{HO}_2^\bullet$  или  $\alpha, \beta$ -эпоксисоединения и радикала  $\text{HO}^\bullet$ .

2. Путём изучения состава и кинетики накопления продуктов при окислении бутановой кислоты и других карбонилсодержащих продуктов специально подобранного строения, а также квантово-химических расчетов показано, что деструктивному распаду  $\beta$ -карбоксо-,  $\beta$ -карбоксо- и  $\beta$ -карбалкоксипероксильных радикалов предшествует их внутримолекулярная изомеризация по 5-членному реакционному циклу с образованием углеродцентрированного радикала типа  $(\text{RCH}(\text{OOH})\dot{\text{C}}\text{HC}(\text{O})\text{X})$ , где  $\text{X}=\text{R}, \text{OH}, \text{OR}$ .

3. На примере бутановой кислоты уточнена относительная реакционная способность  $\alpha$ - и  $\beta$ -СН-связей *n*-карбоновых кислот по отношению к пероксильным радикалам. Карбоксильная группа дезактивирует  $\alpha$ - и в



меньшей степени  $\beta$ -СН-связи в молекуле бутановой кислоты.

4. Впервые установлено, что при окислении  $n$ -карбоновых кислот и их метиловых эфиров протекают реакции рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва цепей. Отношение констант скорости рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва и с обрывом цепи зависит от длины углеродной цепи ацильного фрагмента окисляемого соединения и связано с взаимодействием вторичных пероксильных радикалов карбоновой кислоты с радикалом  $\text{HO}_2^\bullet$ .

5. Разработаны аналитические методики отдельного определения пероксида водорода, органических гидропероксидов и перокси кислот в продуктах окисления карбоновых кислот, а также  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот и первичных спиртов.

#### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Непомнящих, Ю.В. Механизм образования пероксида водорода при окислении карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям / Ю.В. Непомнящих, И.М. Носачева, А.Л. Перкель // Молодые учёные Кузбасу: Тез.докл. II Областная науч. конф., 22-25 нояб. 2002. - Кемерово, 2003. - С. 186-187.
2. Непомнящих, Ю.В. Определение кротоновой кислоты и ее эфиров в процессах окисления масляной кислоты и ее эфиров / Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель, Г.Г. Боркина, А.В. Караваева // Вестник КузГТУ.- 2003. № 2. - С.65 -67.
3. Перкель, А.Л. Пероксидные предшественники деструкции углеродной цепи в процессах жидкофазного окисления насыщенных соединений на стадиях, следующих за образованием спирта и кетона. / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Е.И. Бунеева, Ю.В. Непомнящих, И.М. Носачёва // Вестник КузГТУ. - 2003. - № 5. - С. 92-103.
4. Непомнящих, Ю.В. Образование пероксида водорода при окислении карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям / Ю.В. Непомнящих, И.М. Носачева, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ.- 2004.- Т.45.- № 5. - С.814-821.
5. Непомнящих, Ю.В. Фотометрическое и газохроматографическое определение пероксида водорода и пероксибутановой кислоты в окисленной бутановой кислоте / Ю.В. Непомнящих Г.Г. Боркина, А.В. Караваева, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2005. - Т.60 - № 11.- С.1152-1156.
6. Непомнящих, Ю.В. Особенности приводящие к отклонениям от  $\alpha$ -механизма при окислении карбонилсодержащих соединений / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А.Л. Перкель // Химия – XXI век: новые технологии новые продукты: Тр. VIII Междунар. науч.-практ. конф., 10-12 мая 2005. - Кемерово, 2005. - С. 228-230.
7. Непомнящих, Ю.В. Особенности реализации канала превращения кар-

