

УДК 544.4.032.7

## КАНАЛЫ ОБРАЗОВАНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ C<sub>6</sub> В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

© 2019 г. А. Л. Перкель<sup>1</sup>, С. Г. Воронина<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,  
Институт химических и нефтегазовых технологий, Кемерово, Россия

\*E-mail: perkel2@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.03.2018 г.

После доработки 09.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Изучена кинетика накопления основных и побочных продуктов при некатализируемом и катализируемом нафтенатом кобальта окислении циклогексана при 150°C. 6-Гидроксигексановая, 6-оксогексановая и адипиновая кислоты при окислении циклогексана, циклогексанона и 2-гидроксициклогексанона накапливаются параллельно. Критическое рассмотрение известных путей их образования и реакционной способности возможных предшественников свидетельствует о преимущественном образовании 6-гидроксигексановой кислоты на стадии окисления циклогексанола, адипиновой кислоты из 2-гидроксициклогексанола.

*Ключевые слова:* циклогексан, циклогексанон, 2-гидроксициклогексанон, жидкофазное окисление, 6-гидроксигексановая кислота, 6-оксогексановая кислота, адипиновая кислота, каналы образования

DOI: 10.1134/S0028242119070128

Бифункциональные карбоновые кислоты C<sub>6</sub> (адипиновая, 6-гидрокси- и 6-оксогексановые) являются одними из основных побочных продуктов в процессе окисления циклогексана до циклогексанола и циклогексанона [1, 2]. Каналы их образования остаются предметом дискуссии. Предполагается [1, 3–5], что адипиновая и 6-оксогексановая кислоты образуются из циклогексанона. Путем измерения активности побочных продуктов в опытах соокисления меченного C<sup>14</sup> циклогексана с добавкой не меченого циклогексанона и не меченого циклогексана с добавкой меченного C<sup>14</sup> циклогексанона показано, что 86–95% адипиновой кислоты при окислении циклогексана образуется через циклогексанон [3]. Позднее на основании изучения кинетики накопления побочных продуктов на начальных стадиях некатализируемого и катализируемого ацетатами кобальта(II) и кобальта(III) окисления циклогексана авторы [6–8] пришли к выводу о преимущественном образовании адипиновой, 6-гидрокси- и 6-оксогексановой кислот из циклогексаноильных радикалов. Это противоречит данным о существенном снижении селективности процесса окисления циклогексана даже при низкой конверсии вследствие вовлечения спирта и кетона в радикально-цепной процесс [1, 9]. Предлагаемые в работах [6–8] гипотетические механизмы включают внутримолекулярную изо-

меризацию (передачу цепи) через 7- и 9-членные переходные состояния, что маловероятно из-за возрастания энтропийного барьера при образовании свернутой конформации ациклической молекулы [10].

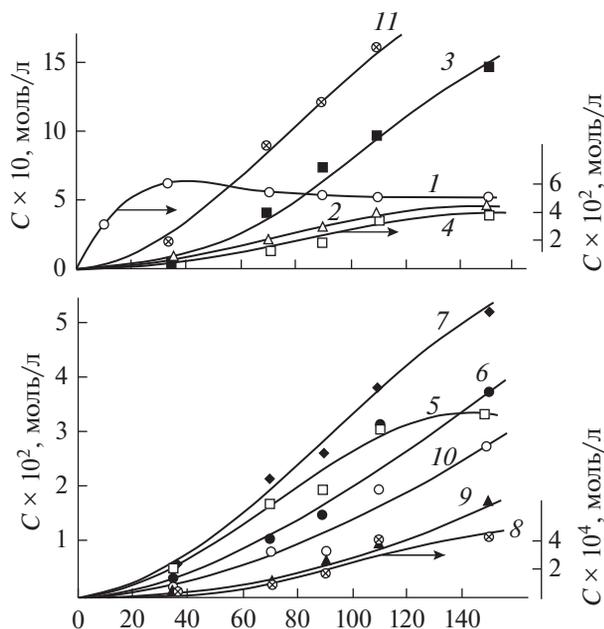
Настоящая работа посвящена изучению кинетики накопления целевых и основных побочных продуктов в некатализируемой и катализируемой нафтенатом кобальта реакции жидкофазного окисления циклогексана и обсуждению возможных каналов образования адипиновой, 6-гидрокси- и 6-оксогексановой кислот.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексан квалификации ч. очищали по методике [11]. Т. кип. 80.5°C (известное значение 80.738°C [11]).

Циклогексан окисляли кислородом в барботажном реакторе из нержавеющей стали при 150°C и давлении 1.47 МПа без катализатора и с 8.5 × 10<sup>-4</sup> моль/л нафтената кобальта(II). Точность поддержания температуры составляла ±1°C.

Суммарное содержание пероксидных соединений в окисленном циклогексане определяли иодометрическим титрованием [12, 13], а остальные продукты – методом ГЖХ. Для предотвращения искажающего влияния пероксидных соединений на результаты определения непероксидных про-



