

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПО РЕАКЦИИ БАЙЕРА–ВИЛЛИГЕРА ПРИ ОКИСЛЕНИИ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА 1-ХЛОРГЕКСАДЕКАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИСТЕАРАТ КОБАЛЬТА–N-ГИДРОКСИФТАЛИМИД

© 2024 г. В. Н. Сапунов¹, Ю. Л. Зотов^{2,*}, Т. Т. Нгуен², Ю. В. Попов², Е. В. Шишкин²

¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

² Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

*e-mail: ylzotov@mail.ru

Поступило в редакцию 26 июня 2024 г.

После доработки 2 сентября 2024 г.

Принято к печати 5 сентября 2024 г.

Для получения многофункциональных добавок для переработки поливинилхлорида изучен процесс окисления 1-хлоргексадекана кислородом воздуха в присутствии каталитической системы гидроксистеарат кобальта–N-гидроксифталиимид. Установлено, что протекающая реакция Байера–Виллигера с участием гидропероксидов приводит к высокому содержанию сложных эфиров в оксидате, что улучшает пластифицирующее действие получаемых добавок.

Ключевые слова: жидкофазное окисление моногалогеналканов, каталитические системы на основе N-гидроксифталиимида и органических солей металлов переменной валентности, реакция Байера–Виллигера

DOI: 10.31857/S0044460X24050134, EDN: FJNPSS

Нами проведены систематические исследования процесса жидкофазного каталитического окисления 1-хлоргексадекана кислородом воздуха [1–3]. Процесс окисления 1-хлоргексадекана проводили при температуре 105°C, расходе воздуха 65 л/мин·кг субстрата, в присутствии каталитической системы гидроксистеарат кобальта(III) [St₂Co(OH), St = C₁₇H₃₅COO]–N-гидроксифталиимид (9 мол% от загрузки сырья) при мольном соотношении St₂Co(OH)–N-гидроксифталиимид 1:6 [2] в течение 10 ч.

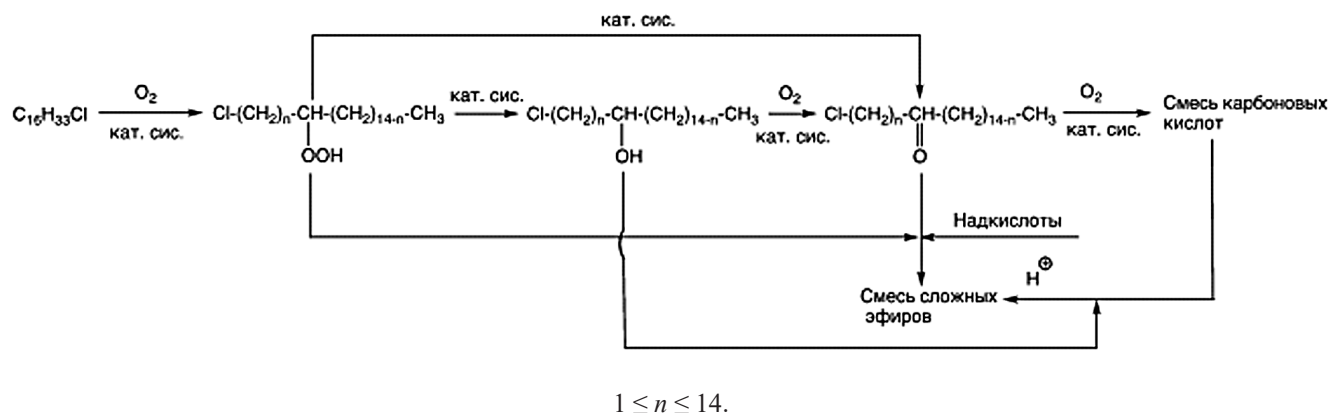
При этом в процессе жидкофазного окисления 1-хлоргексадекана кислородом воздуха наряду с образованием карбоновых кислот (кислотное число в оксидате за 10 часов КЧ = 42 мг КОН/г вещества)

в оксидате обнаружено значительно содержание сложных эфиров карбоновых кислот (эфирное число в оксидате за 10 ч составило 56 мг КОН/г вещества). Кислотное и эфирное число определяли по ГОСТу [4, 5].

