

УДК 541.124:547.127+542.943

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. И. НОВАК, член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ,
Ю. А. ТАЛЫЗЕНКОВ, Н. А. БАШКИРОВ

ОКИСЛЕНИЕ АЛКОКСИБОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Алcoxсиборные соединения образуются при окислении углеводородов в присутствии борной кислоты или ее производных и являются промежуточным продуктом реакции на стадии окисления в производстве спиртов. В процессе окисления алcoxсиборные соединения накапливаются в продуктах реакции, их концентрация возрастает с увеличением степени превращения углеводородов, одновременно изменяется состав алcoxсиборатов по ходу реакции. Алcoxсибораты не являются индифферентными соединениями⁽¹⁾, поэтому указанные изменения в системе окисления не могут, очевидно, не отразиться на кинетике процесса и на его селективности в отношении спиртов. Механизм образования алcoxсиборатов изучен недостаточно, однако наиболее вероятным представляется направление, предполагающее взаимодействие исходного борного соединения с гидроперекисью, протекающее через циклический активированный комплекс⁽²⁾. Изучение этих вопросов, помимо общего интереса, может оказаться весьма полезным при решении задач, связанных с дальнейшим усовершенствованием процесса получения спиртов методом прямого окисления углеводородов.

В настоящей статье приводятся результаты, полученные при окислении молекулярным кислородом растворимых в углеводородах алcoxсиборатов и их смесей с углеводородами.

Алcoxсиборные соединения получались нагреванием под вакуумом первичного гексадецилового спирта с борной кислотой, в соотношениях, указанных в табл. 1. Окисление кислородом проводилось в термостатированной ячейке⁽³⁾ под атмосферным давлением при 150°. Отдельными опытами установлено, что окисление протекает в кинетической области. По окончании реакции оксидат обрабатывался горячей водой для разложения алcoxсиборатов, промывался, высушивался и анализировался по известным методикам⁽⁴⁾.

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения кислорода алcoxсиборатами различного состава при температуре 150°. Из приведенных данных видно, что алcoxсиборные соединения, в составе которых на один атом бора приходится в среднем одна или менее алcoxильных групп (RO : B ≤ 1), в условиях опыта не окисляются. При увеличении относительного количества алcoxильных групп окисление алcoxсиборатов развивается достаточно легко, достигая максимальной для алcoxсиборатов скорости при RO : B = 3. Скорость окисления триалкилбората приближается к скорости окисления чистого углеводорода с тем же числом атомов углерода в молекуле, однако всегда остается ниже скорости окисления соответствующего первичного спирта. Полученные данные показывают, что алcoxсиборные соединения обладают различной способностью к окислению молекулярным кислородом, зависящей от состава структурных фрагментов, связанных с атомом бора. Эти данные подтверждают также известное влияние гидроксильных групп на соседние с ними С—Н-связи в случае окисления спиртов⁽⁵⁾ и, кроме того, указывают на отсутствие заметного влияния эфирной В—О—С-группы на соседние с ней С—Н-связи алкильной цепи при окислении алcoxсиборатов.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие изменение состава исходных аллоксиборатов в процессе окисления. Видно, что в процессе окисления аллоксиборатов в продуктах реакции, наряду с гидроперекисями в виде соответствующих аллоксиборных производных, накапливаются продукты ее дальнейшего превращения, содержащие карбонильные, карбоксильные и сложно-эфирные группы, а также аллоксибораты нового состава, с иным, чем в исходном соединении, отношением RO:B. Спирты в свободном состоянии, как правило, отсутствуют (1).

Из данных табл. 1 видно, что при окислении триалкилбората количество аллоксильных групп, связанных с атомом бора, заметным образом не изменяется, продукты реакции характеризуются относительно высоким содержанием карбонильных и карбоксильных групп и по составу весьма близки к продуктам окисления углеводорода. Эти результаты указывают на известную устойчивость эфирных B—O—C-связей аллоксиборатов в условиях реакции окисления.

