

Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений

А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, **Б.Г. Фрейдин**

Кузбасский государственный технический университет
650026, Кемерово, Весенняя, 28, факс (384-2) 23-0808

Рассмотрены маршруты реакций, приводящих к деструкции углеродной цепи в процессах жидкофазного окисления насыщенных углеводородов и их кислородсодержащих производных. Обсуждены относительная значимость маршрутов и влияние на нее строения субстрата и условий окисления.
Библиография — 151 ссылка.

Оглавление

I. Введение	793
II. Разрыв С—С-связей на стадиях образования и распада гидропероксидов углеводородов	793
III. Деструкция углеродной цепи при окислении вторичных спиртов и взаимодействии кетонов с пероксидными соединениями	794
IV. Превращения α -кетогидропероксидов в процессе радикально-цепного окисления кетонов	796
V. Окислительная деструкция α -кетоспиртов	799
VI. Окисление α -дикетонов пероксидными соединениями	801
VII. Образование сложэфирных соединений в процессах автоокисления	803
VIII. Некоторые аспекты реакций декарбонилирования и декарбоксилирования в процессах окисления углеводородов и их кислородсодержащих производных	805
IX. Заключение	807

I. Введение

Процессы глубокого окисления насыщенных углеводородов молекулярным кислородом в жидкой фазе приводят к разнообразным кислородсодержащим соединениям. Образование при этом соединений с меньшей молекулярной массой, чем у исходного углеводорода, связано с деструкцией углеродной цепи, которая в той или иной степени имеет место практически на всех стадиях этих сложных радикально-цепных процессов.

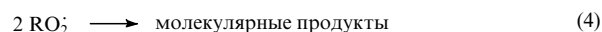
В соответствии со сложившимися в 50–60-е годы представлениями, достаточно полно обобщенными в монографиях^{1,2} и обзорах^{3,4}, считалось, что разрыв углеродной цепи происходит в основном на стадиях, следующих за образованием кетонов, например, на стадии распада α -кетогидропероксидов. Позднее, однако, появились экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что при окислении алициклических,⁵ алифатических⁶ и, в мень-

шей степени, ароматических^{7–9} кетонов распад α -гидропероксикетонов приводит преимущественно к α -кетоспиртам и α -дикетонам, в ходе превращений которых и реализуются основные каналы деструкции углеродной цепи, в том числе связанные с образованием ангидридов карбоновых кислот.^{10–20}

В настоящем обзоре обсуждены возможности осуществления реакций, приводящих к разрыву С—С-связей в процессах жидкофазного окисления. Сделана попытка проследить влияние на вероятность протекания таких реакций строения субстрата, температуры и среды. Рассмотрены также основные пути образования сложных эфиров в реакциях автоокисления.

II. Разрыв С—С-связей на стадиях образования и распада гидропероксидов углеводородов

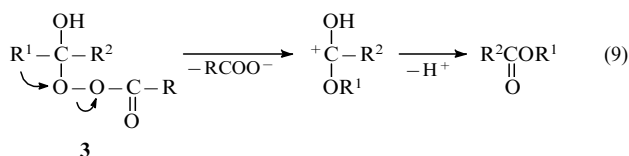
Реакции окисления углеводородов и их кислородсодержащих производных в отсутствие иницирующих добавок включают, как известно,^{1,2,21,22} стадии зарождения (1), продолжения (2,3) и обрыва (4) цепей,



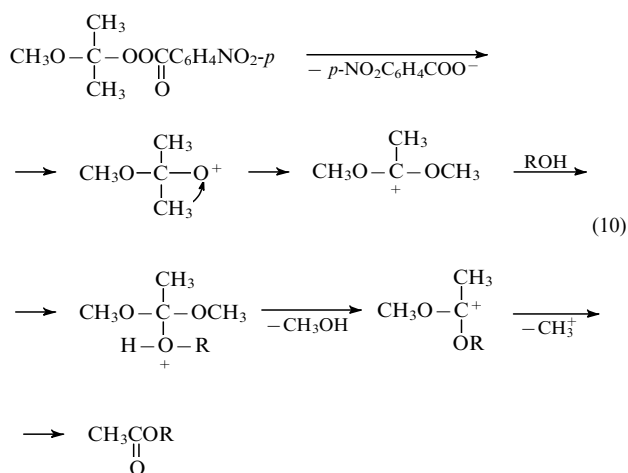
А.Л.Перкель. Доктор химических наук, доцент кафедры технологии основного органического синтеза Кузбасского гос. техн. ун-та.

С.Г.Воронина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры.

Б.Г.Фрейдин. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. Область научных интересов авторов: реакции окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных молекулярным кислородом в жидкой фазе и связанные с ними проблемы.



Ионный характер реакции (9) был достаточно убедительно доказан путем изучения в качестве модельных реакций распада 2-метокси- и 2-этокси-2-пропил(*n*-нитро)пербензоатов в метаноле или этаноле.³⁸ При распаде 2-метокси-2-пропил(*n*-нитро)пербензоата в метаноле образуется (с выходом ~100%) метилацетат, в то время как при проведении реакции в этаноле получается до 93% этилацетата. Аналогично из 2-этокси-2-пропил(*n*-нитро)пербензоата в метаноле образуется преимущественно метилацетат. Предполагается,³⁸ что получающийся на стадии перегруппировки 2-алкокси-2-пропил(*n*-нитро)пербензоатов карбокатион взаимодействует с растворителем, превращаясь в ортоэфир, а затем в сложный эфир.

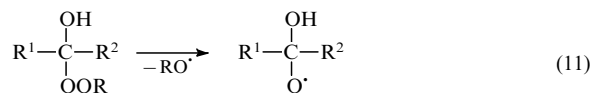


Авторы работы³⁹ пришли к выводу, что наряду с ионным может происходить и гомолитический распад интермедиата Криге однако, такое предположение требует, по-видимому, дополнительной экспериментальной проверки.

Миграционная способность радикалов в реакции Байера–Виллигера зависит от их строения^{40–43} и уменьшается в ряду *tert*-бутил > циклогексил > изопропил > бензил > циклопентил > неопентил > этил > метил (см.⁴⁰).

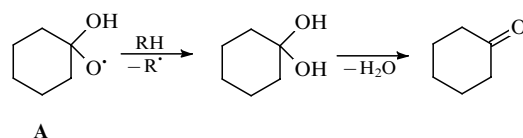
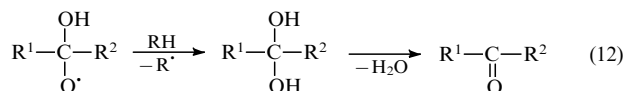
В отличие от α -гидроксиперэфиров, α -гидроксипероксиды в условиях жидкофазного окисления в неполярных средах не способны, по всей вероятности, подвергаться гетеролитическому распаду, поскольку его продуктами также, как и в реакции (9), должны быть сложные эфиры или лактоны, а они в этом случае в заметном количестве не образуются.^{44,45} Это обстоятельство, очевидно, связано с тем, что HO- и RO-группы являются более плохими уходящими группами по сравнению с RCOO.⁴⁶ Поэтому гетеролиз O–O-связи в α -гидроксигидропероксиде или α -гидроксипероксиде возможен только после модификации уходящих групп, например, протонированием. Алифатические карбоновые кислоты, вероятно, не способны участвовать в такой модификации. Известно, однако, что сложные эфиры или лактоны образуются при окислении кетонов пероксидом водорода в присутствии минеральных кислот,³² а также при окислении смесью гидропероксид + кислота Льюиса.⁴⁷

Основной маршрут образования продуктов деструкции α -гидроксигидропероксидов и α -гидроксипероксидов связан с гомолитическим распадом, приводящим первоначально к α -гидроксиксильным радикалам.

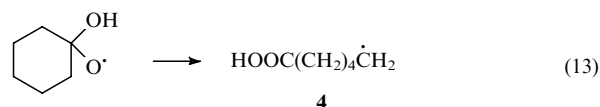


Известно, что константа скорости реакции (11) примерно на порядок выше, чем константа скорости гомолитического распада пероксида водорода или гидропероксидов.^{2, 48–52}

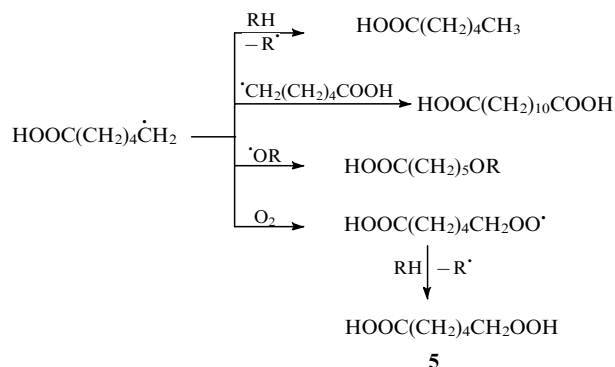
Дальнейшие превращения α -гидроксиксильных радикалов зависят от условий протекания реакций.^{29, 53} На примере 1-гидроксиксиклогексиксиксидрадикала (A) показано,²⁹ что в реакционноспособном растворителе при температурах ниже 80°C он преимущественно превращается в кетон по реакции



С повышением температуры²⁹ в инертном растворителе (например, в бензоле)⁵³ более вероятна изомеризация радикала A в ω -карбоксийалкильный радикал 4, происходящая с разрывом C–C-связи.



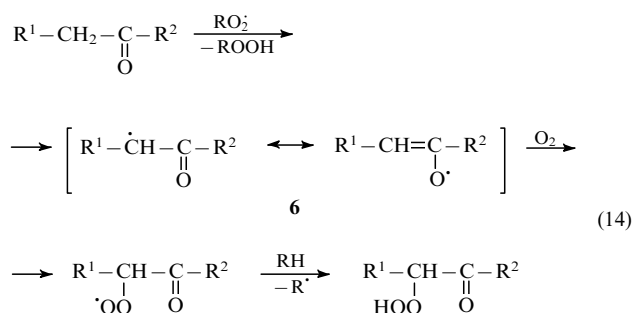
Радикал 4 может присоединять кислород, превращаясь затем в ω -карбоксихидропероксид 5; дегидрировать субстрат с образованием капроновой кислоты;^{54, 55} подвергаться димеризации в декандикарбоновую кислоту^{54–56} (что, впрочем, в условиях окисления маловероятно); рекомбинировать в клетке растворителя с оксильным радикалом,^{52, 57} образуя одновременно с радикалом 4 по реакции типа (11).



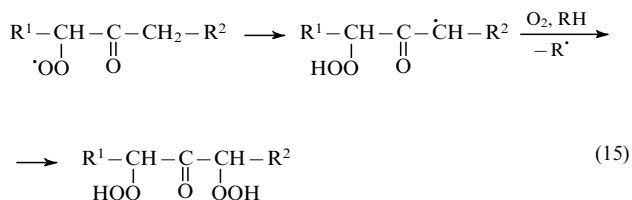
Роль реакций типа (11) должна возрастать при стимулировании радикального распада α -гидроксипероксидов, например, в присутствии солей металлов переменной валентности. Существенно, что такой маршрут окислительной деструкции будет приводить к карбоновым кислотам, минуя стадию образования кетонов.⁵³

IV. Превращения α -кетогидропероксидов в процессе радикально-цепного окисления кетонов

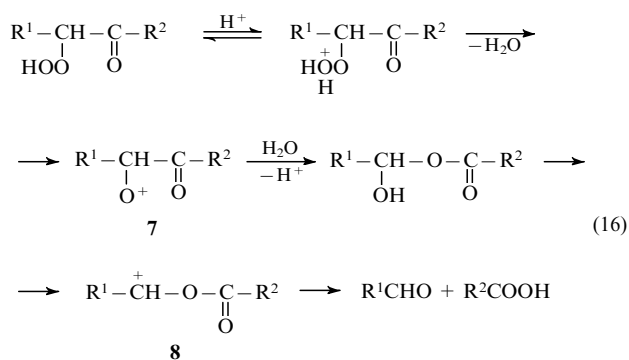
Помимо нецепного взаимодействия с пероксидными соединениями кетоны способны подвергаться окислению по свободно-радикальному механизму преимущественно по α -СН-связям.^{1,2} Реакционная способность α -СН-связей кетонов в 12–16 раз выше, чем в углеводородах,^{1,29, 58–60} что обусловлено резонансной стабилизацией промежуточного радикала **6** (энергия стабилизации ~ 17 кДж/моль).⁶¹



При окислении длинноцепочечных алифатических кетонов^{62–65} наблюдаются существенные отклонения состава продуктов от предполагаемого на основании α -механизма, что является следствием участия в процессе окисления удаленных от атома углерода карбонильной группы СН-связей, и на основании изомеризации α -кетопероксирадикалов (реакция типа (6)),^{1,24} которая может происходить и через промежуточное образование шестичленного реакционного цикла, включающего карбонильную группу.^{24, 66–67}