Протекающие процессы при окислении 1-хлоргексадекана в присутствии каталитической системы St₂Co(OH)–N-гидроксифталиимид можно проиллюстрировать схемой 1.

Согласно приведенной схеме, образование сложных эфиров в условиях жидкофазного процесса окисления 1-хлоргексадекана кислородом воздуха в указанных условиях принципиально может быть результатом трех реакций: реакции этерификации

Схема 1.



между образующимися кислотами и спиртами, реакций взаимодействия образующихся кетонов с гидропероксидами или надкислотами (реакция Байера–Виллигера).

Ранее было показано, что реакция этерификации в процессе окисления хлоралканов протекает с очень малой константой скорости [1], поэтому вклад этерификации в образование сложных эфиров незначительный. Кроме того, надкислоты, как возможные реагенты для образования сложных эфиров из кетонов, образуются из альдегидов. Присутствие соли металла переменной валентности в каталитической системе $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –N-гидроксифталиимид ускоряет стадию продолжения цепи [6, 7], и скорость образования альдегидов уменьшается [7]. Это снижает содержание альдегидов по мере окисления 1-хлоргексадекана. Следовательно, содержание надкислот (как первичного продукта окисления альдегидов) так же будет небольшим, и реакция кетона с надкислотой не будет доминировать при образовании сложных эфиров.

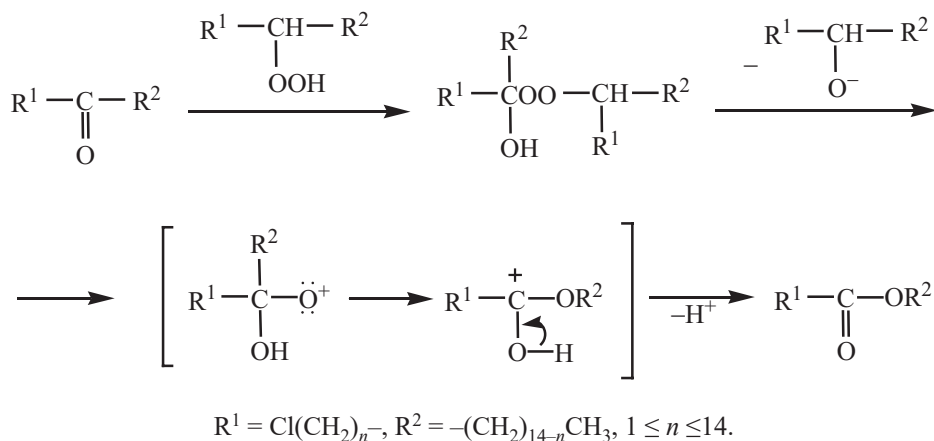
Таким образом, определяемое значительное количество сложных эфиров карбоновых кислот указывает на основную роль реакции кетона именно с гидропероксидом по Байеру–Виллигеру [8–12], который образуется на первой стадии окисления 1-хлоргексадекана. Причем, в зависимости от типа используемого катализатора $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ или каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –N-гидроксифталиимид, в указанных выше условиях наблюдается различное содержание вторичных гидропероксидов. Это, по нашему мнению, объясняется присутствием в соста-

ве каталитической системы N-гидроксифталиимида. Известно, что N-гидроксифталиимид эффективно катализирует реакцию окисления углеводородов с образованием гидропероксидов, и не оказывает существенного влияния на процесс распада гидропероксидов [13–15]. В случае применения в качестве катализатора $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ содержание гидропероксидов составляет 0.15 мас% через 90 мин. За то же время при использовании каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –N-гидроксифталиимид содержание гидропероксидов составило 0.5 мас%. Содержание гидропероксидов определяли иодометрическим методом [13].

При таком содержании гидропероксидов в оксидате определяется следующее содержание сложных эфиров: в присутствии только $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ через 10 ч эфирное число составило 9.5 мг КОН/г вещества в оксидате, при окислении 1-хлоргексадекана в присутствии каталитической системы $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –N-гидроксифталиимид 56 мг КОН/г вещества. Это свидетельствует о том, что образующиеся гидропероксиды непосредственно участвуют в реакции Байера–Виллигера по классической схеме 2.