При окислении аллоксибората с RO:B=2 («диборат») количество аллоксильных групп при атоме бора возрастает примерно на 20% (от возможного), что приводит к образованию аллоксибората нового состава, от-

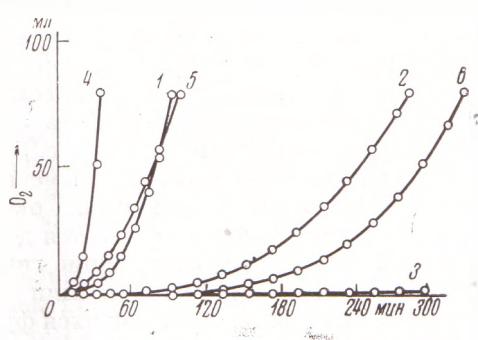


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода. 1 — триалкилборат, 2 — «диборат», 3 — метаборат, 4 — перв. гексадеканол, 5 — *n*-гексадекан, 6 — *n*-гексадекан + 19,6 вес.% метабората

Состав продуктов окисления аллоксиборатов (AOB) и их смесей с *n*-гексадеканом (RH). Температура реакции 150° С, поглощение кислорода 80 мл

Окисляемое вещество	Загрузка, ммоль *		Исходн. AOB **	Состав продуктов окисления, мг KОН/г ***					Изменч. AOB **/RO/B	
	R	B		RO/B	г.Ч.	кб.Ч.	к.Ч.	э.Ч.	п.Ч.	
AOB	10,26	20,52	0,5							
AOB	10,26	13,64	0,75							
Метаборат (МБ)	10,26	10,26	1,0							
AOB	10,26	5,13	2,0	229,4	253,0	7,6	8,9	9,0	3,8	2,2
RH + 52,3 вес.% МБ	9,86	4,7	1,0							
Триалкилборат	10,26	3,42	3,0	229,4	225,4	14,6	12,0	—	6,2	3,0
RH + 26,6 вес.% МБ	9,97	2,35	1,0	60,3						
RH + 23,1 вес.% МБ	10,13	2,00	1,0	49,4	97,1	7,5	6,4	10,7	4,7	1,9
RH + 19,6 вес.% МБ	10,12	1,70	1,0	41,9	93,1	8,5	6,7	11,9	3,9	2,2
RH + 15,5 вес.% МБ	10,10	1,38	1,0	35,2	71,4	—	8,0	—	6,2	2,0
RH + 13,7 вес.% МБ	10,14	1,17	1,0	31,1	60,0	10,5	9,6	—	6,0	2,0
RH + 10,7 вес.% МБ	10,08	0,94	1,0	24,2	40,3	11,8	7,2	13,2	7,1	1,7
RH + 5,3 вес.% МБ	10,18	0,47	1,0	11,9	21,6	16,4	7,7	11,0	5,3	1,9
RH + 2,1 вес.% МБ	10,16	0,19	1,0	4,8	11,6	18,3	7,6	12,3	7,3	2,4
RH + 1,0 вес.% МБ	10,15	0,09	1,0	2,4	8,4	18,5	7,9	—	7,8	3,4
<i>n</i> -Гексадекан	10,22	0	—	—	5,2	19,0	8,2	8,9	8,8	
Первичный гексадеканол	10,30	0	—	229,4	208,6	14,3	31,1	—	12,2	

* С учетом алкильной части, вносимой с боратом.

** После омыления.

*** г.ч.—гидроксильное число; кб.ч.—карбонильное число; к.ч.—кислотное число; э.ч.—эфирное число; п.ч.—перекисное число.

вечающего отношению RO : B = 2,2. Количество карбонильных и карбоксильных групп в продуктах реакции по сравнению с триалкилборатом снижается в 1,5–2 раза. Окисление метабората изучалось на его смесях с гексадеканом. Полученные результаты показывают, что при окислении смеси, содержащей до 26 вес. % метабората, последний превращается в дигидроборат. При этом каждый атом бора дополнительно приобретает по одной RO-группе, реализуя тем самым свои возможности лишь на 50 %.

При концентрации метабората > 26 вес. % окисление не развивается, при малых концентрациях < 5 вес. % отношение RO : B в продуктах реакции возрастает до 3 и более. По мере увеличения в исходной смеси количества метабората в продуктах окисления увеличивается содержание гидроксильных групп и снижается доля карбонильных и гидроперекисных групп. Максимальное содержание гидроксильных групп при данных условиях достигается при концентрации метабората около 20 вес. % и составляет ~ 55 % (от суммы образующихся функций).