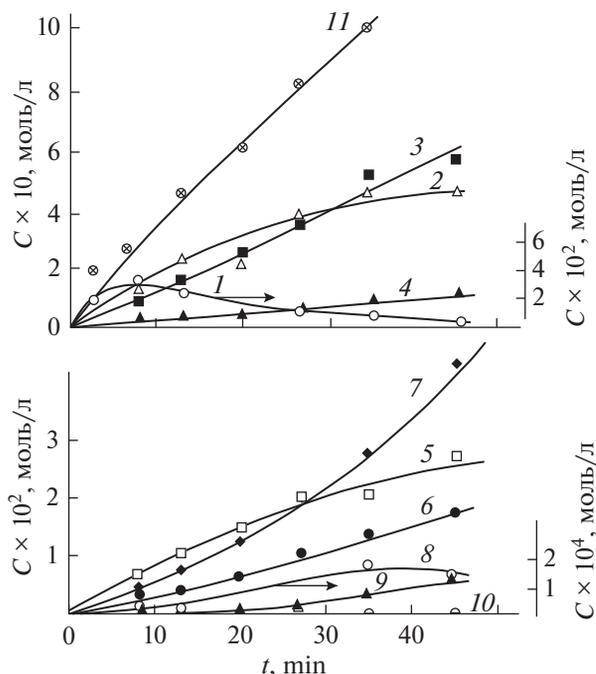
**Рис. 1.** Кинетические кривые накопления продуктов некатализируемого окисления циклогексана при 150°C: 1 – пероксиды, 2 – циклогексанол, 3 – циклогексанон, 4 – 2-гидроксициклогексанон и 2-гидропероксициклогексанон, 5 – 6-гидроксигексановая кислота, 6 – 6-оксигексановая кислота, 7 – адипиновая кислота, 8 – адипиновый ангидрид, 9 – моноциклогексиладипинат, 10 –  $\epsilon$ -капролактон, 11 – сумма продуктов окисления.

дуктов, пробы непосредственно после отбора восстанавливали трифенилфосфином. 2-Гидроксициклогексанон анализировали после ацетилирования уксусным ангидридом в среде пиридина. Карбоновые кислоты, а также моноциклогексиладипинат перед определением переводили в метиловые эфиры обработкой диазометаном. Методики подготовки проб, условия определения и метрологические характеристики методов приведены в работах: циклогексанола и 2-гидроксициклогексанона [14], циклогексанона [15], соединений с карбоксильными группами [14], адипинового ангидрида [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с поставленной задачей изучена кинетика накопления продуктов при некатализируемом и катализируемом нафтенатом кобальта окислении циклогексана при 150°C (рис. 1 и 2). Рассмотрение кинетической кривой накопления суммы продуктов окисления показывает, что в некатализируемой реакции наблюдается индукционный период, после окончания которого циклогексан окисляется практически с постоянной скоростью (рис. 1).

Ход аналогичной кривой в катализируемой солью кобальта(II) реакции указывает на отсут-



**Рис. 2.** Кинетические кривые накопления продуктов окисления циклогексана при 150°C в присутствии нафтената кобальта(II). Обозначение кривых см. рис. 1.

ствии индукционного периода; скорость окисления выше, чем в некатализируемом процессе, но и в этом случае заметного автоускорения не наблюдается. Отсутствие автоускорения в обоих опытах не может быть объяснено постоянством скорости реакций вырожденного разветвления – гомолитического распада циклогексилгидропероксида.

Их роль, напротив, должна увеличиваться в результате накопления кислородсодержащих соединений (циклогексанола, циклогексанона, 2-гидроксициклогексанона и др.), существенно ускоряющих распад циклогексигидропероксида, в том числе и гомолитический [5, 17]. Очевидно, ускорение за счет увеличения скорости вырожденного разветвления компенсируется факторами, замедляющими радикально-цепной процесс. К их числу можно отнести изменение состава пероксильных радикалов из-за вовлечения в реакцию окисления циклогексанола, циклогексанона, 2-гидроксициклогексанона и др., а также уменьшение активности пероксильных радикалов вследствие их сольватации кислородсодержащими соединениями [5, 17].

Ход кинетических кривых накопления пероксидных соединений и суммы непероксидных продуктов (рис. 1 и 2) свидетельствует о преимущественном образовании последних из первых. Очевидно, необрывающие каналы рекомбинации пероксильных радикалов:



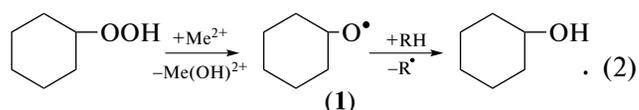
установленные при окислении циклогексанола [18] и 2-гидроксициклогексанола [19] при окислении циклогексана не имеют заметного значения.

Адипиновая, 6-гидрокси- и 6-оксогексановая кислоты на начальных стадиях некатализируемого окисления накапливаются параллельно и в близких количествах (рис. 1). В катализируемой нафтеном кобальта реакции начальная скорость накопления 6-гидроксигексановой кислоты в 1.8 раза выше, чем адипиновой кислоты (рис. 2). Через 20 мин после начала окисления скорость образования 6-гидроксигексановой кислоты снижается, адипиновой кислоты, напротив, увеличивается и она становится основным карбоксилсодержащим продуктом реакции. Это не противоречит представлениям Германса и соавт. [6–8] об образовании 6-гидроксигексановой и адипиновой кислот из циклогексилокисильного радикала, но и не доказывает преимущественного образования адипиновой кислоты из 6-гидроксигексановой, поскольку предполагаемый промежуточный продукт такого превращения – 6-оксогексановая кислота в начале некатализируемого и катализируемого окисления накапливается параллельно с адипиновой кислотой (рис. 1 и 2).