Считалось, что образующиеся по реакции (14) α -кетогидропероксиды распадаются преимущественно с деструкцией углеродной цепи, приводящей в соответствии с известным кислотно-каталитическим механизмом Лангенбека–Притцкова к соединениям с карбонильными и карбоксильными функциональными группами.^{2, 68–76}



Сравнительно недавно были получены результаты, ставящие под сомнение универсальность схемы Лангенбека–Притцкова, как основного направления деструкции углеродной цепи в процессах жидкофазного окисления. В работах^{5,77} данные Притцкова^{69,70} о преимущественном образовании 6-оксогексан-1-овой кислоты при распаде

2-гидропероксициклогексанона не подтвердились; выход кислоты в этой реакции не превышал 15%. Выход 6-оксогексан-1-овой кислоты не увеличился и при проведении реакции в присутствии солей кобальта^{5,77} и уксусной кислоты.⁷⁷ Эти обстоятельства связаны с тем, что 2-гидропероксициклогексанон превращается в основном в 2-гидроксициклогексанон.⁵

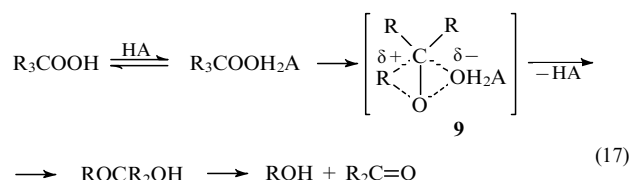
Выход кетоспирта при термическом распаде (при 120°C) гидропероксициклогексанона, полученного окислением циклогексанона, зависит от конверсии кетона и составляет в среднем 60%.⁵ Среди продуктов катализированного нафтенатом кобальта разложения 2-гидропероксициклогексанона при 80°C наряду с 2-гидроксициклогексаноном (74%) обнаружено и другое соединение, также образующееся из гидропероксида без деструкции углеродной цепи, — циклогексан-1,2-дион (12%).⁵ О том, что 2-гидропероксициклогексанон превращается в 2-гидроксициклогексанон не только при разложении гидропероксида в инертной атмосфере, но и в условиях окисления, свидетельствуют данные об образовании на начальных стадиях некатализированного и катализированного солями хрома и кобальта окисления циклогексанона в качестве основного продукта кетоспирта.^{11,78}

Распад без деструкции С–С-связей характерен не только для 2-гидропероксициклогексанона.^{6–9} Так, основными продуктами термического превращения 3-гидропероксибутанона в среде окисленного бутанона оказались диацетил и ацетон.⁶ Выход продуктов (бензоина и бензила), образующихся без разрыва углеродной цепи при термическом распаде 2-гидроперокси-1,2-дифенилэтанона в среде окисленного 1,2-дифенилэтанона, хотя и ниже, чем при распаде 2-гидропероксициклогексанона или 3-гидропероксибутанона, однако, и в этом случае он достигает 38–40% на превращенный гидропероксид.^{7–9}

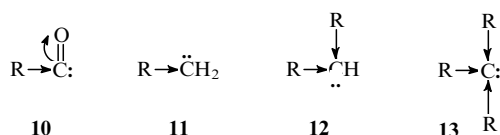
Из приведенных выше данных следует, что при распаде α -кетогидропероксидов алифатического и алициклического рядов выход продуктов, образование которых связано с разрывом С–С-связей, существенно ниже, чем это предполагалось ранее. В то же время при распаде гидропероксидов ароматических кетонов деструкция углеродной цепи может иметь преобладающее значение.^{45, 67, 79–82}

Ясности относительно механизма деструкции углеродной цепи в процессе распада α -кетогидропероксидов, по-видимому, нет. Помимо упоминавшегося выше кислотно-каталитического механизма (уравнение (16)), постулированного Лангенбеком и Притцковым, имеются сведения о гомолитических^{3, 29, 67, 79–82} и диоксетановом^{83–85} механизмах.

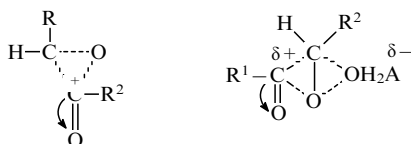
Основными доводами в пользу кислотно-каталитического механизма служили наблюдавшиеся при окислении ряда кетонов близость выходов соединений с карбонильными и карбоксильными группами и ускорение распада α -кетогидропероксидов в присутствии кислот. Однако до сих пор экспериментально не подтверждено образование оксониевого катиона **7**. В работах Яблокова^{86,87} на примере кумилгидропероксида достаточно убедительно показано, что гидропероксиды углеводов распадаются не по кислотно-каталитическому механизму (уравнение (16)), так как даже в сильноокислой среде (НА) перегруппировка кумилгидропероксида происходит не через оксониевый катион (типа **7**), а, вероятнее всего, через циклическое активированное состояние **9**.^{86,87}



Механизм (16) предполагает преимущественную миграцию ацильного карбаниона. Такое предположение спорно по следующим причинам. В механизмах (16) и (17) к электронодефицитному атому кислорода должна мигрировать наиболее нуклеофильная группа, которая лучше стабилизирует переходное состояние и образующийся после миграции карбкатион **8** (см.⁸⁹). Однако ацильный карбанион **10** является более слабым нуклеофилом, чем первичный **11**, вторичный **12** и особенно третичный **13** углеводородные карбанионы, поэтому вероятность его миграции, с точки зрения нуклеофильности, должна быть минимальной.



Вторая причина заключается в том, что переходные состояния, образующиеся при миграции ацила, менее устойчивы, чем образующиеся при миграции углеводородного карбаниона, поскольку sp^2 -гибридизованный атом углерода ацильной группы, валентные связи которого расположены под углом 120° , приводит к большому напряжению в реакционном цикле, чем sp^3 -гибридизованный атом углерода в алкильной группе.



Кроме того, переходное состояние при перегруппировке α -кетогидропероксидов будет менее устойчиво, чем получающееся в ходе превращения алкильных гидропероксидов, вследствие того, что атом кислорода увеличивает частичный положительный заряд на ацильном углероде.

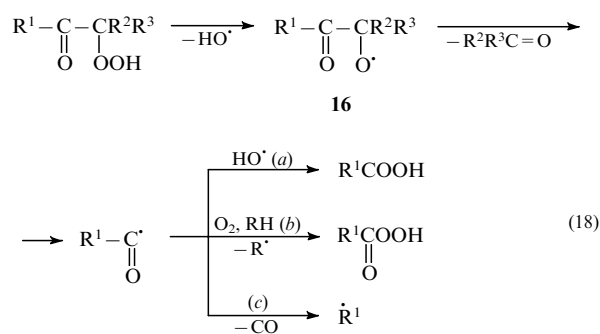
Существуют три возможных направления 1,2-перегруппировки окисльного катиона **7**, которые приводят к карбкатионам **8**, **14** и **15** (схема 1).

Рассмотрение резонансных структур **8a,b**; **14a-c**; **15a-c** показывает, что в порядке убывания устойчивости их можно расположить в следующие ряды: **8a** > **14a** ~ **15a**, **14b** ~ **15b** > **8b** и **14c** > **15c**. На первый взгляд может показаться, что структура **8a** должна быть более устойчивой, чем **14a** и **15a**, однако катион **8**, по-видимому, менее устойчив, чем **14** и **15**, по-

скольку для него возможны лишь две граничные структуры, причем отсутствует структура, которая позволяет стабилизировать его по типу аллильного карбкатиона, как это имеет место в случае катионов **14** и **15**.

Таким образом, имеющиеся теоретические представления (механизмы (16) и (17)) о направлении реакций окислительной деструкции углеводородов плохо согласуются с преимущественным превращением α -кетогидропероксида в карбоновую кислоту и карбонильное соединение. Следовательно, они не объясняют схему Лангенбека – Притцкова.

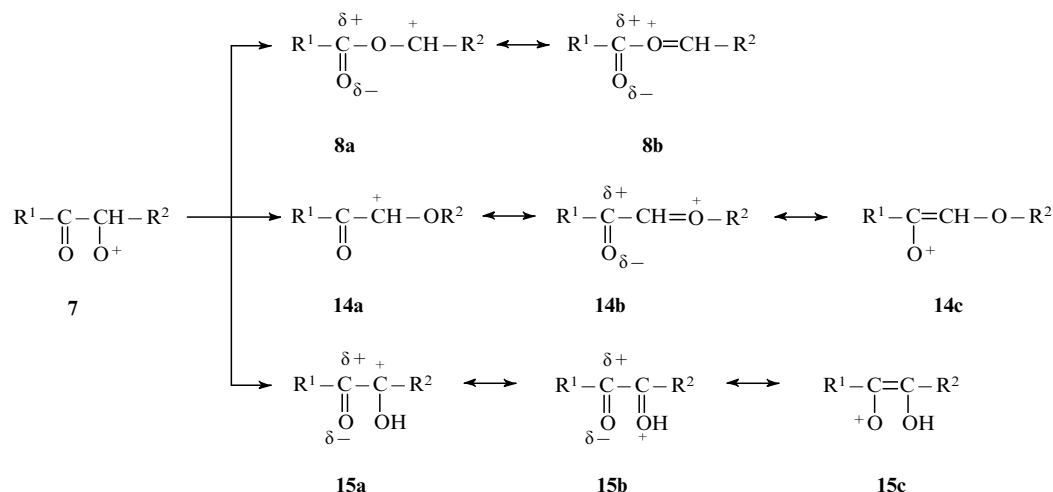
Гомолитический механизм деструктивного превращения α -кетогидропероксидов получил обоснование в работах^{29, 45, 67, 79–82}. Так, состав продуктов окисления метилизопропилкетона, по мнению авторов работы⁸², свидетельствует о распаде первичного продукта реакции (3-гидроперокси-3-метилбутан-2-она) по схеме

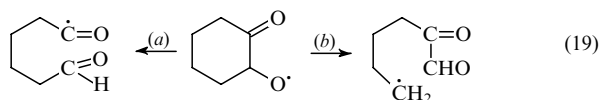


Превращения третичных α -кетогидропероксидов, изученные в работах^{79–81}, происходят по аналогичной схеме. При этом в небольшом количестве образуются α -дикетоны, вероятно, путем отщепления углеводородных радикалов от радикала **16**. Показано, что фотолиз α -кетогидропероксидов в присутствии кислорода приводит к перкислоте (путь b)⁸¹. Скорость распада α -ацилоксирадикалов с деструкцией C–C связи примерно на два порядка выше, чем скорость отщепления этим радикалом атома водорода от растворителя с образованием α -кетоспирта. Это обстоятельство, по-видимому, связано с повышенной устойчивостью получающихся при фрагментации бензоильных радикалов, стабилизируемых за счет +E-эффекта ароматического ядра.

На основании изучения состава продуктов окисления циклогексанона авторы работы²⁹ пришли к выводу, что возможны два направления превращения 2-оксоциклогексил-оксирадикала с деструкцией углеродной цепи.

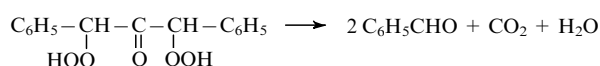
Схема 1



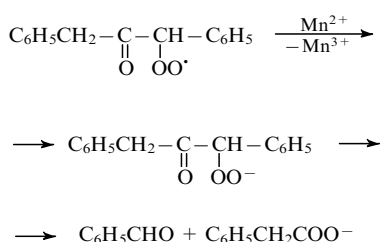


Направление (a) объясняет образование в процессе окисления 6-оксогексан-1-овой кислоты, моноперадипиновой и адипиновой кислот,²⁹ а направление (b) — образование глутаровой кислоты, δ-валеролактона и валериановой кислоты.^{29, 90}

Гомолитический распад вторичного α-кетогидропероксида (β'-механизм) наблюдали при окислении дибензилкетона.^{45, 67, 91} Об этом свидетельствует отклонение состава продуктов от ожидаемого на основании схемы Лангенбека – Притцкова (α-механизм). Образующийся по реакции (18) фенилацетиловый радикал практически полностью декарбонилируется в бензильный радикал (путь c); пути a и b не реализуются. Поэтому, исходя из соотношения начальных скоростей накопления фенилуксусной кислоты и бензилгидропероксида с бензиловым спиртом (продуктов превращения бензильного радикала), можно оценить долю гомолитического механизма в брутто-процессе распада α-кетогидропероксида. При некатализируемом окислении дибензилкетона при 100°C доля гомолитического распада, по данным работы⁴⁵, составляет не менее 50%. Состав продуктов распада α-дигидропероксида дибензилкетона, образующегося при окислении дибензилкетона (реакция типа (15), β''-механизм),^{20, 67} также отклоняется от ожидаемого на основании α-механизма.