Полученные экспериментальные данные показывают, что при воздействии молекулярного кислорода исходный алcoxисборат претерпевает превращения в двух направлениях. Наряду с окислением его алкильной части и образованием кислородсодержащих функций вдоль углеродной цепи, происходит изменение состава структурных фрагментов при атоме бора в результате замены исходных групп на получающиеся в реакции алcoxильные группы. Образующиеся при этом новые эфирные группы B—O—C (наряду с имеющимися) вследствие значительной устойчивости их связей создают благоприятные возможности для накопления алcoxисборатов в продуктах реакции. Следует также отметить, что закономерности изменения состава продуктов окисления в зависимости от концентрации добавленного метабората весьма близки к тем, которые были получены с борным ангидридом и борной кислотой (4).

Обработка экспериментальных данных в безразмерных переменных $\eta - \alpha$ (5) показывает, что начальные стадии окисления алcoxисборатов и их смесей с углеводородом хорошо описываются уравнением, учитывающим взаимодействие гидроперекисей с ингибитором, который разрушает их и превращает в продукты нерадикального характера.

$$\eta = \frac{2}{\alpha} \left[\tau - \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha \tau}) \right]; \quad \alpha = \frac{k_7[B]}{k_2(k_3[RH]/k_6)^{1/2}},$$

η , τ , α — безразмерные величины поглощения кислорода, времени, концентрации ингибитора; [B], [RH] — концентрации ингибитора, алкила; k_2 , k_3 , k_6 , k_7 — константы скорости реакций продолжения, вырожденного разветвления, обрыва и взаимодействия гидроперекиси с ингибитором. В рассматриваемом случае хорошее совпадение экспериментальных и расчетных по уравнению кинетических кривых поглощения кислорода достигается при значениях α для триалкилбората, дигидробората и метабората (19,6 вес. % в гексадекане) — 0,8; 4,0; 2,7 соответственно.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу представления об участии алcoxисборатов в реакции с гидроперекисями, образующимися в процессе окисления. При этом принимается, что первичный акт реакции протекает между электрофильным атомом бора и гидроперекисным атомом кислорода — донором электронной пары с образованием моно-(алкилперокси)-алcoxисбората, который далее превращается в новый алcoxисборат (2).

Появление нового пути расходования гидроперекиси по реакции с борным соединением, как это вытекает из предполагаемого механизма реакции и подтверждается на опыте, имеет своим следствием уменьшение скорости окисления в результате снижения концентрации гидроперекиси, а также образование молекулярного продукта в виде нового алcoxисбората, отличающегося по своему составу от исходного наличием дополнитель-

ногого количества алcoxильных групп. По данным табл. 1 и значениям α можно примерно оценить относительные величины, характеризующие ингибирующую способность (по k_7) метабората, дигората, триалкилбората:

$$k_m : k_{\text{ди}} : k_{\text{три}} = 6,8 : 3,4 : 1.$$

Являясь характеристикой ингибирующей способности алcoxиборатов, приведенные величины одновременно характеризуют их эффективность в образовании новых алcoxиборных групп в процессе окисления. Эти данные показывают, что ингибирующая способность алcoxиборатов, а также эффективность их действия в образовании алcoxиборных групп (гидроксилсодержащих соединений после гидролиза) быстро падает по мере увеличения в составе алcoxибората количества алcoxильных групп, связанных с атомом бора.

В результате проведенного исследования было установлено, что жидкофазное окисление алcoxиборатов молекулярным кислородом протекает по автокаталитическому закону и описывается уравнением для ингибируемых радикальноцепных процессов с вырожденным разветвлением цепей. В процессе окисления алcoxибораты выполняют роль субстрата окисления, ингибиторов радикальноцепного процесса и стоп-реагентов, превращающих реакционноспособные гидроперекиси в более стойкие алcoxибораты нового состава. Изменение состава алcoxиборатов по ходу реакции окисления сопровождается ослаблением ингибирующих функций и эффективности в образовании новых алcoxиборных групп.

Установленные закономерности в полной мере приложимы к системам, образующимся при жидкофазном окислении углеводородов в присутствии борной кислоты и поэтому должны учитываться при выборе пути, направленного на дальнейшую оптимизацию процессов получения спиртов.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. J. Brotherton, H. Steinberg, *Progress in Boron Chemistry*, 3, 1970, p. 1.
² Ф. И. Новак, А. Н. Башкиров и др., ДАН, 207, 114 (1972). ³ Ф. И. Новак, В. В. Камзолкин и др., Нефтехимия, 7, 243 (1967). ⁴ Ф. И. Новак, А. Н. Башкиров и др., ДАН, 196, 149 (1971). ⁵ Н. М. Эмануэль, Е. М. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965, стр. 155, 291.