Известно, что адипиновая, 6-гидрокси- и 6-оксогексановая кислоты могут получаться не только из циклогексилокисильного радикала [6–8], но и на стадиях окисления циклогексанола [1, 4, 5], циклогексанола [1, 4, 5, 20, 21] и 2-гидроксициклогексанола [5, 6, 19, 22]. Поэтому целесообразно критически

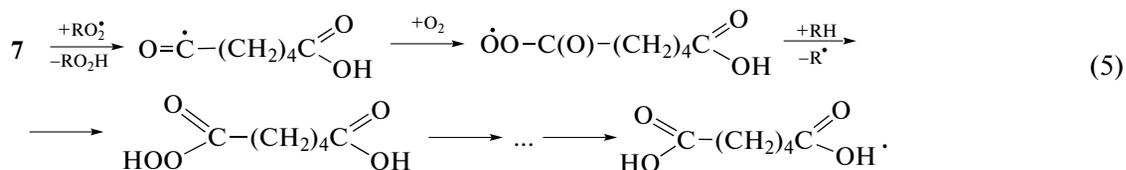
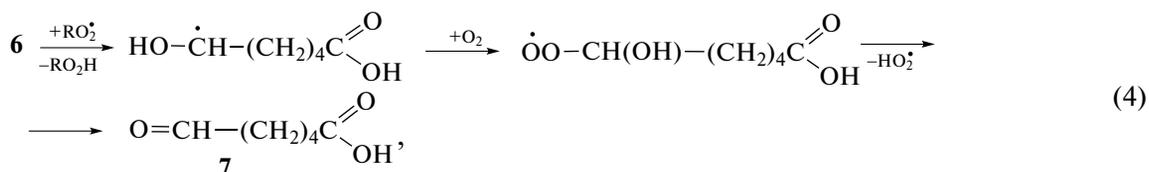
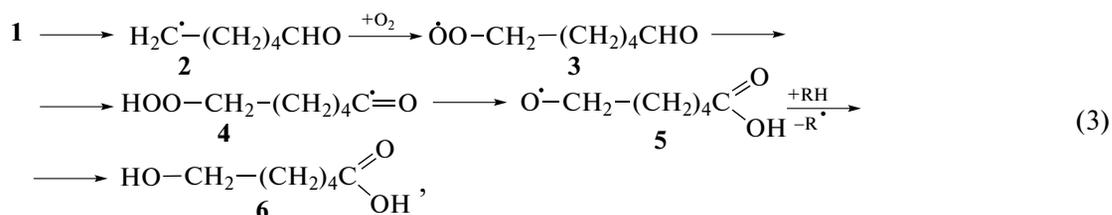
рассмотреть все альтернативные каналы образования этих соединений.

**Образование бифункциональных кислот C<sub>6</sub> из циклогексилокисильного радикала (1).** Циклогексилокисильный радикал образуется при термическом, каталитическом и индуцированном свободными радикалами распаде циклогексилгидропероксида [1, 4, 5, 17]. Гомолитический распад последнего ускоряют кислородсодержащие соединения (спирты, кетоны, карбоновые кислоты и др.) [1, 5, 17]. Основное направление превращения **1** в среде окисляющегося циклогексана – дегидрирование субстрата с образованием циклогексанола [1, 4, 5]:



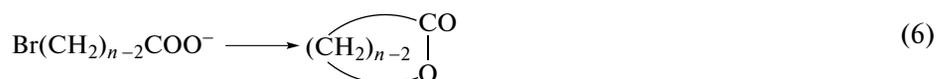
В существенно меньшей степени **1** подвергается деструктивному распаду с раскрытием циклогексанового кольца, приводящему к 6-оксогексильному радикалу **2** [4, 5]. При термическом распаде *трет*-бутилциклогексилпероксида в циклогексане при 140°C 56% циклогексилоксирадикалов превращаются в циклогексанол [4].

В работах [6–8] предполагается, что побочные продукты при окислении циклогексана (145°C, конверсия до 7.5%) образуются преимущественно в результате радикально-цепных превращений радикала **2**. Согласно [6] **2** в среде окисляющегося циклогексана последовательно превращается в 6-гидроксигексановую (реакции (3)), 6-оксогексановую (реакции (4)) и адипиновую (реакции (5)) кислоты:



Нельзя отрицать принципиальную возможность превращения в процессе окисления циклогексана первичных гидрокси- и альдегидных групп в карбоксильные. Однако, вероятность протекания ряда стадий превращений (3)–(5) представляется низкой. Переход **3** в **4** и **4** в **5** должен происходить через 9 и 7-членные переходные состояния. Известно [10], что при образовании больших цик-

лов по мере возрастания числа звеньев все менее вероятным становится образование циклического переходного состояния. Это связано с возрастанием энтропийного барьера для образования свернутой конформации ациклической молекулы [10]. При циклизации  $\omega$ -бромкарбоновых кислот в лактоны



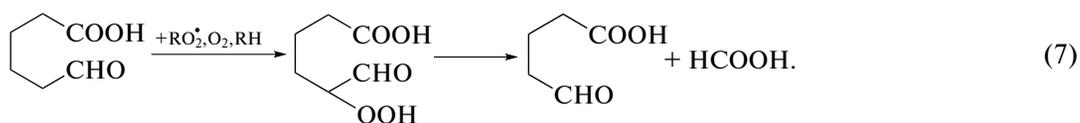
относительная скорость реакции (6) при 150°C составляет [10]:

Число атомов в цикле	5	6	7	8	9	10	11
Относительная скорость	$1.5 \times 10^6$	$1.7 \times 10^4$	97.3	1.00	1.12	3.35	8.51

То, что внутримолекулярные превращения **3** в **4** и **4** в **5** мало конкурентоспособны с соответствующими межмолекулярными взаимодействиями свидетельствуют и данные работы [23], получен-

ные при изучении направленности отрыва атомов водорода  $\omega$ -формильными радикалами (табл. 1).