Изменить соотношение различных путей окислительной деструкции кетонов можно, вводя каталитические количества солей металлов переменной валентности.^{20, 67} Согласно данным^{20, 67} отношения α-, β', β''-механизмов (в %) при окислительной деструкции дибензилкетона при 100°C в хлорбензоле составляют 9:49:42 (катализатор — нафтенат ко-бальта(II)), 26:27:47 (нафтенат хрома(III)), 40:50:10 (нафтенат марганца(II)). Поскольку вклад α-механизма при некатализируемом окислении в тех же условиях составляет всего 18%, то приведенные данные показывают, что при окислении дибензилкетона нафтенаты хрома и марганца повышают селективность реакции по образованию фенилуксусной кислоты по сравнению с некатализируемым процессом^{20, 67}. В случае нафтената хрома увеличение доли α-механизма в брутто-процессе связано с уменьшением доли гомолитического распада α-кетогидропероксида, а в случае нафтената марганца — с подавлением реакции (15).^{20, 67}



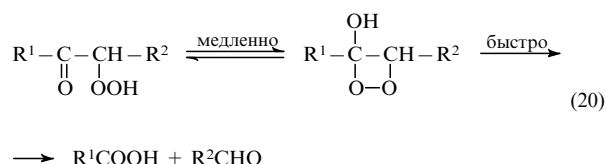
Выход продуктов деструкции α-кетогидропероксидов в соответствии со схемой Лангенбека – Притцкова может быть хорошо объяснен и с привлечением диоксетанового механизма. Образование 1-гидрокси-1,2-диоксетанов (пероксидов Колера⁴⁸) постулировалось уже в ранних работах по окислению енольной формы кетонов. Однако после получения доказательств в пользу существования α-гидропероксидов

кетонов преимущественно в нециклической кето-форме эти представления на длительное время были оставлены.

Интерес к диоксетановому механизму вновь проявился в 70–80-е годы, когда при катализируемом основаниями окислении кетонов и распаде α-кетогидропероксидов в щелочной среде была обнаружена хемилюминесценция,^{83–85} характерная для 1,2-диоксетанов (этот класс органических соединений оказался к тому времени хорошо изученным).⁹² Для объяснения механизма окисления в нейтральной среде эти представления широкого распространения не получили.

Диоксетановый механизм превращения α-кетогидропероксидов не противоречит имеющимся экспериментальным данным по распаду этих гидропероксидов, причем некоторые из них он объясняет лучше, чем кислотно-каталитический и гомолитический механизмы.

Образование 1-гидрокси-1,2-диоксетанов из α-кетогидропероксидов энергетически невыгодно из-за возникающих в цикле напряжений.⁹² Поэтому равновесие обратной первой стадии реакции должно быть сдвинуто в сторону кето-формы, дополнительно стабилизированной к тому же внутримолекулярной водородной связью.⁹³ Кинетически последовательность медленной обратимой и быстрой необратимой реакций должна проявляться как необратимая реакция первого порядка,⁹⁴ что обычно и наблюдается при распаде α-кетогидропероксидов различного строения.^{1, 2}



Хотя катализ основаниями в реакциях нуклеофильного присоединения по карбонильной группе обычно более предпочтителен,^{46, 89} взаимодействие карбонильных соединений с гидропероксидами легко происходит и без катализатора,⁹⁵ а также в условиях общего кислотного катализа такими слабыми кислотами, как карбоновые.²⁰ К тому же карбонильная группа α-кетогидропероксидов должна быть существенно активирована –I-эффектом гидропероксидной группы и внутримолекулярной водородной связью подобно тому, как это имеет место в случае α-кетоспиртов.¹³

Очевидно, что при реализации диоксетанового механизма должна наблюдаться корреляция между реакционной способностью карбонильных групп α-кетогидропероксидов и устойчивостью последних. Действительно, наиболее устойчивыми (и поэтому наиболее изученными) являются третичные α-кетогидропероксиды, карбонильная группа которых связана с ароматическим ядром.³ Известно, что ароматические радикалы снижают реакционную способность карбонильной группы в реакциях нуклеофильного присоединения, поскольку при переходе от кетона к продукту присоединения нарушается стабилизация путем делокализации.⁴⁶ Наличие заместителей у α-углеродного атома из-за стерических эффектов также существенно снижает реакционную способность карбонильных групп.⁴⁶ Очевидно, что именно по этой причине 2,4-диметил-2-гидропероксипентанон значительно более устойчив, чем α-кетогидропероксиды нормальных алифатических кетонов.²

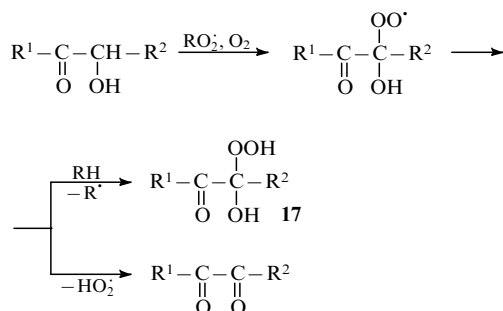
При распаде третичных ароматических α-кетогидропероксидов в присутствии алкоголят-ионов,⁹⁶ взятых в больших количествах, или в присутствии трифторуксусной кислоты⁹⁷ 1,2-диоксетаны не образуются. Это обстоятельство может быть связано с низкой реакционной способностью таких гидропероксидов в реакциях внутримолекулярного нуклеофильного присоединения с конкурентным взаимодействием карбонильной группы с более сильным нуклеофилом — алкоголят-ионом, а также с подавлением реакции (20) вследствие ассоциативных взаимодействий

трифторуксусной кислоты с гидропероксидной и карбонильными группами гидропероксида. По-видимому, возможности диоксетанового механизма для объяснения особенностей распада α -кетогидропероксидов в процессах автоокисления еще не исчерпаны.

V. Окислительная деструкция α -кетоспиртов

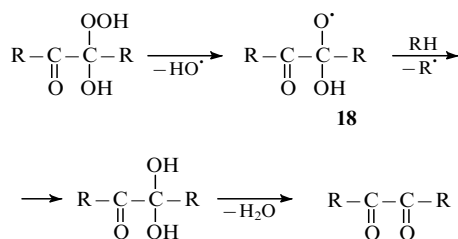
Выше отмечалось, что α -кетоспирты являются основными продуктами распада α -кетогидропероксидов без разрушения углеродной цепи. Превращения α -кетоспиртов в среде окисляющихся углеводородов связаны как с радикально-цепным процессом,^{10, 11, 13–17, 20, 98–101} так и с их взаимодействиями с пероксидными соединениями.^{13, 17, 20}

Механизм радикально-цепного окисления α -кетоспиртов изучен на примере 2-гидроксициклогексанона,^{10, 11, 13–17, 20, 98} 11-гидрокси-10-эйкозанона²⁰ и бензоина.^{99–101} α -Кетоспирты, как и вторичные спирты, окисляются по реакционноспособной α -C—H-связи, дополнительно активированной карбонильной группой. Промежуточные α -гидрокси- α -оксиперокисильные радикалы в среде окисляющегося кетоспирта либо отщепляют водород от субстрата с образованием α -гидрокси- α -гидропероксикетонов **17**, либо распадаются на радикал $\text{HO}\cdot$ и дикетон.^{13, 16, 20, 99–101}



α -Гидроксид- α -гидропероксикетоны, в свою очередь, обратимо диссоциируют на пероксид водорода и α -дикетон^{15, 20, 98–101} или подвергаются деструкции по гомолитическому и негомолитическим механизмам^{14, 17, 20, 99} с образованием α -дикетонов, ангидридов карбоновых кислот или свободных карбоновых кислот.

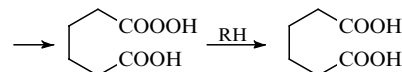
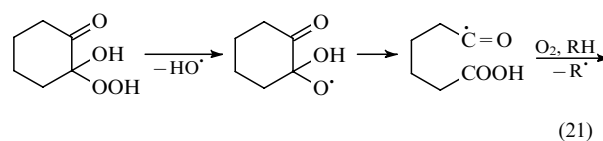
Гомолитический распад α -гидроксид- α -гидропероксидкетон-ов происходит через 1-гидроксид-2-оксоалкилоксирадикалы **18**,^{14, 17, 99} основной канал превращения которых связан не с образованием новой карбонильной группы.



как в случае α -гидроксиалкилоксирадикалов (см. гл. III), а с разрывом углеродной цепи.^{14, 17, 20, 99} На примере 2-гидрокси-2-гидропероксидциклогексана показано, что такая деструкция в присутствии кислорода приводит к адипиновой кислоте через моноперкислоту^{14, 17, 20} (схема 2).

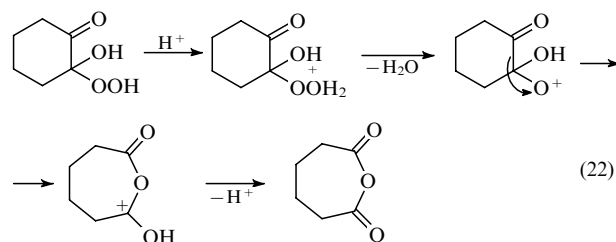
При сопоставлении потенциального выхода пероксиды с выходом адипиновой кислоты, образующейся при окислении 2-гидроксидиклогексанона при 50°C, было найдено, что около 50% адипиновой кислоты получается по реакции (21).^{17, 20}

Схема 2

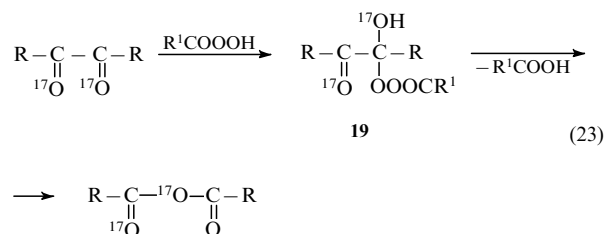


Для объяснения образования адипинового ангидрида из 2-гидрокси-2-гидропероксициклогексанона предлагались механизмы и гетеролитической^{14, 16} и перициклической^{17, 20} перегруппировок.

Гетеролитическая перегруппировка типа Байера – Виллигера,



предполагающая миграцию ацильного углерода, представляется маловероятной по той же причине, что и при кислотно-каталитическом распаде α -кетогидропероксидов (см. гл. IV). Кроме того, имеются данные,¹⁰² что при окислении бензила, меченного ^{17}O или ^{18}O , *m*-хлорпербензойной кислотой, происходящем через α -гидрокси- α -ацилпероксикетон **19**, один из карбонильных атомов α -дикетона становится мостиковым атомом ангидрида.



что не может быть объяснено перегруппировкой по Байеру – Виллигеру (реакции (10) и (22)).

Данные о распределении меченого кислорода хорошо согласуются с предположением о превращении пероксидов **17** и **19** в ангидрид путем медленного обратимого внутримолекулярного нуклеофильного присоединения гидроксильной группы к карбонильной с последующей быстрой перициклической перегруппировкой оксианового интермедиата **20** (см.^{17, 20}) (схема 3).

Реакция (24) протекает в условиях общего кислотного катализа; эффективная константа скорости реакции первого порядка распада 2-гидрокси-2-гидропероксициклогексана до адипинового ангидрида в среде окисляющегося 2-гидроксициклогексана линейно зависит от концентрации карбоксильных групп.^{17, 20}

Механизм (24) достаточно хорошо объясняет влияние растворителя и строения α -гидрокси- α -гидропероксикетон на выход ангидридов. Установлено, что адипиновый ангидрид практически не образуется при окислении 2-гидроксициклогексанона в среде такого растворителя как диметилформамид,^{17, 20} который подавляет реакции нуклеофильного присоединения гидроксильной и гидропероксидной¹⁷ групп по карбонильной группе, препятствуя тем самым образова-

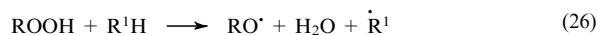
нию интермедиата **20**. Одной из причин низкого выхода бензойного ангидрида при окислении бензоина может быть пониженная реакционная способность связанной с ароматическим ядром карбонильной группы⁴⁶ α -гидрокси- α -гидропероксикетона.

В работах^{17,20} был сделан вывод о том, что образующаяся при окислении 2-гидроксициклогексана адипиновая кислота в основном получена не по реакции (21), а в результате перегруппировки 2-гидрокси-2-гидропероксикетона (реакция (25)), аналогичной рассмотренной выше для α -гидропероксидов (реакция (20)), т.е. реализуется диоксепановый механизм (схема 4).

