

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. БЕРЕЗИН и Е. Т. ДЕНИСОВ

**ОСНОВНЫЕ ПРОДУКТЫ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ЦИКЛОГЕКСАНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА И ИХ РОЛЬ
В ПРОЦЕССАХ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 20 III 1954)

Изучение кинетики и химизма реакции окисления углеводов — одна из наиболее актуальных задач в области химической переработки углеводов (¹). Исследование химического состава продуктов окисления циклогексана было проведено в качестве подготовительного этапа кинетического исследования этой реакции, однако результаты работы имеют и самостоятельное значение. Литературные данные о составе продуктов окисления циклогексана крайне ограничены; в одном из патентов указывается, что при 142—145° и 7 атм. продукт реакции состоит из 28,4% циклогексанона, 29,6% циклогексанола, циклогексильных эфиров различных кислот, адипиновой кислоты, δ -формилвалериановой кислоты, ϵ -гидроксикапроновой кислоты, 1,2-циклогександина и простого дициклогексильного эфира (²). В другой работе была выделена гидроперекись циклогексила (³).

В настоящем исследовании окисление циклогексана проводилось в автоклаве кислородом воздуха при давлении от 10 до 100 атм. и температурах 125—155°. В результате окисления образуются два слоя. Верхний слой представляет собой раствор продуктов реакции в циклогексане, нижний слой состоит из жидких продуктов окисления и значительного количества твердых кислот. Количественное разделение продуктов верхнего слоя показало, что 95 мол.% всех спиртов составляет циклогексанол, 97 мол.% всех карбонильных соединений составляет циклогексанон. Из эфиров были обнаружены моно- и дициклогексильные эфиры адипиновой кислоты. Была найдена капроновая кислота. Состав продуктов реакции в верхнем слое после отгонки непрореагировавшего циклогексана следующий ($t = 141^\circ$, продолжительность окисления 5 час.): циклогексанон 48,1%; циклогексанол 14,4%; дициклогексиладипат 12,8%; моноциклогексиладипат 4,9%; капроновая кислота 4,8%; потери и неидентифицированные продукты 15,0%. В нижнем слое были обнаружены эти же продукты и, кроме того, адипиновая и муравьиная кислоты в следующих количествах: циклогексанон 3,6%; циклогексанол 4,26%; дициклогексиладипат 2,2%; моноциклогексиладипат 11,1%; адипиновая кислота 42,9%; капроновая кислота 4,8%; муравьиная кислота 0,48%; вода ~ 20%; потери и неидентифицированные продукты ~ 10%. При небольших глубинах окисления циклогексана образуется до 1,5% гидроперекиси циклогексила, которая была выделена нами в виде ее натриевой соли. Выход чистой гидроперекиси составил 70% от общего содержания гидроперекисных соединений.

Процессы фазообразования, которыми сопровождается жидкофазное окисление циклогексана, сильно затрудняют изучение кинетики этой

реакции. При температуре 135° и давлении 33 атм. фазообразование по охлаждении окисленного C_6H_{12} начинается через 4 часа после начала реакции. До этого момента концентрации продуктов реакции в отборах в точности равны концентрациям в сфере реакции. Представление о соотношении количеств продуктов в слоях после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры для более глубоких стадий реакции дает

Таблица 1

Вещество	Верхний слой	Нижний слой
Перекись	13,6	0,27
Кетон	51,0	16,0
Спирт	25,0	23,4
Кислота	10,0	66,5
Эфир	15,1	13,9
Вода	Мало	135

табл. 1, где содержание выражено в миллиэквивалентах на весь слой (перекись и вода даны в миллимолях).

При температуре опыта (125—155°) соотношение компонентов в слоях иное. Оценка этого изменения была проведена для одного из опытов с большой глубиной окисления (верхний слой 103,5 г, нижний 53,3 г). При нагревании до 135° концентрация кислоты в верхнем слое увеличилась на 375%, спирта на 400%, кетона же на 23%. Изучение кинетики окисления циклогексана удобно вести, анализируя в отборах лишь верхний слой. Полученные данные показывают, что это вполне приемлемо в отношении гидроперекиси циклогексила и циклогексанона, меняющих при охлаждении до комнатной температуры свою концентрацию в верхнем слое весьма незначительно. Этого нельзя сказать о кислотах и циклогексаноле, поэтому рассмотрение кинетического поведения последних следует ограничивать моментами реакции, предшествующими началу фазообразования.