Селективность превращения **2** в 6-гидрокси-гексановую, 6-оксогексановую и адипиновую кислоты должны снижать и побочные реакции декарбонилирования (например, радикала **2** [5]) и декарбоксилирования [5], вероятность протекания которых в условиях окисления циклогексана достаточно велика. Окисление 6-оксогексановой кислоты по СН-связям в положении 5 приводит к муравьиной кислоте и 5-оксогексановой кислоте, обнаруженным в составе продуктов окисления циклогексана [24]:

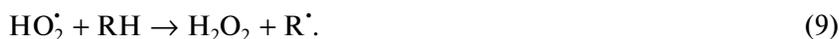
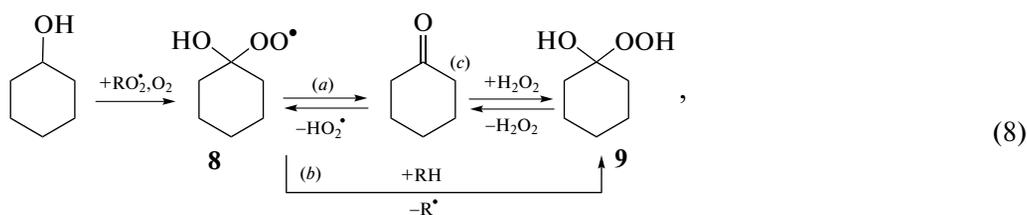


**Образование бифункциональных кислот C<sub>6</sub> из циклогексанола и циклогексанола.** Циклогексанол в условиях радикально-цепного процесса окисляется преимущественно по  $\alpha$ -СН-связям (реакция (8)) [1, 5]. Цепь ведут преимущественно ради-

калы  $\text{HO}_2^{\cdot}$  (реакция (9)), и существуют подвижные равновесия между циклогексаноном и  $\alpha$ -гидроксициклогексилпероксирадикалом (**8**) (реакция (8a)) [25], а также циклогексаноном и  $\alpha$ -гидроксициклогексилгидропероксидом (**9**) [5, 17, 26].

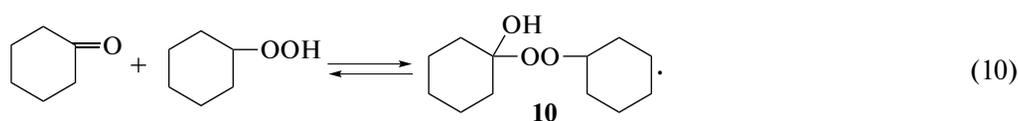
**Таблица 1.** Влияние размера циклического переходного состояния на направленность отрыва атомов водорода  $\omega$ -формильным радикалом ( $\cdot(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$ ) (160°C, додекан, N<sub>2</sub>) [23]

$\cdot(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$	Число атомов в переходном состоянии (N)	Направление отрыва атома Н, %		
		внутримолекулярный из -СНО	из растворителя	другие СН-связи радикала
$n = 4$	$N = 6$	74	12	14
$n = 5$	$N = 7$	29	19	52
$n = 6$	$N = 8$	38	8	54



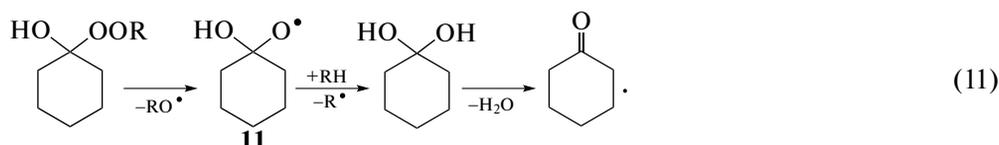
При наличии в реакционной среде гидропероксидов, например, циклогексилгидропероксида или 2-гидропероксициклогексанона, происхо-

дит их обратимое присоединение к циклогексанону с образованием полуперкетеля (**10**) [1, 4, 5, 17].



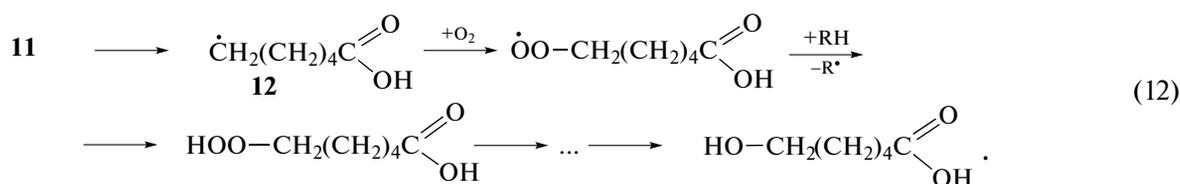
Соединения **9** и **10**, помимо диссоциации на циклогексанон и соответствующее пероксид-

ное соединение, подвергаются гомолизу [4, 5, 17]:



1-Гидроксициклогексилокисильный радикал (**11**) при температурах ниже 80°C преимущественно отрывает атом водорода от субстрата с регенерацией циклогексанона (реак-

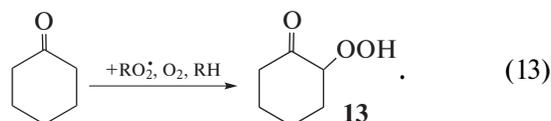
ция (11)). При более высоких температурах возможна деструкция **11** с раскрытием цикла, приводящая к ω-карбоксиалкильному радикалу **12** [4, 5]:



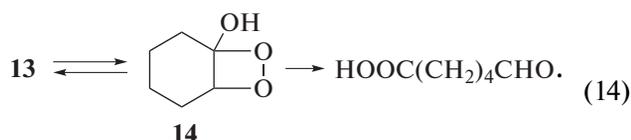
Радикал **12** может дегидрировать субстрат с образованием гексановой кислоты или присоединять кислород, превращаясь в ω-карбоксигидропероксид, а затем и в 6-гидроксигексановую кислоту (реакция (12)) [4, 5].