Карбонильная группа α -гидрокси- α -гидропероксикетона дополнительно (по сравнению с α -кетогидропероксидами) активирована за счет $-I$ -эффекта гидроксильной группы.^{17,20} Так же, как и в реакции (24), карбоновые кислоты ускоряют превращение пероксида.^{17,20}

Таким образом, возможность селективного получения ангидридов из α -гидрокси- α -гидропероксикетона определяется вкладом реакций (24) и (25) в общий процесс окисления. На основании того, что эти реакции имеют близкие по механизму стадии и практически одинаковые энергии активации,^{16,17,20} был сделан вывод о низкой селективности процесса. Данные по окислению 2-гидроксициклогексана в хлорбензоле при 95°C¹⁶ показывают, что в этих условиях отношение выходов адипиновых ангидрида и кислоты достигает 2.2, т.е. реакция (24) несколько превалирует. Увеличение селективности превращения α -гидрокси- α -гидропероксикетона в карбоновые кислоты может быть достигнуто стимулированием их гомолитического распада и(или) подавлением реакции (24). Так, в процессе окисления 2-гидроксициклогексана значимость реакции (21) возрастает при увеличении начальной концентрации кетоспирта, применении реакционноспособных растворителей и использовании в качестве катализирующих добавок солей металлов переменной валентности.^{14–17,20}

Изменение концентрации 2-гидроксициклогексана в интервале от 0.24 до 1.47 моль·л⁻¹ (95°C, хлорбензол) повышает отношение начальных скоростей накопления адипиновой кислоты и ангидрида от 0.5 до 1.05 (см.^{16,20}). При окислении 2-гидроксициклогексана в этилбензоле (95°C; 1.2 моль·л⁻¹) это отношение достигает 1.8 (см.¹⁶). Увеличение выхода адипиновой кислоты в указанных выше случаях связано с возрастанием вклада реакции гомолитического распада α -гидрокси- α -гидропероксикетона с участием соединений R¹N, содержащих реакционноспособные C–H-связи, благодаря протеканию реакции (26).^{16,20,56}



При изучении влияния нафтенатов кобальта(II), никеля(II), хрома(III) и железа(III) на реакцию окисления 2-гидроксициклогексана установлено, что выход адипиновой кислоты в присутствии всех катализаторов выше, чем в некатализируемой реакции, а адипинового ангидрида соответственно ниже, особенно в присутствии соли кобальта.^{11,20} Результаты разложения пероксидных соединений, образующихся при окислении 2-гидроксициклогексана в атмосфере азота показали, что направленность реакций разложения и окисления, как правило, совпадает.²⁰ Снижение выхода ангидрида при одновременном образовании кислоты в присутствии металлов переменной валентности объяснено возрастанием роли реакции типа (21).²⁰

Увеличение относительного выхода адипиновой кислоты наблюдалось и при окислении 2-гидроксициклогексана в диметилформамиде, хотя скорость ее образования была ниже, чем при окислении в хлорбензоле.^{17,20} Предполагается,^{17,20} что это явление связано с подавлением в среде диметилформамида реакций (24) и (25), вследствие подавления в этом растворителе внутримолекулярного нуклеофильного присоединения по карбонильной группе.^{17,20}

Схема 3

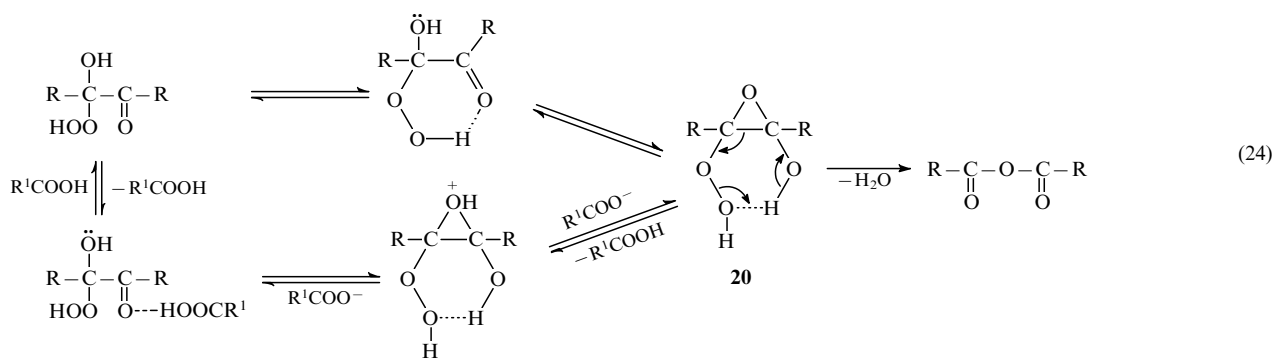
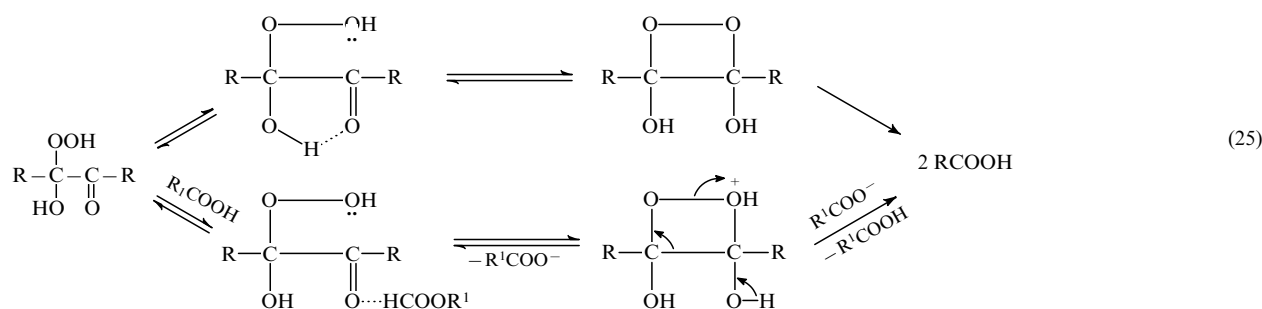
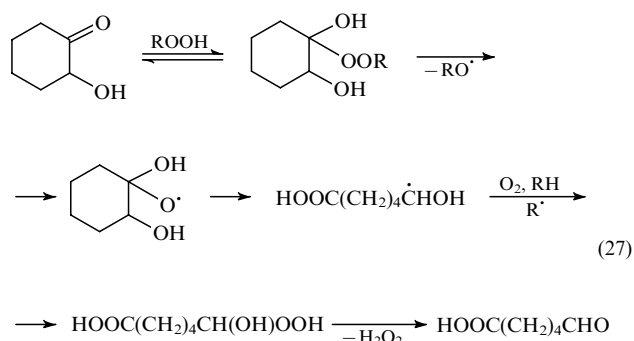


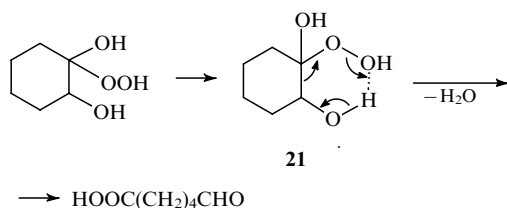
Схема 4



α -Кетоспирты способны участвовать не только в радикально-цепном окислении, но и взаимодействовать с пероксидными соединениями. (Скорость распада пероксидных соединений в присутствии кетоспиртов значительно выше, чем в присутствии монофункциональных спиртов и кетонов.^{13, 20}) Помимо реакций (26) такое взаимодействие может включать присоединение пероксидного соединения по карбонильной группе α -кетоспирта,^{13, 20} что наблюдалось, например, при соокислении 2-гидроксициклогексанона с метилэтилкетон¹³ и циклогексанолом¹⁷, а также при окислении бензоина.⁹⁹ Так, при введении 2-гидроксициклогексанона в окисляющийся метилэтилкетон с выходом около 40% на превращенный кетоспирт образуются ϵ -капролактон, ϵ -гидроксикапроновая и 6-оксогексан-1-овая кислоты. Вероятно, реакция протекает по следующей схеме:¹³



В работе¹⁷ предполагается, что при соокислении 2-гидроксициклогексанона с циклогексанолом 6-оксогексан-1-овая кислота получается как в результате реакции (27), так и в результате периферической перегруппировки 1-гидроперокси-1,2-дигидроксициклогексана **21**.



Образование бенальдегида при жидкофазном окислении бензоина связано с превращением последнего под действием пероксидных соединений.⁹⁹ В пользу реализации такой возможности свидетельствуют и данные окисления бензоина м-хлорпербензойной кислотой.¹⁰³

VI. Окисление α -дикетонов пероксидными соединениями

α -Дикетоны, являющиеся наряду с α -кетоспиртами основными продуктами превращения α -кетогидропероксидов без разрушения углеродной цепи (см. гл. IV), в среде окисляющихся углеводородов также способны взаимодействовать с пероксидными соединениями.

Данных о радикально-цепном окислении α -дикетонов мало. Изучено окисление диацетила кислородом при 80°C.¹⁰⁴ Предполагается, что реакция протекает через промежуточное образование уксусного ангидрида, который, однако, идентифицирован не был.¹⁰⁴ Основным продуктом реакции является уксусная кислота.

При окислении циклогексан-1,2-диона кислородом в растворе хлорбензола зафиксированы лишь продукты смолообразного характера.¹⁰⁵ Это обстоятельство, вероятно, вызвано тем, что циклогексан-1,2-дион находится преимущественно в форме моноенола (2-гидроксициклогекс-2-ен-1-она),¹² способного легко окисляться по атому углерода, находящегося в α -положении к двойной связи, и, очевидно, полимеризоваться под действием свободных радикалов. Поскольку данные о енольной форме циклогексан-1,2-диона в реакции окисления циклогексана отсутствуют, то ее выбор в качестве модельной представляется спорным. Несомненно, что вопросы радикально-цепного окисления α -дикетонов еще предстоит решать.

В большей степени изучены вопросы, связанные с реакциями α -дикетонов с пероксидными соединениями (H_2O_2 , гидропероксидами, перкислотами), используемыми в препаративных целях.

Было исследовано влияние эквимольных добавок кислородсодержащих соединений различных классов на скорость термического распада *трет*-бутилгидропероксида (ТБГП) в бензоле при 160°C в атмосфере N_2 . Значения эффективных констант скорости разложения ТБГП в присутствии различных добавок имеют следующие значения:^{13, 20}

Добавка	$k_{эф} \cdot 10^4, c^{-1}$
Эйкозан-10,11-дион	25.0
Циклопентан-1,2-дион	11.0
2-Гидроксициклогексанон	10.0
11-Гидроксиэйкозан-10-он	5.0
2-Гидроксициклогекс-2-ен-1-он	1.27
Циклогексанон	0.20
Циклогексанол	0.17
Нонан-5-ол	0.14
Нонадекан-10-он	0.13
Без добавки	0.025

Из приведенных данных видно, что по способности разлагать гидропероксиды α -дикетоны эффективнее не только монофункциональных спиртов и кетонов, но и α -кетоспиртов.

Взаимодействие α -дикетонов с пероксидными соединениями в реакциях автоокисления — не только важный канал превращения последних, но и источник образования продуктов деструкции, в частности, ангидридов карбоновых кислот. Оказалось, что эти реакции протекают с достаточно высокими скоростями даже в неполярных растворителях при температурах, близких к комнатным. Первая стадия взаимодействия пероксида водорода, гидропероксидов и перкислот с α -дикетонами включает их обратимое нуклеофильное присоединение по одной из карбонильных групп α -дикетона с образованием α -гидрокси- α -гидроперокси-, α -гидрокси- α -алкилперокси- и α -гидрокси- α -ацилпероксикетонов.^{12, 18, 19, 32, 102, 106 – 110} Лимитирующей стадией является последующий деструктивный распад α -гидрокси- α -гидроперокси- и α -гидрокси- α -алкилпероксикетонов.^{20, 111}

Основными продуктами окисления гексадекан-8,9-диона пероксидом водорода являются каприловые ангидрид и кислота.^{18, 20} Образование каприлового ангидрида происходит по реакции (24), а кислоты — по реакциям (21) и (25).²⁰ При взаимодействии гексадекан-8,9-диона с ТБГП помимо каприлового ангидрида и кислоты получен также *трет*-бутилперкаприлат.^{18, 20} Выход каприлового ангидрида в этом случае существенно выше, чем в реакции с пероксидом водорода, а каприловая кислота образуется не по реакции (25), а либо из каприлового ангидрида одновременно с *трет*-бутилперкаприлатом.^{18, 20} При этом эффективные константы скорости распада линейно увеличиваются по мере накопления продуктов деструкции,¹⁸ что, по-видимому, связано с катализирующим действием каприловой кислоты.