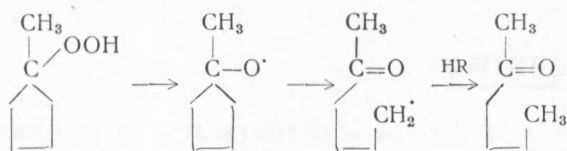
Сравнение слоев в различных опытах показывает, что их состав не очень сильно изменяется в зависимости от температуры, добавок, времени реакции, давления. Состав слоев, полученных в различных опытах, дан в табл. 2, где концентрация выражена в миллиэквивалентах на 1 г слоя (вода дана в миллимолях).

Таблица 2

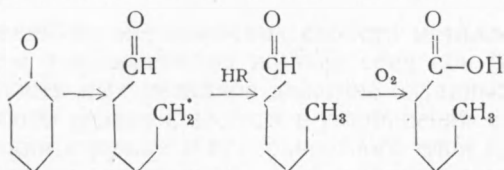
Вещество	Условия опыта					
	135°, 33 атм., 7 ч. 30 м., вес слоя 10,8 г	135°, 33 атм., 5 ч. 40 м., вес слоя 53,3 г; добавка 23,4 г $C_6H_{10}O$	125°, 3 атм., 14 ч. 40 м., вес слоя 5,9 г	145°, 33 атм., 5 ч. 0 м., вес слоя 60,0 г	135°, 100 атм., 8 ч. 30 м., вес слоя 12,0 г	
Кислота	6,2	6,1	7,4	7,0	6,7	
Кетон	1,5	2,0	1,2	1,4	1,7	
Эфиры	1,3	2,3	1,7	1,7	2,1	
Спирт	2,2	1,9	2,1	1,7	2,1	
Вода	12,5	7,1	10,2	15,6	7,5	

Хотя полученные данные недостаточны для того, чтобы делать выводы о механизме реакции окисления в целом, возможно обсудить вопрос о путях образования капроновой кислоты, которая в прежних работах по окислению циклогексана не была обнаружена. Образование этой кислоты интересно тем, что одна из метиленовых групп молекулы циклогексана превращается в метильную. Таким образом, при размыкании цикла один из концевых углеродных атомов восстанавливается, в то время как другой окисляется до карбоксильной группы. Примеры разрывов углеродных связей, сопровождающиеся такого рода явлениями, описаны в литературе. При окислении нафтенных с боковыми цепями были получены кетоны, у которых одна из метильных групп образовалась из метиленовой группы кольца⁽³⁾. Согласно современным представлениям можно считать, что образование такого рода кетонов является следствием изомериз-

зации соответствующих спиртовых радикалов (⁴). В случае метилциклопентана механизм образования и изомеризации спиртового радикала можно представить следующим образом:



Таков же, по всем данным, и путь образования капроновой кислоты при окислении циклогексана:



Было специально показано, что в условиях наших опытов альдегиды с очень большой скоростью окисляются до соответствующих кислот. Образование исходного спиртового радикала может происходить как за счет распада гидроперекиси циклогексила, так и за счет отрыва атома водорода от гидроксильной группы циклогексанола каким-либо свободным радикалом.

Рассмотренные данные позволяют считать, что изомеризация свободного спиртового радикала с образованием альдегида или кетона является общей закономерностью в ряду нафтеннов. Следует, однако, отметить, что если у радикалов с кислородом у третичного атома углерода эта изомеризация протекает довольно легко, то в случае радикала циклогексанола она идет значительно труднее.

Авторы выражают благодарность проф. Н. М. Эмануэлю, обратившему их внимание на необходимость детального рассмотрения процесса фазообразования при окислении жидких углеводородов, а также за интерес к работе.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, 1949. ² E. J. du Pont de Nemours and Co, Brit. Pat. 633354, 12, 12, 1949. ³ A. Farkas, E. Pasaglia, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3333 (1950). ⁴ G. Chavanne, O. Miller, Bull. Soc. Chim. Belg., **40**, 611 (1931). ⁵ E. G. E. Havkins, J. Chem. Soc., 1950, 2801.