Циклогексанон подвергается окислению по свободно-радикальному механизму преимущественно по α-СН-связям, реакционная способность которых существенно выше С-Н-связей в

циклогексане [27], с образованием 2-гидропероксициклогексанона (**13**):

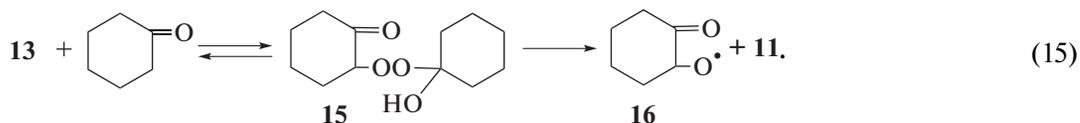


Превращение **13** в 6-оксогексановую кислоту может происходить через диоксетановый интермедиат **14** [5]:

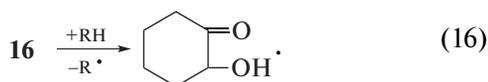


**13**, также как циклогексилгидропероксид, может вступать в межмолекулярные взаимодей-

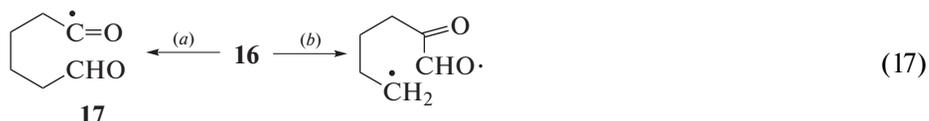
ствия с кислородсодержащими соединениями, которые будут ускорять его гомолитический распад. В окисляющемся циклогексаноне предпочтительна реакция с субстратом с образованием полуперкетала **15**, распадающегося с образованием **11** и 2-оксоциклогексилокисильного радикала **16** [1, 4, 5, 17]:



Радикал **16** превращается в 2-гидроксициклогексанон [5, 19, 20, 22, 28, 29]:

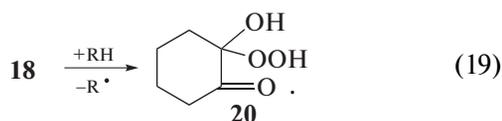
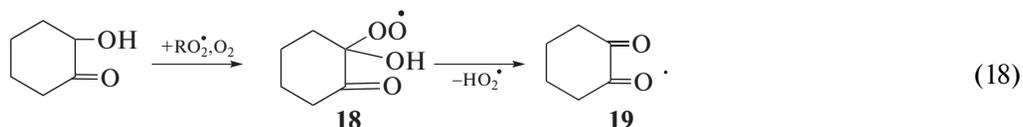


Возможны два направления превращения 2-оксоциклогексилоксирадикала **16** с деструкцией углеродной цепи. Направление **17a** объясняет образование в процессе окисления циклогексанаона 6-оксогексановой кислоты, моноперадипиновой и адипиновой кислот [1, 4, 5]:



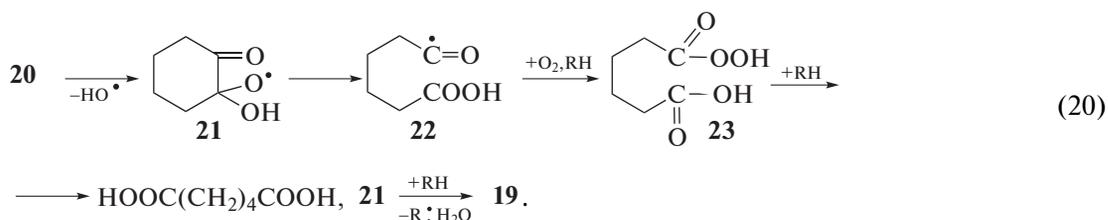
**Образование бифункциональных кислот C<sub>6</sub> при окислении 2-гидроксициклогексанаона.** Окисление 2-гидроксициклогексанаона происходит по радикально-цепному механизму по наиболее реакционноспособной α-C-H-связи [5, 19, 20, 28]. Пероксильный радикал **18** либо

отщепляет радикал HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, превращаясь в 1,2-циклогександион (**19**) [5] (реакция (18)), либо отрывает водород от субстрата с образованием 2-гидрокси-2-гидропероксициклогексанаона **20** (реакция (19)):



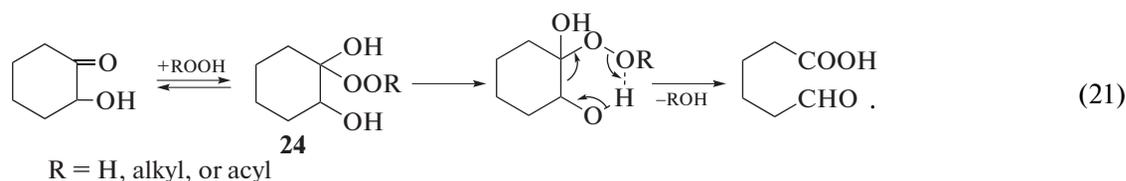
Соединение **20** обратимо диссоциирует на 1,2-циклогександион и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или подвергается деструкции по гомолитическому и негомолитиче-

ским механизмам [5, 28]. Гомолитический распад **20** происходит преимущественно с деструкцией углеродной цепи и в присутствии кислорода приводит к адипиновой кислоте (через стадию адипиновой моноперокси кислоты **23**) [5, 28]. В меньших количествах при этом образуется и **19** (реакция (20)):