Высокие значения констант равновесия при взаимодействии гексадекан-8,9-диона с пероксидом водорода и ТБГП при 23°C (41.5 и 49.0 л · моль⁻¹) обусловлены стабилизацией продуктов присоединения за счет образования внутримолекулярной водородной связи.^{20, 112}

Среди продуктов окисления циклогексан-1,2-диона ТБГП наряду с моно-*трет*-бутилперадипинатом обнаружен ди-*трет*-бутилперадипинат.¹² Образование последнего объясняется взаимодействием гидропероксида с полимерной формой адипинового ангидрида.¹²

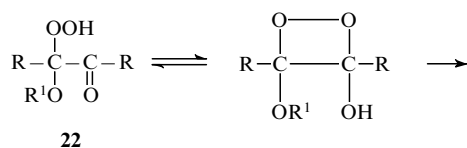
При окислении диацетила ТБГП в растворе уксусной кислоты селективно получается уксусный ангидрид, в то время как при проведении реакции в среде *трет*-бутанола образуется преимущественно кислота.¹¹² Очевидно, что уксусная кислота ускоряет превращение соответствующего α -гидрокси- α -алкилпероксикетона по реакции (24), а *трет*-бутанол (из-за конкурентных взаимодействий ОН-групп спирта с карбонильной группой α -гидрокси- α -алкилпероксикетона), напротив, подавляет этот канал деструкции; уксусная кислота при этом образуется гомолитическим путем по реакции (21).

При взаимодействии диацетила с 2-метил-2-гидроперокситетрагидрофураном или 2-гидроперокситетрагидропираном в хлорбензоле превалирует гомолитический распад α -гидрокси- α -алкилпероксикетонов.¹⁰⁶ Продукты реакции образуются в результате внутримолекулярной рекомбинации ацильного радикала α -дикетона и окисльных или углерод-центрированных радикалов гидропероксида.¹⁰⁶ Таким образом, на соотношение каналов деструкции α -гидрокси- α -алкилпероксикетонов влияет не только среда, но и строение α -дикетонов и гидропероксидов.

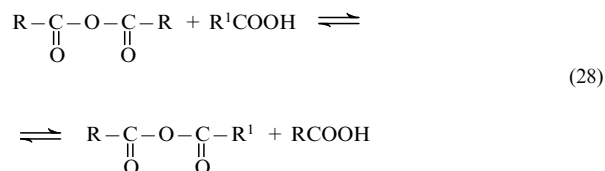
При окислении α -дикетонов перкислотами лимитирующей стадией является подверженное общему кислотному катализу нуклеофильное присоединение перкислоты к карбонильной группе α -дикетона. Эффективные константы скорости реакции второго порядка (приведены в скобках, л·моль⁻¹·с⁻¹) окисления α -дикетонов перлауриновой кислотой при 23°C уменьшаются при переходе от гексадекан-8,9-диона (0.37) к 1-фенилпропан-1,2-диону (0.036) и затем к бензиду (0.0071), вследствие снижения реакционной способности карбонильных групп этих α -дикетонов под действием ароматических заместителей.^{20, 111} Лауриновая кислота увеличивает эффективную константу скорости реакции взаимодействия гексадекан-8,9-диона с перлауриновой кислотой почти в 100 раз.^{19, 20, 111} Следовательно, значение подобных реакций на глубоких стадиях процессов автоокисления углеводов будет возрастать.

В работах Каррера^{32, 113–117} впервые установлено, что основными продуктами окисления α -дикетонов перкислотами являются ангидриды карбоновых кислот. Предполагалось, что такие превращения происходят через гетеролитическую перегруппировку α -гидрокси- α -ацилпероксикетонов (реакция (22))³² или через оксирановые интермедиаты.^{20, 102, 111}

Данные¹⁰² о преимущественном превращении α -гидрокси- α -ацилпероксикетона в ангидрид (см. реакцию (23)) не могут быть объяснены с привлечением гетеролитической перегруппировки, однако образование ангидрида хорошо описывается уравнением (24), включающим оксирановые интермедиаты **20**. О важной роли НО-группы в образовании ангидрида свидетельствует и тот факт, что при распаде α -алкокси- α -гидропероксикетонов **22** получают не ангидриды, а сложные эфиры.¹¹⁸ В этом случае механизм (24) не реализуется, а сложный эфир образуется по реакции, аналогичной (25).



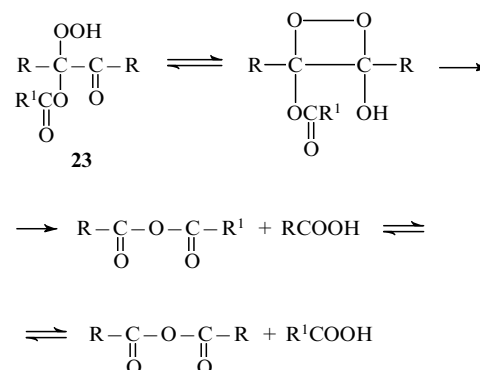
При взаимодействии гексадекан-8,9-диона и бензила с перлауриновой кислотой наряду с ожидаемыми симметричными ангидридами (реакция (24)) обнаружены и смешанные ангидриды, включающие ацилперкислоты.^{19, 20, 111} Их образование связано с переацилированием симметричного ангидрида лауриновой кислотой,



получающейся при восстановлении перкислоты.¹⁹

Протекание реакции (28) приводит к снижению селективности превращения по целевому ангидриду. Вероятно, поэтому выход ожидаемых ангидридов в ранних работах^{32, 113–117} не превышал, как правило, 50%.

С переацилированием, вероятно, связано образование симметричных ангидридов при распаде α -гидроперокси- α -ацилоксикетонов **23**.¹¹⁹



Таким образом, на основании механизмов (21), (24) и (25) можно объяснить не только состав продуктов превращения α -гидрокси- α -гидроперокси-, α -гидрокси- α -алкилперокси- и α -гидрокси- α -ацилпероксикетонов, образующихся при радикально-цепном окислении α -кетоспиртов и окислении α -дикетонов пероксидными соединениями, но и распад родственных им пероксидов **22** и **23**.

Оценить значение различных механизмов окислительной деструкции углеродной цепи, рассмотренных в гл. V и VI, для реакций окисления углеводов еще предстоит. Однако несомненно, что особое место среди них занимают реакции, приводящие к ангидридам карбоновых кислот. Образование последних было зафиксировано не только при окислении α -кетоспиртов и α -дикетонов, но и в процессах окисления циклогексана,¹⁰ циклогексанона,^{11, 78} метилэтилкетона,^{120, 121} дибензилкетона^{45, 91} и бензилфенилкетона.^{7–9, 45} Обладая высокой реакционной способностью в реакциях нуклеофильного присоединения, ангидриды карбоновых кислот в процессах автоокисления взаимодействуют с реакционной водой, спиртами, гидропероксидами и карбоновыми кислотами,²⁰ поэтому обычно бывает трудно установить, в каком количестве они на самом деле образуются в реакции. По данным работы¹²¹ не менее 20% уксусной кислоты в процессе окисления метилэтилкетона получается при гидролизе уксусного ангидрида. Вопросы, связанные с участием ангидридов в образовании сложных эфиров и других продуктов окисления, будут рассмотрены в гл. VII и VIII.

VII. Образование сложноэфирных соединений в процессах автоокисления

Сложные эфиры являются побочными продуктами в процессах автоокисления углеводородов и их кислородсодержащих производных до карбоновых кислот.^{1,2} Для удобства рассмотрения механизмов образования сложных эфиров разделим их на три группы.

В первую группу входят сложные эфиры первичных (реже вторичных) спиртов, содержащие то же суммарное количество атомов углерода, что и окисляемое соединение (например, этилацетат и ϵ -капролактон, получающиеся при окислении бутана и циклогексана соответственно, или изопропилацетат — побочный продукт окисления метилизопропилкетона⁸² и др.).

Ко второй группе следует отнести сложные эфиры вторичных спиртов (с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном соединении) и кислот, содержащих, как правило, меньшее число атомов углерода, чем спирт (например, *втор*-бутилацетат — продукт окисления бутана или *втор*-бутанола,¹ циклогексильные эфиры моно- и дикарбоновых кислот — продукты окисления циклогексана, циклогексанола¹⁹ и др.).

И, наконец, третья группа включает γ - и δ -лактоны, содержащие то же, или чаще меньшее количество атомов углерода, чем исходное соединение (например, γ -метил- и γ -этилбутиролактоны, полученные окислением ундекан-6-она,^{24, 62} γ -октилбутиролактон и δ -гептилвалеролактон, образующиеся при окислении лауриновой кислоты²).

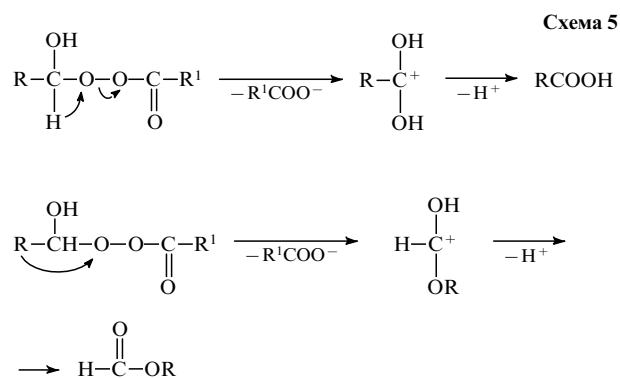
Поскольку сложные эфиры первой группы формально могут быть получены внедрением атома кислорода по C—C-связи, ближайшей к карбонильной группе, то предполагалось, что они образуются при окислении соответствующих кетонов перкислотами,^{44, 45, 68, 82, 122} пероксильным радикалом,² гидропероксидами,¹²³ а также в результате гомолитической перегруппировки α -кетогидропероксидов.¹

Достаточно высокая скорость окисления кетонов перкислотами в неполярных растворителях и при умеренных температурах (см. гл. III), а также наличие теоретических предпосылок образования перкислот в процессах жидкофазного окисления позволили отдать предпочтение реакции Байера–Виллигера. Экспериментальная проверка значимости этой реакции была осуществлена сравнительно недавно на примере реакций окисления циклогексанола⁴⁴ и ароматических кетонов.⁴⁵

При изучении влияния добавок дифенилсульфида и дифенилсульфона (реагентов, восстанавливающих перкислоты) на состав продуктов окисления циклогексанола установлено, что основной побочный продукт этой реакции — ϵ -капролактон — образуется преимущественно при взаимодействии кетона с перкислотой.⁴⁴ Было показано, что альтернативные механизмы получения ϵ -капролактона, предполагающие окисление кетона пероксильными радикалами или гидропероксидами, а также превращения α -кетогидропероксидов, не связанные с возникновением перкислот, в условиях процесса в заметных масштабах не реализуются.^{20, 44} Найдено, что бензилбензоат и бензилфенилацетат также получены окислением соответствующих бензилфенилкетона и дибензилкетона перкислотой.^{20, 45}

С реакцией Байера–Виллигера, по-видимому, связано и образование эфиров муравьиной кислоты при окислении альдегидов. В этом случае при 1,2-перегруппировке α -гидроксиперэфира может происходить миграция как гидрид-иона, так и углеводородного радикала, приводящая соответственно к кислоте и сложному эфиру² (схема 5).

Механизм образования сложных эфиров вторичных спиртов, отнесенных нами ко второй группе, длительное время оставался неясным. Предлагаемая в ряде работ (см., например, работу¹) в качестве основной реакция этерификации спиртов карбоновыми кислотами даже по самым опти-



мистичным оценкам обеспечивает лишь 10–25%-ный вклад в наблюдаемую скорость накопления сложных эфиров.^{126–129} Это свидетельствует в пользу существования некислотного (не связанного с карбоновыми кислотами) пути образования сложных эфиров.

Таким путем является, по-видимому, реакция этерификации спиртов ангидридами. Проверка данного предположения была осуществлена в работе¹⁰ на примере реакции окисления циклогексана. Найдена удовлетворительная сходимость наблюдаемой при окислении циклогексана при 150°C скорости накопления моноциклогексиладипината со скоростью образования этого эфира, рассчитанной на основании данных по кинетике взаимодействия адипинового ангидрида с циклогексаноном.

При переацилировании ангидридов свободными кислотами образуются смешанные ангидриды (реакция (28)). Их взаимодействие со спиртами приводит к сложным эфирам, включающим ацильные остатки участвующей в переацилировании карбоновой кислоты. На примере реакций окисления циклогексана, циклогексанола и циклогексанола доказано, что циклогексильные или 2-оксоциклогексильные эфиры моно- и дикарбоновых кислот образуются с участием адипинового ангидрида.^{19, 20}

Каналы возникновения γ - и δ -лактонов при окислении длинноцепочечных углеводородов еще недостаточно ясны, что связано, видимо, с многостадийностью таких превращений и сложностью идентификации и определения промежуточных продуктов. Наиболее распространенной является точка зрения, согласно которой лактоны образуются из соответствующих гидроксикислот.^{1, 2}

В работах^{24, 62} предполагается, что γ -лактоны возникают на стадиях, следующих за образованием кетонов. В составе продуктов окисления ундекан-6-она обнаружены γ -метил- и γ -этилбутиролактоны, происхождение которых авторы^{24, 62} связывают с внутримолекулярной изомеризацией кетопероксильного радикала **24** и последующим превращением дигидропероксидов **25** и **26** (схема 6).