- боновых кислот по  $\beta$ -СН-связям в процессе окислительной деструкции парафиновых углеводородов / Ю.В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, А.В. Караваева, А.Л. Перкель // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых: Тр. Междунар. конф., 12-15 сент. 2006. - Санкт-Петербург, 2006. - С. 284.
8. Непомнящих, Ю.В. Жидкофазное окисление бутановой кислоты / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А. Л. Перкель // Химия – XXI век: новые технологии новые продукты: Тр. IX Междунар. науч.-практ конф., 16-19 мая 2006. - Кемерово, 2006. - С. 144-146.
  9. Непомнящих, Ю.В. Особенности деструкции бутановой кислоты в условиях жидкофазного окисления по  $\beta$ -СН-связям и их относительная реакционная способность / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А. Л. Перкель // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (Сибресурс 2006): Тез. докл. XI Междунар. науч.-практ. конф., 23-24 нояб. 2006. - Кемерово, 2006. - С.257-258.
  10. Perkel, A.L. Determination of hydrogen peroxide and peroxybutanoic acid in oxidized butanoic acid / A.L. Perkel, **J.V. Nepomnyaschych**, G.G. Borkina, A.V. Karavaeva // ICAS 2006: International Congress on Analytical Sciences, 25-30 June 2006 Moscow, Russia. V.2. - P.401.
  11. Непомнящих, Ю.В. Влияние длины углеродной цепи на кинетику окисления n-карбоновых кислот / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А. Л. Перкель, О.В. Абдулова // Химия – XXI век: новые технологии новые продукты: Тр. X Междунар. науч.-практ. конф., 15-18 мая 2007. - Кемерово, 2007. - С. 124-126.
  12. Непомнящих, Ю.В. Полифункциональные продукты жидкофазного окисления карбоновых кислот / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А. Л. Перкель // Полифункциональные химические материалы и технологии: Тез. докл. Общеросс. с междунар. участием науч. конф., 23-25 мая 2007. - Томск, 2007. - С. 198-201.
  13. Перкель, А. Л. Особенности превращения карбонилсодержащих пероксильных радикалов в процессе жидкофазного окисления парафиновых углеводородов / А. Л. Перкель, С.Г. Воронина, С.В. Пучков, **Ю.В. Непомнящих**, О.А. Ревков // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл: Москва, 2007. - Т.3. - С. 420.
  14. Перкель, А. Л. Особенности определения кислородсодержащих продуктов окисления органических веществ / А. Л. Перкель, С.Г. Воронина, **Ю.В. Непомнящих**, Т.С. Котельникова, С.В. Пучков // Аналитика и аналитики: Реф. докл.: II Междунар. форума, 22-26 сент. 2008. - Т.1. - Воронеж, 2008. - С. 35.
  15. Перкель, А. Л. Реакции, снижающие селективность процессов жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом / А. Л. Перкель, Г. Г. Боркина, С. Г. Воронина, Т. С. Котельникова, **Ю. В. Непомнящих**, С. В. Пучков, О. А. Ревков // Ползуновский вест-

- ник, 2008. - № 3 - С. 113-117.
16. Непомнящих, Ю.В. Относительная реакционная способность СН-связей н-бутановой кислоты при инициированном пероксидом кумила жидкофазном окислении / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А.Л. Перкель // Человек счастливой судьбы / Под. ред. В.И. Нестерова. - Кемерово: ГУ КузГТУ, 2008. - С.68-77.
  17. Перкель, А.Л. Исследования в области реакций, снижающих селективность процессов жидкофазного окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, **Ю.В. Непомнящих**, С.В. Пучков, Т.С. Котельникова, Г.Г. Боркина // Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация. Пероксиды - 2009: Тез. докл.: Всеросс. науч. конф. и XII Всеросс. науч. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов, 6-10 июля 2009. -Уфа, 2009. -С.22-23.
  18. Непомнящих, Ю.В. Особенности определения пероксидных и непероксидных продуктов окисления н-карбоновых кислот / Ю.В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, А.Л. Перкель // Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация. Пероксиды - 2009: Тез. докл.: Всеросс. науч. конф. и XII Всеросс. науч. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов, 6-10 июля 2009. -Уфа, 2009. -С.112-113.
  19. Непомнящих, Ю.В. Механизм образования продуктов и реакционная способность СН-связей бутановой кислоты при инициированном пероксидом кумила окислении / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А.Л. Перкель // Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация. Пероксиды - 2009: Тез. докл.: Всеросс. науч. конф. и XII Всеросс. науч. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов, 6-10 июля 2009. -Уфа, 2009. -С.113-115.
  20. Непомнящих, Ю.В. Особенности кинетики и механизма инициированного пероксидом кумила окисления н-карбоновых кислот и их метиловых эфиров / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, О.В. Абдулова, А.Л. Перкель // Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация. Пероксиды - 2009: Тез. докл.: Всеросс. науч. конф. и XII Всеросс. науч. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов, 6-10 июля 2009. -Уфа, 2009. -С.115-117.

Подписано в печать 07.09.2009. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. П.л. 1,1.

Отпечатано на ризографе. Тираж 130 экз.

Заказ ГУ КузГТУ, 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28.

Типография ГУ КузГТУ. 650000, Кемерово, ул. Д. Бедного, 4а.