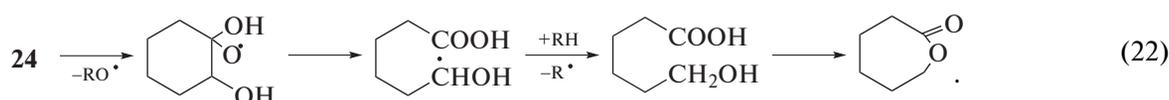
При сопоставлении потенциального выхода пероксикислоты с выходом адипиновой кислоты при окислении 2-гидроксициклогексана при 50°C, было найдено, что около 50% адипиновой кислоты образуется по реакции (20) [5, 28]. Вторая половина адипиновой кислоты образовывалась параллельно с адипиновым ангидридом в результате перциклической перегруппировки **20** через диоксетановый и оксирановый интермедиаты, соответственно [5, 28]. 2-Гидроксициклогексанон участвует не только в радикально-цепном окислении, но и

взаимодействует с пероксидными соединениями. Эффективные константы скорости распада *tert*-бутилгидропероксида при 150°C в присутствии эквимольных добавок циклогексанола, циклогексана и 2-гидроксициклогексана составляют ( $k_{эф} \times 10^4, c^{-1}$ ): 0.17, 0.20, 10.0, соответственно [5, 22]. Взаимодействие может включать присоединение пероксидного соединения по карбонильной группе 2-гидроксициклогексана и приводить к 6-оксогексановой кислоте [5, 22, 28]:



При введении 2-гидроксициклогексана в окисляющийся при 123°C метилэтилкетон наблюдалось практически полное торможение окисления последнего [22], возобновившегося после количественного превращения 2-гидроксициклогексана в адипиновые ан-

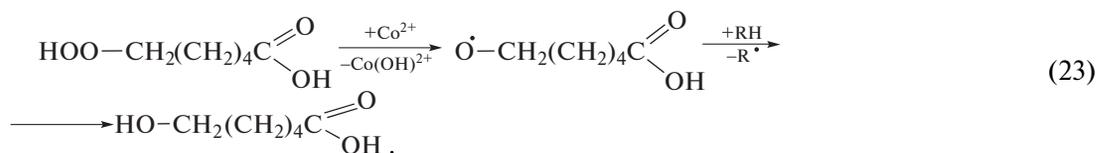
гидрид и кислоту (очевидно, через **20**), 6-оксогексановую кислоту (реакции типа (21)), а также в 6-гидроксигексановую кислоту и  $\epsilon$ -капролактон. Образование последних, наиболее вероятно, связано с гомолитическим распадом **24**:



Таким образом, существует несколько параллельных и последовательно-параллельных каналов образования 6-гидроксигексановой, 6-оксогексановой и адипиновой кислот, разделить которые не всегда представляется возможным. По рис. 1 и 2 и литературным данным составлена табл. 2, в которой приведены сведения о влиянии конверсии и природы катализа на относительное содержание рассматриваемых кислот.

Из табл. 2 видно, что при переходе от опытов окисления циклогексана к окислению циклогексана относительное содержание 6-гидроксигексановой кислоты существенно снижается. Это может свидетельствовать в пользу образования значительной части этого соединения из циклогексилокисильного радикала и(или) при окислении циклогексанола. Второй вариант предпочти-

тельнее, поскольку **11** легче распадается с де-струкцией C-C-связи, чем **1** [4, 5] и образование из него 6-гидроксигексановой кислоты требует меньшее число стадий. Обращает на себя внимание и повышение содержания 6-гидроксигексановой кислоты при окислении циклогексана в присутствии кобальтового (но не хромового) катализатора (табл. 2). Поскольку в присутствии кобальтового катализатора одновременно с ростом содержания 6-гидроксигексановой кислоты снижается выход 6-оксогексановой кислоты, то можно предположить, что нафтенат кобальта не только стимулирует гомолитический распад **10** с образованием **11** (реакция (12)), но и способствует превращению 6-гидропероксигексановой кислоты в 6-гидрокси-, а не 6-оксогексановую кислоту:



**Таблица 2.** Влияние конверсии и катализаторов на относительное содержание 6-гидроксигексановой (ГГК), 6-оксогексановой (ОГК) и адипиновой (АК) кислот (мол. % от их суммы ( $\Sigma\text{RCOOH}$ )) при окислении циклогексана, циклогексанона и 2-гидроксициклогексанона

Объект и условия окисления	$\Sigma\text{RCOOH} = 0.05$ моль/л			$\Sigma\text{RCOOH} = 0.1$ моль/л		
	ГГК	ОГК	АК	ГГК	ОГК	АК
Циклогексан, 150°C	35.0	23.3	41.7	30.3	27.4	42.3
Циклогексан + нафтенат кобальта(II), 150°C	41.1	21.0	37.9	29.3	20.9	49.8
Циклогексанон, 120°C, хлорбензол [21]	1.7	40.0	58.3	3.9	28.8	67.3
Циклогексанон + нафтенат кобальта(II), 120°C, хлорбензол [20]	23.8	4.8	71.4	20.0	8.0	72.0
Циклогексанон + нафтенат хрома(III), 120°C, хлорбензол [21]	2.0	25.5	72.5	4.1	24.5	71.4
2-Гидроксициклогексанон, 123°C, метилэтилкетон [22]	9.4	13.6	77.0			

<sup>a</sup>С учетом  $\epsilon$ -капролактона, образующегося по реакции (22).