Внутримолекулярная изомеризация радикала **24** в соответствии со схемой (29) вполне реальна, в то время как изомеризация этого радикала по реакции (30) маловероятна.¹ Если предположить, что такая изомеризация возможна, то при окислении длинноцепочечных кетонов, например, тридекан-7-она, она должна приводить к δ -лактонам (схема 7). Однако в составе продуктов окисления тридекан-7-она найдены только γ -лактоны.²⁴

Выдвигалось предположение, что образование γ -лактонов связано не только с внутримолекулярной изомеризацией α -кетопероксильного радикала,²⁴ но и с окислением кетонов по γ - и δ -C—H-связям.^{1, 2} Возможность таких направлений реакций не вызывает сомнений, но для образования γ - и δ -лактонов необходимо вторично подвергнуть γ - и δ -кетогидропероксиды окислению по α -C—H-связям, что на начальной стадии процесса маловероятно. Впрочем к гидропероксиду типа **25** может привести и внутри-

Приведенные экспериментальные данные 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 перекислотами, в то время как эфиры вторичных спиртов — в результате этерификации спиртов ангидридами карбоновых кислот. Образование γ -лактонов связано, по-видимому, с реакциями внутримолекулярной изомеризации пероксильных радикалов.

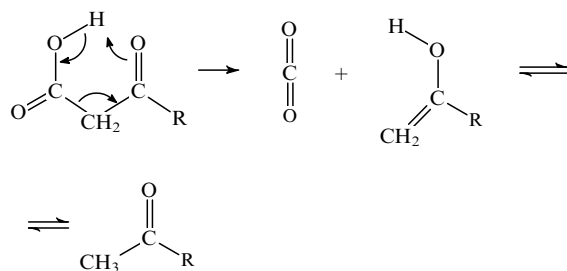
VIII. Некоторые аспекты реакций декарбонилирования и декарбоксилирования в процессах окисления углеводородов и их кислородсодержащих производных

Реакции декарбонилирования и декарбоксилирования происходят практически на всех стадиях окислительной деструкции углеродной цепи^{1,2} и снижают селективность процессов автоокисления.

На основании рассмотрения имеющихся в литературе данных, можно заключить, что процесс декарбонилирования связан преимущественно с гомолитическими превращениями продуктов окисления.

В условиях автоокисления ацильные радикалы образуются в реакциях (8), (18), (21), при действии пероксильных радикалов на альдегиды либо присоединяют кислород (реакция (18,b)), либо подвергаются декарбонилированию (реакция (18,c)). Соотношение между этими направлениями зависит как от температуры, так и от строения углеводородного радикала.^{131,132} Поскольку энергия активации реакции (2) близка к нулю,¹ а реакции (18,c) для алифатических ацильных радикалов нормального строения составляет порядка 40–91 кДж·моль⁻¹ (см.¹³¹), то можно сделать вывод, что относительная значимость реакций декарбонилирования должна возрастать с увеличением температуры. Величина константы скорости реакции (18,c) существенно зависит от устойчивости образующихся при декарбонилировании углеводородных радикалов и увеличивается при 25°C в ряду $C_6H_5 \ll CH_3 < CH_3CH_2CH_2 \ll C_6H_5CH_2$ (см.¹³¹). Протеканию реакции декарбонилирования способствует разветвление цепи у α -углеродного атома.¹³²

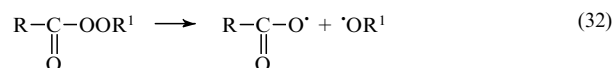
За исключением расщепления β -оксокислот и β -ди-карбоновых кислот, легко происходящего через циклическое переходное состояние,^{46,89}



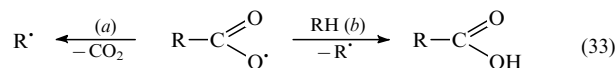
R = Alk, OH

реакции декарбоксилирования в процессах автоокисления связаны, главным образом, с гомолитическими превращениями продуктов окисления.^{1,2} Ниже рассматриваются некоторые особенности декарбоксилирования в результате превращения перекислот, перэфиров и карбоновых кислот.

Гомолитический распад перекислот и перэфиров приводит к ацилоксирадикалам,⁵⁴

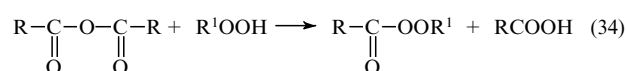


дальнейшие превращения которых происходят по двум конкурирующим реакциям — декарбоксилирования (путь a) и отрыва атомов водорода от субстрата (путь b).²



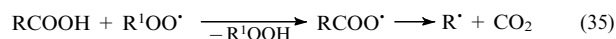
Соотношение между этими направлениями зависит от строения радикала R $\cdot$, температуры, концентрации и реакционной способности C—H-связей субстрата. Протеканию реакции (33,a) способствуют устойчивость образующего при декарбоксилировании, углеводородного радикала,²¹ неспособность или малореакционноспособность растворители, а также высокая температура.¹³³ Реакционноспособные субстраты, например альдегиды, подавляют декарбоксилирование.¹³³

Поскольку перекислоты способны легко окислять карбоновые соединения, превращаясь в кислоты, то роль реакций (32) и (33,a) в процессах декарбоксилирования, вероятно, невелика. Влияние реакций образования и распада перэфиров на процессы автоокисления в настоящий момент еще выясняется. Так, присутствие в реакционной среде ангидридов карбоновых кислот делает вероятной следующую реакцию:



На основании изучения кинетики накопления продуктов в реакциях окисления циклогексана и взаимодействия адипинового ангидрида с циклогексанолом и *трет*-бутилгидропероксидом был сделан вывод о том, что реакция с гидропероксидом — важное направление расходования ангидрида в процессе окисления циклогексана. Распад образующихся при этом перэфиров должен приводить к продуктам с числом атомов углерода меньше шести.²⁰ Исходя из предположения об образовании перэфиров в процессах автоокисления, можно объяснить и особенности реакций декарбоксилирования карбоновых кислот.

Проблеме сопряженного с окислением декарбоксилирования карбоновых кислот посвящено значительное число работ, подробно рассмотренных в монографии.² Предполагалось, что в случае моно- и дикарбоновых кислот нормального строения декарбоксилированию подвергается ацилоксильный радикал, образующийся под действием пероксильных радикалов.²



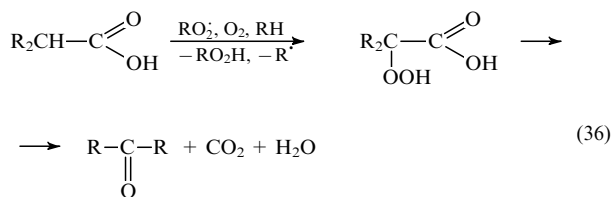
Позднее на основании сравнительно невысоких значений кинетического изотопного эффекта (КИЭ) при замене карбоксильного водорода на дейтерий и наличия ускорения на кинетических кривых выделения CO₂ при соокислении карбоновых кислот с кумолом или другими реакционноспособными субстратами был сделан вывод о том, что декарбоксилирование происходит не только по реакции (35), но и через промежуточное образование молекулярных продуктов типа гидропероксикислот, α - или β -оксокислот.²

Таким молекулярным продуктом может быть, очевидно, и перэфир. Перэфир может быть получен по реакциям (28) и (34). Необходимые для таких превращений ангидриды образуются, по-видимому, в результате окислительной деструкции как углеводородного радикала кислоты, так и веществ, используемых в качестве соокислителей.

Предположение об участии перэфиров в декарбоксилировании кислот хорошо объясняет ряд экспериментально обнаруженных фактов. Низкий относительный выход $^{14}\text{CO}_2$ при декарбоксилировании меченых по карбоксильной группе кислот^{1,2} может быть связан с возможностью атаки гидропероксидом как первоначально образовавшегося ангидрида, так и ангидрида, включающего ацил меченой кислоты; причем в последнем случае возможно также образование перэфира, не содержащего ^{14}C . По мере накопления в реакционной среде нерадиоактивных кислот вероятность образования меченых перэфиров и, следовательно, $^{14}\text{CO}_2$ должна снижаться, что и наблюдалось.^{1,2} При этом, как и следовало ожидать, увеличивалась скорость образования нерадиоактивного CO_2 (см.²). Углеродцентрированный радикал, получающийся по реакции (35), должен в условиях окисления легко превращаться в карбоновую кислоту. Поэтому становится понятной близость скоростей образования валериановой кислоты и CO_2 при окислении капроновой кислоты.²

При переацилировании ангидридов карбоновыми кислотами лимитирующей должна быть стадия атаки углерода ангидридной группы кислородом гидроксильной кислоты.^{44, 89} При этом разрыв $\text{O}-\text{H}$ -связи происходит на нелимитирующей стадии, и поэтому, замена карбоксильного водорода на дейтерий не должна приводить к значительному КИЭ, что и установлено в случае кислот нормального строения.²

Для объяснения закономерностей декарбоксилирования кислот, содержащих третичный атом водорода в α -положении был предложен механизм, включающий окисление кислот по $\alpha\text{-C}-\text{H}$ -связям, и мономолекулярный распад α -гидропероксикислот.²



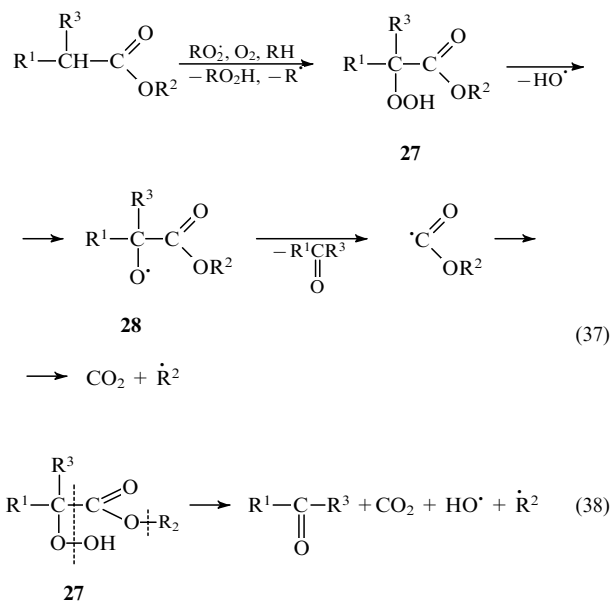
Предложенный механизм хорошо согласуется с уменьшением скорости декарбоксилирования изомасляной кислоты при замене третичного атома водорода на дейтерий (КИЭ = 6.6).² Данные о низком значении КИЭ (1.1) при замене карбоксильного водорода на дейтерий в свою очередь свидетельствуют о незначительном вкладе в декарбоксилирование этой кислоты механизма (35).²

Декарбоксилирование изомасляной и триметилуксусной кислот протекает, по-видимому, без участия перэфиров, так как существуют определенные трудности в образовании ангидридов при окислении разветвленных короткоцепочечных кислот, а кроме того, имеет место снижение вероятности атаки ацильных остатков таких кислот в молекулах смешанных ангидридов гидропероксидами, вследствие упоминавшихся выше стерических факторов. Преимущественное образование одного из двух возможных сложных эфиров при алкоголизе смешанных ангидридов отмечено в работах.^{45, 134}

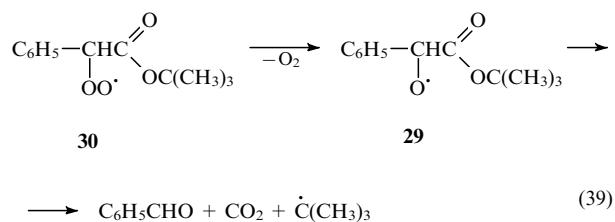
При окислительной деструкции сложноэфирной группы наблюдается образование CO_2 .^{2, 135-139} Диоксид углерода получается в результате гомолитического распада первичного молекулярного продукта окисления сложного эфира по ацильным $\alpha\text{-C}-\text{H}$ -связям — α -карбалкоксигидропероксида (27) (уравнение (37)).

По мнению Денисова,²¹ такое превращение может происходить в результате согласованного разрыва нескольких связей в молекуле гидропероксида (уравнение (38)).

