

УДК 542.9

Студ. А.Д. Струц

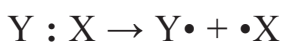
Науч. рук. проф. Э.Т. Крутько

(кафедра нефтегазопереработки и нефтехимии, БГТУ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КАТАЛИЗА ОКИСЛЕНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

Радикальные реакции занимают важное место в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза. Большинство радикальных реакций являются цепными и состоят из трех главных стадий: зарождение цепи, при котором образуются свободные радикалы или атомы; продолжение цепи, ведущего к образованию продуктов реакции; обрыва цепи, когда происходит исчезновение свободных радикалов.

Зарождение цепи. Первоначальное образование свободных радикалов или атомов происходит обычно при гомолитическом разрыве какой-либо связи в молекуле:

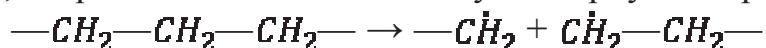


В органических соединениях гомолитический разрыв связи облегчается, когда образующиеся радикалы способны стабилизироваться за счет эффектов сопряжения и сверхсопряжения с неспаренным электроном радикала.

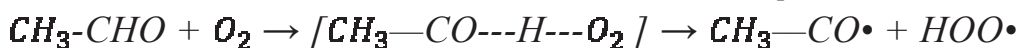
При термическом зарождении цепи энергия, необходимая для разрыва связей в молекуле одного из реагентов, подводится в виде тепла. Поскольку обратная гомолитическая реакция рекомбинации свободных атомов и радикалов происходит при каждом столкновении и имеет нулевую энергию активации, энергия активации при гомолитическом расщеплении молекулы равна тепловому эффекту, т.е. энергии разрыва связи:

$$E_{\text{энд}} = E_{\text{экз}} - \Delta H = Q$$

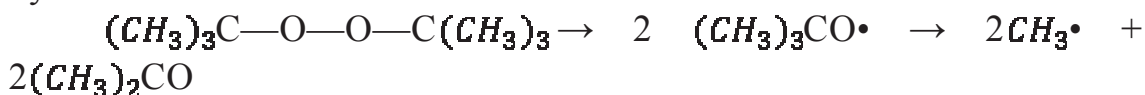
В молекулах углеводородов наименее прочной является С-С-связь, и при гомолитическом разрыве этих молекул в первую очередь рвется она:



При реакциях термического окисления образование связи атома водорода с кислородом способствуют факторы, ведущие к снижению энергии активации за счет одновременного выделения энергии при взаимодействии образующегося радикала с другим веществом. Такое влияние оказывает стенка сосуда или другие твердые поверхности, которые способны адсорбировать второй радикал и осуществлять гетерогенное зарождение цепи:



Химическое инициирование цепи. В большинстве случаев инициаторами являются вещества, малая энергия диссоциации которых на активные радикалы, способные к дальнейшему продолжению цепи, сообщается за счет одновременного образования стабильных молекул – ацетона из перекиси трет-бутила:



В отличие от катализаторов инициаторы во время реакции расходуются, и их концентрация постепенно уменьшается. Образующиеся при их распаде частицы переходят затем в стабильные вещества, которые содержатся в продуктах реакции в виде примесей.

Продолжение и обрыв цепи. Образовавшийся при зарождении цепи свободный атом или радикал обладает высокой реакционной способностью. Он начинает цепь превращений, ведущих к образованию продуктов реакции. Эта цепь складывается из элементарных стадий, специфических для каждой конкретной реакции. Последовательность элементарных реакций может повторяться, пока свободные радикалы не исчезнут. Таким образом осуществляется цепной процесс, в котором один радикал, образовавшийся на стадии зарождения цепи, приводит к образованию многих молекул продукта.

Обрыв цепи ведет к исчезновению свободного радикала или, по крайней мере, к превращению его в более стабильный радикал, не способный к продолжению цепи.

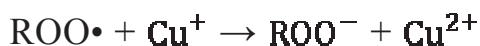
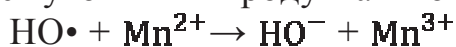
Для реакций замещение характерно вовлечения в цепь органического вещества за счет его бимолекулярной реакции со свободным атомом или радикалом. Последние всегда атакуют периферийные атомы молекулы, чаще всего атомы водорода. Поэтому большинство этих реакций состоит в замещение водорода органических веществ на те или иные функциональные группы.

Если процессы окисления ограничивают образование гидроперекисей или надкислот, звено цепи состоит всего из двух элементарных стадий:

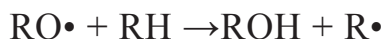
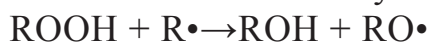


Для ускорения процесса жидкофазного окисления используют каталитические добавки или комплексы металлов, переменных валентностей. Роль их заключается не только в

образовании свободных радикалов на стадии инициирования по окислительно-восстановительным реакциям, но и в реакциях с промежуточными продуктами окисления:



Превращения гидропероксидов протекают сложнее – цепным путем и из них вначале получают спирты и кетоны:



При термическом окислении в газовой фазе все основные продукты образуются из перекисных радикалов.

В данной работе проведена радикально-ангидридцепное окисление. В реактор с мешалкой и обратным холодильником вводили 50 мл 70%-ной азотной кислоты с удельным весом 1,415 г/см<sup>3</sup>, затем добавляли 0,1 г (1 мас.% ) катализатора- ванадата аммония, молибдата аммония, азот кислотный индий или их смеси в массовом соотношении 3:1:1, соответственно, нагревали раствор до 55°C. Постепенно при перемешивании прибавляли 10 г ангидрида бициклооктендикарбоновой кислоты в течении 40 мин. Температуру реакционной смеси поддерживали 70-75°C. Реакционную смесь перемешивали в течении заданного времени, затем концентрировали в вакууме и выпавший осадок перекристаллизовали из воды. Выделяли продукт: 1,2,3,4-циклогексантетракарбоновую кислоту с  $T_{пл}$  167-168 °C. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$ .  $\text{H}_2\text{O}, \%$ : С 43,15; найдено, %: С 43,20; Н 5,07. ИК-спектр:  $\nu$  1715  $\text{см}^{-1}$  (C=O карбоксильной группы).

Вывод: выход 1,2,3,4-циклогексантетракарбоновой кислоты при окислении был выше при использовании в качестве каталитических добавок выше указанных солей.

В последующем из циклооктентетракарбоновой кислоты будут получать стереоизомерные диангидриды (цис- и транс) – циклооктантетракарбоновой кислоты, а они являются мономерами для синтеза термостойких полимидов с циклоалифатическими фрагментами в цепях макромолекул.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н. //Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Москва, 1971.
2. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. //Теоретические основы технологии производства органических веществ, Минск, 2007.