Превращения типа (23) обеспечивают более высокий выход циклогексанола по сравнению с циклогексанолом в промышленном процессе окисления циклогексана [1, 5, 17].

При некатализируемом и катализируемом солью кобальта окислении циклогексана с увеличением глубины окисления наблюдается снижение относительного содержания 6-гидроксигексановой кислоты и одновременное увеличение относительного содержания адипиновой кислоты (рис. 1 и 2, табл. 2). Это не означает существенного значения последовательного превращения 6-гидроксигексановой кислоты в 6-оксогексановую и адипиновую кислоты. В окисленном циклогексане (рис. 1 и 2) присутствуют адипиновый ангидрид и моноциклогексиладипинат. Образование последнего связано исключительно с алкоголизом адипинового ангидрида циклогексанолом [29, 30]. Поэтому содержание сложного эфира отражает количество образовавшегося адипинового ангидрида. Последний образуется параллельно с адипиновой кислотой при радикально-цепном окислении 2-гидроксициклогексанона. При этом адипиновой кислоты, как правило, образуется больше, чем ангидрида [5, 19, 22, 28]. Кинетика накопления адипиновой кислоты и моноциклогексиладипината (рис. 1 и 2) свидетельствует, что значительное количество адипиновой кислоты даже при низкой конверсии циклогексана образуется из 2-гидроксициклогексанона.

Такое предположение подтверждает и оценочный расчет относительных скоростей взаимодействия продуктов окисления циклогексана с кумилпероксирадикалами и *трет*-бутилпероксирадикалами (табл. 3).

Скорость окисления органического соединения определяется уравнением  $W_i = k_{pi}^{6p}[C_i][\text{RO}_2^*]$ , а скорость, отнесенная к скорости окисления циклогексана,

на, уравнением  $W_i/W_{\text{цг}} = k_{pi}^{6p}[C_i]/k_{\text{рцг}}^{6p}[C_{\text{цг}}]$ , где  $k_{pi}^{6p}$  и  $k_{\text{рцг}}^{6p}$  — константы скорости реакции роста цепей  $i$ -го соединения и циклогексана, л/моль с;  $C_i$  и  $C_{\text{цг}}$  — концентрации продукта и циклогексана, моль/л.

Имеются сведения по  $k_{pi}^{6p}$  для циклогексана и некоторых продуктов его окисления в реакциях с кумил- и с *трет*-бутилпероксирадикалами (табл. 3 и 4). Для 6-оксогексановой кислоты принята  $k_{pi}^{6p}$  для бутанала [34]. Для 6-гидроксигексановой кислоты данные с указанными радикалами отсутствуют [33]. Известно, что при 130°C парциальные константы скорости взаимодействия вторичного гексадецилпероксирадикала с  $\alpha$ -СН-связями 2-октанола и 1-деканола составляют 20.7 и 15.1 л/моль с, соответственно [33]. Из этих данных отношение брутто-констант для первичного и вторичного спирта составит:  $2 \times 15.1/1 \times 20.7 = 1.46$ . Для оценки скорости окисления 6-гидроксигексановой кислоты была использована  $k_{pi}^{6p}$ , равная  $1.46k_{pi}^{6p}$  для циклогексанола.

Рассмотрение данных табл. 3 и 4 показывает, что при некатализируемом и катализируемом нафтенатом кобальта окислении циклогексана ( $\Delta\text{RH} = 0.6$  моль/л (~6 мол. %)) присутствующий в реакционной среде 2-гидроксициклогексанон окисляется на порядок с более высокой скоростью, чем 6-гидрокси- и 6-оксогексановые кислоты (табл. 3 и 4). Следовательно, основное количество адипиновой кислоты при окислении циклогексана образуется из 2-гидроксициклогексанона.

Вклад реакций радикально-цепного окисления 6-гидрокси- и 6-оксогексановых кислот в образование адипиновой кислоты при окислении циклогексана остается недостаточно ясным. При окислении циклогексанона [20, 21] и 2-гидрокси-

**Таблица 3.** Расчетные значения относительных скоростей взаимодействия продуктов окисленного циклогексана (150°C,  $\Delta R_H = 0.6$  моль/л) с кумилпероксирадикалом при 85°C

Наименование продукта	$k_p^{бр}$ , л/моль с	Без катализатора		С нафтенатом $Co^{2+}$	
		$C_i$ , моль/л	$W_i/W_{иг}$	$C_i$ , моль л <sup>-1</sup>	$W_i/W_{иг}$
Циклогексан	0.21 [31]	7.40	1.00	7.40	1.00
Циклогексанол	6.5 [31]	0.21	0.88	0.30	1.25
Циклогексанон	0.58 [31]	0.34	0.13	0.24	0.09
2-Гидроксициклогексанон	41.7 [32]	0.011	0.30	0.010	0.27

**Таблица 4.** Расчетные значения относительных скоростей взаимодействия продуктов окисленного циклогексана (150°C,  $\Delta R_H = 0.6$  моль/л) с *трет*-бутилпероксирадикалом

Наименование продукта	$T$ , °C	$k_p^{бр}$ , л/моль с	Без катализатора		С нафтенатом $Co^{2+}$	
			$C_i$ , моль/л	$W_i/W_{иг}$	$C_i$ , моль л <sup>-1</sup>	$W_i/W_{иг}$
Циклогексан	60	0.046 <sup>a</sup>	7.4	1	7.4	1
	150	2.2 <sup>a</sup> [33]				
Циклогексанол	60	0.43 [27]	0.21	0.26	0.30	0.38
Циклогексанон	60	0.22 [27]	0.34	0.22	0.24	0.16
6-Гидроксициклогексановая кислота	60	0.63	0.014	0.026	0.016	0.029
6-Оксогексановая кислота	60	2.19 <sup>b</sup>	0.01	0.064	0.007	0.046
	150	69.2 <sup>b</sup>				

<sup>a</sup>Рассчитано из данных  $\lg A = 10.4$ ,  $E = 81.5$  кДж/моль [33]; <sup>b</sup>рассчитано из данных  $\lg A = 3.7$ ,  $E = 15.05$  кДж/моль для бутаналя [34].