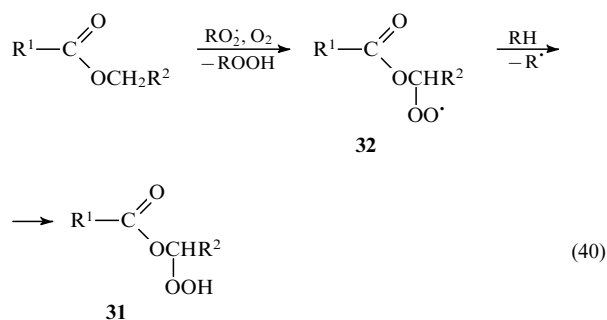
Высокий относительный выход бензальдегида при автоокислении *трет*-бутилфенилацетата при 140°C свидетельствует о существенном значении гомолитического пути распада промежуточного *трет*-бутил- α -гидропероксифени-



лацетата с деструкцией углеродной цепи по реакциям (37) и (38).¹⁴⁰ Образование α -*трет*-бутилоксикарбонилбензильных радикалов 29 и их деструкция, приводящая к бензальдегиду, происходят при рекомбинации α -*трет*-бутилоксикарбонилбензилпероксильных радикалов 30 без обрыва цепей.¹⁴⁰

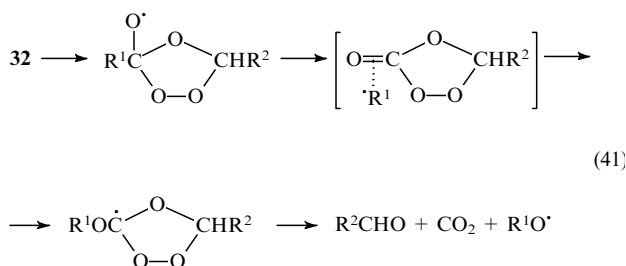


α -Ацилоксигидропероксиды 31, получающиеся при окислении сложных эфиров,^{2, 138, 141-145} распадаются преимущественно негомолитическим путем.

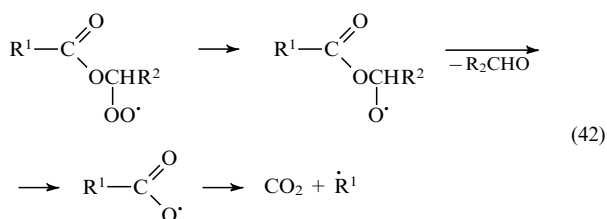


Это было показано на примере окисления сложных эфиров многоатомных спиртов Мартеньяновым^{138, 142-145}, а позже подтверждено на примере окисления бензилбензоата¹⁴⁶ и бензилфенилацетата.¹⁴⁷ В этих случаях образование CO_2 из 31 маловероятно.

В работе¹³⁸ на основании кинетических данных и обнаружения среди продуктов окисления сложных эфиров спиртов типа R^1OH , предполагается, что в этих реакциях CO_2 может быть получен в результате превращения α -ацилоксипероксильных радикалов 32 (уравнение (41)).



Образование CO_2 из **31** возможно также в результате рекомбинации последнего без обрыва цепей¹⁴⁶ и распада получающихся при этом окислительных радикалов **33**.



Значимость реакций (37)–(42) для процессов окисления углеводов еще недостаточно ясна. Несомненно, что она не может быть велика, поскольку данные по реакционной способности α -C—H-связей ароматических сложных эфиров по отношению к *трет*-бутилпероксирадикалу^{148, 149} и сложных эфиров пентаэритрита в реакции с кумилпероксирадикалом^{138, 150} свидетельствуют о дезактивации C—H-связей в обоих α -положениях молекулы сложного эфира по сравнению с углеводородными. Поэтому более вероятно окисление сложных эфиров по отдаленным от функциональной группы C—H-связям.¹⁵¹ В этих случаях деструкция углеродной цепи будет, очевидно, происходить в соответствии с закономерностями, рассмотренными выше для углеводов.

IX. Заключение

Совокупность полученных за последние 15–20 лет экспериментальных данных позволяет по-новому взглянуть на значимость известных маршрутов реакций, приводящих к разрыву углеродной цепи, и обосновать новые пути окислительной деструкции в процессах автоокисления.

При стимулировании гомолитического распада гидропероксидов, например при катализе, деструкция углеродной цепи в заметных масштабах может, по-видимому, происходить уже на стадиях превращения α -гидрокси- α -гидропероксидов, образующихся при окислении спиртовых функциональных групп.

Основные же маршруты реакций окислительной деструкции включают стадии превращения кетонов. Кетоны окисляются пероксидными соединениями и вовлекаются в радикально-цепной процесс. Окисление кетонов гидропероксидами происходит через стадию образования α -гидрокси- α -гидропероксидов, распадающихся подобно α -гидрокси- α -гидропероксидам. При воздействии на кетоны перекислот происходит деструкция углеродной цепи с образованием сложноэфирных соединений. При радикально-цепном окислении кетонов по наиболее реакционноспособным α -C—H-связям получают α -кетогидропероксиды, распадающиеся как без деструкции, так и с деструкцией углеродной цепи. Имеющиеся сведения показывают, что алифатические и алициклические α -кетогидропероксиды превращаются преимущественно без разрыва углеродной цепи, давая α -кетоспирты и α -дикетоны. Доля α -кетогидропероксидов, распадающихся с деструкцией C—C-связей, зависит от условий реакции и строения α -кетогидропероксидов.

Распад α -кетогидропероксидов происходит по гомолитическому и негомолитическим механизмам и приводит обычно к соединениям с карбонильными и карбоксильными функциональными группами. Ясности относительно основного пути негомолитической деструкции α -кетогидропероксидов нет. Некоторое предпочтение отдается диоксетановому механизму, который лучше, чем известный кислотно-каталитический механизм Лангенбека–Притцкова, объясняет накопленные к настоящему времени экспериментальные данные, касающиеся особенностей превращения α -кетогидропероксидов. При окислении кетонов по другим C—H-связям, а также при внутримолекулярной передаче цепи и декарбонилировании ацильных радикалов в процессе гомолитического превращения α -кетогидропероксидов распад α -кетогидропероксидов происходит не по α -механизму.

В свою очередь α -кетоспирты и α -дикетоны в среде окисляющихся углеводов взаимодействуют с пероксидными соединениями и подвергаются радикально-цепному окислению. По эффективности воздействия на скорость распада гидропероксидов эти бифункциональные соединения значительно превосходят моноспирты и монокетоны.

Радикально-цепное окисление α -кетоспиртов приводит к α -гидрокси- α -гидропероксикетонам, образующимся также при обратимом нуклеофильном присоединении пероксида водорода к α -дикетонам. При взаимодействии последних с гидропероксидами и перкислотами получают α -гидрокси- α -алкилперокси- и α -гидрокси- α -ацилпероксикетоны, которые также как и α -гидрокси- α -гидропероксикетоны распадаются уже при комнатной температуре с деструкцией углеродной цепи. Основными продуктами деструкции этих соединений являются ангидриды карбоновых кислот и свободные кислоты. Ангидриды образуются, очевидно, в результате периферической перегруппировки промежуточного оксиданового интермедиата, а кислоты — по диоксетановому механизму или при гомолитическом распаде указанных пероксидов. Относительные значения каждого из трех основных механизмов превращения α -гидрокси- α -гидропероксикетонов определяют соотношения выходов соответствующих ангидридов и кислот и зависят от строения пероксида, среды и добавок, стимулирующих гомолитический распад последнего.

Будучи весьма реакционноспособными соединениями, ангидриды карбоновых кислот в процессах автоокисления взаимодействуют с реакционной водой, спиртами, кислотами, гидропероксидами и другими нуклеофилами, участвуя тем самым в образовании многочисленных продуктов деструкции. В частности, не менее 20% уксусной кислоты при окислении метилэтилкетона получается через уксусный ангидрид, а циклогексильные эфиры моно- и дикарбоновых кислот при окислении циклогексана образуются преимущественно с участием адипинового ангидрида. Влияние реакций гомолитического распада перэфиров, образующихся при этерификации гидропероксидов ангидридами, на скорость инициирования и декарбонилирования в процессах автоокисления предстоит еще оценить. Думается, однако, что оно может быть весьма существенным.

Литература

1. Н.М.Эмануэль, Е.Т.Денисов, З.К.Майзус. *Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе*. Наука, Москва, 1965
2. Е.Т.Денисов, Н.И.Мицкевич, В.Е.Агабеков. *Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений*. Наука и техника, Минск, 1975
3. В.Я.Карножицкий. *Успехи химии*, **50**, 1963 (1981)
4. W.Pritzkov. *Wiss. Z. Tech.*, **27**, 702 (1985)
5. А.Л.Перкель, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **54**, 1376 (1981)
6. Г.М.Богомольный, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **57**, 1164 (1984)