циклогексанона [21], также как и при окислении циклогексана (рис. 1 и 2), они накапливаются параллельно. Агабеков В.Е. и соавт. на основании изучения жидкофазного окисления 6-оксогексановой кислоты [35] пришли к выводу, что при окислении циклогексанона это соединение является не промежуточным, а конечным.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Перкель Александр Львович, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1066-4914>

Воронина Светлана Геннадьевна, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6589-8961>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. М.: Изд-во МГУ, 1962. 302 с [The Oxidation of Cyclohexane. Oxford-London-Edinburgh-New York-Ontario: Elsevier, 2013. 304 p.].
2. Sheldon R.A., Franz G. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. 2012. V. 25. P. 543.
3. Duynstee E. F. J., Hennekens J. // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. 1970. V. 89. № 7. P. 769.
4. Hendry D.G., Gould C.W., Schuetzle D., Syz M.G., Mayo F.R. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 1. P. 1.
5. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдлин Б.Г. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 9. С. 793 [Russ. Chem. Rev. 1994. V. 63. № 9. P. 751].
6. Hermans I., Peeters J., Jacobs P.A. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 8. P. 1747.
7. Hermans I., Jacobs P., Peeters J. // Chem. A Eur. J. 2007. V. 13. № 3. P. 754.
8. Hermans I., Peeters J., Jacobs P.A. // Topics in Catalysis. 2008. V. 50. № 1–4. P. 124.
9. Пучков С.В., Непомнящих Ю.В., Козлова Е.С., Перкель А.Л. // Ползуновский вестник. 2013. № 1. С. 190.
10. Смит В.А., Бочков А.Ф., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. М.: Мир, 2001. 573 с.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
12. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 4. С. 343.
13. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Вестник КузГТУ. 2014. № 6. С. 80.

14. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Воронина С.Г. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 10. С. 1697.
15. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Воронина С.Г., Перкель Р.Л. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 8. С. 1399.
16. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 2. С. 353.
17. Denisov E.T., Afanas'ev I.V. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Taylor and Francis, Boca Raton. 2005. 981 p.
18. Пучков С.В., Москвитина Е.Г., Непомнящих Ю.В., Перкель А.Л. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 751 [Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. № 5. P. 737].
19. Акимов А.А., Пучков С.В., Непомнящих Ю.В., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 3. С. 282 [Kinet. and Catal. 2013. V. 54. № 3. P. 270].
20. Фрейдин Б.Г., Перкель А.Л. // Журн. приклад. химии. 1980. Т. 53. № 4. С. 861 [J. Appl. Chem. USSR. 1980. V. 53. P. 1257].
21. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Бородин О.В. // Журн. приклад. химии. 1985. Т. 58. № 12. С. 2689 [J. Appl. Chem. USSR. 1985. V. 58. № 12. P. 2483].
22. Перкель А.Л., Богомольный Г.М., Негинская Р.В., Фрейдин Б.Г. // Журн. приклад. химии. 1987. Т. 60. № 7. С. 1590 [J. Appl. Chem. USSR. 1987. V. 60. № 7. P. 1493].
23. Druliner J.D., Kitson F.G., Rudat M.A., Tolman C.A. // J. Org. Chem. 1983. Т. 48. № 25. P. 4951.
24. Котельникова Т.С., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. приклад. химии. 2006. Т. 79. № 3. С. 424 [Russ. J. of Appl. Chem. 2006. V. 79. № 3. P. 416].
25. Москвитина Е.Г., Пучков С.В., Борисов И.М., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 568 [Kinet. and Catal. 2013. V. 54. № 5. P. 538].
26. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. // Журн. приклад. химии. 2002. Т. 75. № 2. С. 256 [Russ. J. of Appl. Chem. 2002. V. 75. № 2. P. 248].
27. Пучков С.В., Непомнящих Ю.В., Козлова Е.С., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 2. С. 148 [Kinet. Catal. 2013. V. 54. № 2. P. 139].
28. Перкель А.Л. // ЖПХ. 1989. Т. 62. № 5. С. 1111 [J. Appl. Chem. USSR. 1989. V. 62. № 5. P. 1038].
29. Котельникова Т.С., Ревков О.А., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. приклад. химии. 2009. Т. 82. № 2. С. 293 [Russ. J. of Appl. Chem. 2009. V. 82. № 2. P. 287].
30. Котельникова Т.С., Ревков О.А., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. приклад. химии. 2009. Т. 82. № 3. С. 472 [Russ. J. of Appl. Chem. 2009. V. 82. № 3. P. 466].
31. Тимохин В.И. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Львов, Львов. политехн. ин-т. 1991. 32 с.
32. Акимов А.А., Перкель А.Л. // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 63.
33. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group II: Atomic and Molecular Physics. V.13. Radical Reaction Rates in Liquids. Subvol. d. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 431 p.
34. Tavadyan L.A., Mardoyan V.A., Musaelyan M.V. // Int. J. Chem. Kinet. 1996. V. 28. № 8. P. 555.
35. Корсак И.И., Агабеков В.Е., Мицкевич Н.Н. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1974. № 6. С. 28.