7. А.А.Фокин, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **58**, 346 (1985)
8. А.А.Фокин, Б.Г.Фрейдин, Н.И.Волосатова, И.В.Бундина. *Журн. прикл. химии*, **61**, 341 (1988)
9. А.А.Фокин, Б.Г.Фрейдин. *Журн. орг. химии*, **25**, 1501 (1989)
10. Б.Г.Фрейдин, А.Л.Перкель. *Журн. прикл. химии*, **53**, 861 (1980)
11. Б.Г.Фрейдин, А.Л.Перкель, О.В.Бородина. *Журн. прикл. химии*, **58**, 2689 (1985)
12. А.Л.Перкель, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **52**, 1829 (1979)
13. А.Л.Перкель, Г.М.Богомольный, Р.В.Негинская, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **60**, 1590 (1987)
14. Б.Г.Фрейдин, А.Л.Перкель. *Журн. прикл. химии*, **54**, 2733 (1981)
15. А.Л.Перкель, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **55**, 395 (1982)
16. А.Л.Перкель, Б.Г.Фрейдин, Л.Ф.Новокрещенова. *Журн. прикл. химии*, **55**, 402 (1982)
17. А.Л.Перкель. *Журн. прикл. химии*, **64**, 1533 (1991)
18. О.В.Гольдман, А.Л.Перкель, Т.Я.Смирнова, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **57**, 1830 (1984)
19. А.Л.Перкель, Б.Г.Фрейдин, Р.В.Негинская, С.П.Столянова, Л.Е.Иванова. *Журн. прикл. химии*, **58**, 1572 (1985)
20. А.Л.Перкель. Автореф. дис. д-ра хим. наук. Санкт-Петербург. 1992
21. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ. Т.9. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1981
22. Е.Т.Денисов, Г.И.Ковалев. *Окисление и стабилизация реактивных топлив*. Химия, Москва, 1983
23. Н.К.Воскресенская, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **50**, 1315 (1977)
24. В.М.Потехин. Автореф. дис. д-ра хим. наук. Ленинград, 1972
25. R.K.Jensen, S.Korcsak, L.R.Mahoney, M.Zinbo. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7574 (1979)
26. Н.Ф.Трофимова, В.В.Харитонов, Е.Т.Денисов. *Докл. АН СССР*, **241**, 416 (1978)
27. W.Pritzkov, K.A.Muller. *Chem. Ber.*, **89**, 2321 (1956)
28. D.G.Hendry, C.M.Gould, D.Schuetzle, M.G.Syz, F.R.Mayo. *J. Org. Chem.*, **41**, 1 (1976)
29. W.Pritzkov, I.Hahn. *J. Prakt. Chem.*, **16**, 287 (1962)
30. А.С.Лявинец, К.А.Червинский, В.И.Беленков. *Журн. прикл. химии*, **61**, 588 (1988)
31. J.Andre, J.Lemaire. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4231 (1969)
32. В.Н.Белов, Л.А.Хейфиц, С.И.Вирезуб. В кн. *Реакции и методы исследования органических соединений. Кн. 10.* (Под ред. Б.А.Казанского). Госхимиздат, Москва, 1961. С.7
33. Ч.Х.Хассел. В кн. *Органические реакции*. Сб. 9 (Под ред. И.Ф.Луценко). Изд-во иностр. лит., Москва, 1959. 82
34. J.V. Lee, B.C. Uff. *Q. Rev.*, **21**, 429 (1967)
35. Y.Ogata, Y.Sawaki. *J. Org. Chem.*, **37**, 2953 (1972)
36. S.L.Friess. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2571 (1949)
37. Д.Марч. *Органическая химия. Т.4.* Мир, Москва, 1988
38. E.Hedaya, S.Winstein. *Tetrahedron Lett.*, 563 (1962)
39. J.C.Robertson, A.Swelin. *Tetrahedron Lett.*, 2871 (1967)
40. M.F.Hawthorne, W.D.Emmons, McCollum. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6393 (1958)
41. R.V.White, W.D.Emmons. *Tetrahedron Lett.*, 2953 (1962)
42. M.A. Winnik, V. Stoute. *Can. J. Chem.*, **51**, 2788 (1973)
43. B.W.Palmer, A.Fry. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2580 (1979)
44. А.Л.Перкель. *Журн. прикл. химии*, **62**, 1111 (1989)
45. А.Л.Перкель, Б.Г.Фрейдин, С.Г.Воронина, С.В.Гинтер, А.А.Фокин. *Журн. прикл. химии*, **62**, 2560 (1989)
46. П.Сайкс. *Механизмы реакций в органической химии*. Химия, Москва, 1991.
47. Пат. 3660433 США
48. Е.Т. Денисов, В.В. Харитонов, Е.Н. Распопова. *Кинетика и катализ*, **5**, 981 (1964)
49. Е.Т. Денисов. *Журн. физ. химии*, **37**, 1896 (1963)
50. Е.Т. Денисов. *Докл. АН СССР*, **146**, 394 (1962)
51. Л.К.Казанцева, В.В.Липес, В.И.Морозова, М.С.Фурман. *Кинетика и катализ*, **13**, 216 (1972)
52. В.В.Липес. Автореф. дис. д-ра хим. наук, Черногоровка. 1987
53. Р.В.Негинская. Автореф. дис. канд. хим. наук, Кемерово. 1986
54. В.Л.Антоновский. *Органические перекисные инициаторы*. Химия, Москва, 1972
55. Э.Дж.Э.Хавкинс. *Органические перекиси, их получение и реакции*. Химия, Москва, Ленинград, 1964
56. Е.К.Старостин, А.В.Александров, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 85 (1986)
57. S.Chubashi, H.Matsui, K.Yamamoto, S.Ishimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 789 (1969)
58. В.К.Цысковский, Б.Г.Фрейдин, Ю.Л.Москович. *Журн. прикл. химии*, **39**, 870 (1961)
59. И.В.Березин, В.Л.Иванов, Л.Ф.Казанская, Н.Н.Угарова. *Журн. физ. химии*, **39**, 3011 (1965)
60. Н.Л.Будейко, В.Е.Агабеков, Н.И.Мицкевич. *Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук*, **(6)**, 21 (1983)
61. С.Бенсон. *Термохимическая кинетика*. Мир, Москва, 1971
62. Ю.Н.Мартынов, Н.А.Гудова, И.И.Риф, В.М.Потехин. *Журн. прикл. химии*, **45**, 1837 (1972)
63. А.М.Сыроежко, В.М.Потехин, В.А.Проскураков. *Журн. прикл. химии*, **43**, 2295 (1970)
64. И.И.Риф, В.М.Потехин, В.А.Проскураков. *Журн. прикл. химии*, **45**, 2043 (1972)
65. А.М.Сыроежко, В.М.Потехин, В.А.Проскураков, В.В.Серов. *Журн. прикл. химии*, **44**, 597 (1971)
66. И.А.Опейда, В.И.Тимохин, В.Ф.Галат. *Теорет. и эксперим. химия*, **14**, 554 (1978)
67. А.Л.Перкель, С.Г.Воронина, Е.И.Шимко, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **64**, 592 (1991)
68. W.Langeneck, W.Pritzkov. *Chem. Techn.*, **4**, 391 (1952)
69. W.Pritzkov. *Chem. Ber.*, **87**, 1668 (1954)
70. W.Pritzkov. *Chem. Ber.*, **88**, 572 (1955)
71. A. Rieche. *Angew. Chem.*, **50**, 520 (1937)
72. A. Rieche. *Angew. Chem.*, **70**, 251 (1958)
73. A. Robertson, W.A. Waters. *J. Chem. Soc.*, **10**, 1574 (1948)
74. R.C. Fuson, H.L. Jackson. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1637 (1950)
75. A.G. Pinkus, W.C. Servoss, K.K. Lum. *J. Org. Chem.*, **32**, 2649 (1967)
76. A.G. Pinkus, M.Z. Hag, J.G. Lindberg. *J. Org. Chem.*, **35**, 2555 (1970)
77. И.И.Корсак, В.Е.Агабеков, Н.И.Мицкевич. *Нефтехимия*, **15**, 130 (1975)
78. Б.Г.Фрейдин, А.Л.Перкель. *Журн. прикл. химии*, **53**, 1611 (1980)
79. Y.Ogata, Y.Savaki. *J. Org. Chem.*, **41**, 373 (1976)
80. Y.Savaki, Y.Ogata. *J. Org. Chem.*, **41**, 2340 (1976)
81. Y.Savaki, Y.Ogata. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7324 (1976)
82. Ито К., С.Сакаи, И.Исии. *J. Chem. Soc. Jpn Ind. Chem. Soc.*, **68**, 2404 (1965)
83. W.H.Richardson, G.Ranney, F.C.Montgomery. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4688 (1974)
84. W.H.Richardson, V.F.Hodge, D.L.Stiggall, M.B.Yelvington, F.C.Montgomery. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6652 (1974)
85. I.Kamiya, T.Sugimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2442 (1977)
86. В.А.Яблоков. *Успехи химии*, **49**, 1711 (1980)
87. В.Я.Яблоков. В сб. *Химия органических пероксидов*. (Под ред. Н.М.Эмануэля). Волгоградский политехнический институт, Волгоград, 1982. С. 103
88. M.S.Kharasch, A.Fono, W.J.Nudenberg. *J. Org. Chem.*, **15**, 748 (1950)
89. Г.Беккер. *Введение в электронную теорию органических реакций*. Мир, Москва, 1977
90. J.D.Drulliner. *J. Org. Chem.*, **43**, 2069 (1978)
91. В.А.Ворошилов, Н.М.Ворошилова, А.Л.Перкель, Б.Г.Фрейдин, Т.И.Орлова. *Журн. прикл. химии*, **57**, 1568 (1984)
92. Г.Л.Шарипов, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов*. Наука, Москва, 1990
93. О.П.Яблонский, В.Л.Беляев, А.Н.Виноградов. *Успехи химии*, **41**, 1260 (1972)
94. Р.Шмид, В.Сапунов. *Неформальная кинетика*. Мир, Москва, 1985
95. В.Л.Антоновский, В.А.Терентьев. В кн. *Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления*. (Под ред. Н.М.Эмануэля). Химия, Москва, 1969. С. 442
96. Y.Sawaki, Y.Ogata. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5412 (1977)
97. Y.Sawaki, Y.Ogata. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 856 (1978)
98. И.И.Корсак, В.Е.Агабеков, Н.И.Мицкевич. *Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук*, **6**, 28 (1974)
99. И.А.Белков, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **62**, 1596 (1989)
100. И.А.Белков, Б.Г.Фрейдин. *Кинетика и катализ*, **32**, 23 (1990)

101. И.А.Белков, Б.Г.Фрейдin. *Кинетика и катализ*, **30**, 1224 (1989)
102. P.M.Cullis, J.R.P.Arnold, M.Clark, R.Howell, M.De Mira, M.Naylor, D.Nicholls. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1088 (1987)
103. T.Greibrokk. *Acta. Chem. Scand.*, **27**, 3365 (1973)
104. Г.Е.Заиков, З.К.Майзус. *Журн. физ. химии*, **40**, 211 (1966)
105. И.И.Корсак, В.А.Агабеков, Н.И.Мицкевич. *Вестн АН БССР, Сер. хим. наук*, (4), 18 (1974)
106. В.Г.Глуховцев, Ю.В.Ильин, А.В.Игнатенко, Н.В.Славинский, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2156 (1980)
107. Л.П.Степовик, В.А.Додонов, Г.Н.Смыслова. *Журн. общ. химии*, **62**, 123 (1992)
108. W.Frankvoort. *Thermochim. Acta*, **25**, 35 (1978)
109. C. Bunton. *Peroxide Reactions Mechanisms* (Ed. L. Edwards). Int. Publ., New York, London, 1962
110. H. Kwart, N.J. Wegemer. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2746 (1961)
111. Б.Г.Фрейдin, Г.М.Богомольный. В кн. *IX Всесоюз. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. Тез. докл.* Горький, 1990. С. 160
112. А.Л.Перкель. В кн. *Химия дикарбонильных соединений. (Тез. докл. VII Всесоюз. конф. посвященной 100-летию со дня рождения проф. Г.Ванага)*. Рига, 1991. С. 151
113. P. Karrer, Ch. Cochand, N. Neuss. *Helv. Chim. Acta*, **29**, 1836 (1946)
114. P. Karrer, L. Schneider. *Helv. Chim. Acta*, **30**, 859 (1947)
115. P. Karrer, R. Schwyzer, A. Neuwirth. *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1210 (1948)
116. P. Karrer, Th. Hohl. *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1932 (1949)
117. P. Karrer, F. Naab. *Helv. Chim. Acta*, **32**, 950 (1949)
118. P.S.Bailey, Y.-G.Chang. *J. Org. Chem.*, **27**, 1192 (1962)
119. R.Criegee, M.V.Lederer. *Liebigs Ann. Chem.*, **583**, 29 (1953)
120. Г.М.Богомольный, Б.Г.Фрейдin. *Журн. прикл. химии*, **54**, 1261 (1981)
121. Г.М.Богомольный, Б.Г.Фрейдin. *Журн. прикл. химии*, **61**, 2597 (1988)
122. Р.В.Кучер, И.А.Опейда, Л.Г.Нечитайло, М.А.Симонов. *Кинетика и катализ*, **22**, 332 (1981)
123. О.А.Бориславский, В.В.Реутский, Е.Н.Мокрый, Т.И.Дроздова, Л.В.Петров, В.М.Соляников. *Нефтехимия*, **28**, 90 (1988)
124. И.В.Березин, А.Н.Рагимов. *Журн. физ. химии*, **35**, 842 (1961)
125. И.В.Березин, Л.С.Варданян, Б.Г.Дзантиев, Н.Ф.Казанская, Н.М.Эмануэль. *Журн. физ. химии*, **31**, 340 (1957)
126. Б.Г.Фрейдin. *Журн. прикл. химии*, **36**, 1101 (1963)
127. Хасан Ф. Фахрф, М.П. Манаков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **13**, 705 (1970)
128. Б.Г.Фрейдin. Автореф. дис. д-ра хим. наук, Москва, 1972
129. Д.Ю.Бродский, Л.А.Дементьева, А.В.Иогансен. *Химия и технология продуктов органического синтеза. Производство капролактама*, Вып. 5, 1976, С. 86
130. W. Pritzkow, V. Voerckel. *Oxid. Commun.*, **4**, 223 (1983)
131. J.K. Vollenweider, H.Paul. *Int. J. Chem. Kinet.*, **18**, 791 (1986)
132. V. Haisman, P.Stampachova, Y. Vselak, V. Chvanovsky. *Oxid. Commun.*, **4**, 229 (1983)
133. С.А.Маслов, Бломберг. *Успехи химии*, **45**, 303 (1976)
134. А.Л.Перкель, Б.Г.Фрейдin. *Журн. аналит. химии*, **48**, 353 (1993) 1a
135. К. Ито, С. Сакаи, И. Исии. *J. Chem. Soc. Jpn Ind. Chem. Soc.*, **68**, 2401 (1965)
136. E. Rafii, L. Lena, J. Metzger. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84**, 21 (1975)
137. E. Rafii, L. Lena, J. Metzger. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84**, 35 (1975)
138. Мартемьянов В.С. Автореферат дис. д-ра хим. наук. Черноголовка, 1987
139. Б.И. Черняк, Г.И. Донец. *Журн. орг. химии*, **17**, 2294 (1981)
140. Воронина С.Г., Перкель А.Л., Фрейдin Б.Г. *Журн. прикл. химии*, **65**, 2079 (1992)
141. Г.М. Богомольный, Н.А. Миранцова, Н.Н. Пинтегова, Б.Г. Фрейдin. *Журн. прикл. химии*, **56**, 627 (1983)
142. В.С. Мартемьянов. *Нефтехимия*, **26**, 753 (1986)
143. V.S. Martemyanov, V.N. Khlebnikov, J.A. Chushkina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **25**, 357 (1984)
144. В.С. Мартемьянов, В.Н. Хлебников, Л.М. Лапкин, З.Ф. Шарафутдинов, Л.Н. Гайсина. *Кинетика и катализ*, **25**, 781 (1984)
145. В.С. Мартемьянов, В.Н. Хлебников, З.Ф. Шарафутдинова. *Докл. АН СССР*, **276**, 1416 (1984)
146. С.Г. Воронина, А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдin. *Кинетика и катализ*, **33**, 266 (1992)
147. С.Г. Воронина, А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдin. *Журн. прикл. химии*, **65**, 2084 (1992)
148. J.A. Howard, S. Korcek. *Can. J. Chem.*, **48**, (1970)
149. Е.И. Бунеева, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдin. *Кинетика и катализ*, **31**, 1330 (1990)
150. Н.Н. Поздеева, Е.Т. Денисов, В.С. Мартемьянов. *Кинетика и катализ*, **22**, 912 (1981)
151. P.J. Sniegowski. *ASLE Trans.*, **20**, 282 (1977)

THE CHANNELS OF BREAKING CARBON CHAIN IN THE PROCESS OF LIQUID PHASE OXIDATION OF SATURATED COMPOUNDS

A.L. Perkel, S.G.Voronina, **B.G.Freidin**

Kuzbass State Technical University

28, Vesennaya, 650026, Kemerovo, Ukraine, Fax (3842)23-0808

The reaction routes resulting in destruction of carbon chain in the process of liquid phase oxidation of saturated hydrocarbons and their oxygenated derivatives are reviewed. Relative importance of these routes and the influence of the structure of substrate and oxidation conditions on this importance are discussed.

Bibliography — 107 references

Received 5th April 1993