Здесь следует отметить два очень важных аспекта. Высокое содержание сложных эфиров в получаемых оксидатах значительно улучшает физико-химические свойства готовых продуктов, которые разрабатываются нами для получения многофункциональных добавок для переработки поливинилхлорида [16, 17], усиливают их действие как пластификаторов поливинилхлорида. Установленный факт образования сложных эфиров из хлоралканов позволяет открыть

Схема 2.



новое направление их переработки за счет введения функциональной (сложноэфирной) группы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сапунов Валентин Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1006-5436>

Зотов Юрий Львович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

Нгуен Тхань Тунг, ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7386-8910>

Шишкин Евгений Вениаминович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

Попов Юрий Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А., Попов Ю.В. Окисление промышленных хлорпарафинов кислородом воздуха. Волгоград: ВолгГТУ, 2014. 123 с.
2. Зотов Ю.Л., Лашко Д.А., Шишкин Е.В., Нгуен Т.Т. Пат. РФ 2768727 (2021).
3. Зотов Ю.Л., Шишкин Е.В., Нгуен Тхань Тунг, Шипаева Т.А. // Хим. пром. сегодня. 2023. № 2. С. 23. doi 10.53884/27132854_2023_2_47
4. ГОСТ 22386-77. Кислоты и спирты жирные синтетические. Метод определения кислотного числа.

М.: Государственный комитет стандартов совета министров СССР, 1978. 10 с.

5. ГОСТ 26549-85. Спирты высшие жирные. Метод определения числа омыления и эфирного числа. М.: ИПК Издательство стандартов, 1986. 3с.
6. Эмануэль Н.М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 362 с.
7. Скибида И.П. // Усп. хим. 1975. Т. 44. № 10. С. 1729; Skibida I.P. // Russ. Chem. Rev. 1975. Vol. 44. N 10. P. 789. doi 10.1070/RC1975v044n10ABEH002376
8. Ito K., Sakai S., Ishii I. // J. Chem. Soc. Japan Industr. 1965. Vol. 68. N 12. P. 2400. doi 10.1246/NIKKASHI1898.68.12_2400
9. Uchida T., Katsuki T., Ito K., Akash S., Ishi A., Kuroda T. // Helv. Chim. Acta. 2002. Vol. 85. N 10. P. 3078. doi 10.1002/1522-2675(200210)85:10<3078::AID-HLCA3078>3.0.CO;2-1
10. Lopp M., Paju A., Kanger T., Pehk T. // Tetrahedron Lett. 1996. Vol. 37. N 42. P. 7583. doi 10.1016/s0040-4039(97)01102-7
11. Воронина С. Г. Дис. ... докт. хим. наук. Уфа, 2010. 318 с.
12. Yoshihiro M., Yoshiaki N., Sakae U. // Bull. Chem. Soc. Japan. 2002. Vol. 75. N 10. P. 2233. doi 10.1246/bcsj.75.2233
13. Курганова Е.А. Дис. ... докт. хим. наук. Волгоград, 2017. 334 с.
14. Ishii Y., Sakaguchi S. // Catal. Surveys Japan. 1999. Vol. 3. P. 27.
15. Shibamoto A., Sakaguchi S., Ishii Y. // Org. Proc. Res. Devel. 2000. N 4. P. 505. doi 10.1021/op000061h
16. Зотов Ю.Л., Попов Ю.В., Бутакова Н.А. // Пласт. массы. 2010. № 6. С. 33.
17. Зотов Ю.Л., Красильникова К.Ф., Попов Ю.В., Гора А.В., Бутакова Н.А., Таурова Н.Н. Пат. РФ 2323234 (2007).

Formation of Esters by the Baeyer–Villiger Reaction During Oxidation of 1-Chlorohexadecane with Air Oxygen in the Presence of Cobalt Hydroxystearate–*N*-Hydroxyphthalimide Catalytic System

V. N. Sapunov¹, Yu. L. Zotov^{2,*}, T. T. Nguyen², Yu. V. Popov², and E. V. Shishkin²

¹ *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*

² *Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia*

**e-mail: ylzotov@mail.ru*

Received June 26, 2024; revised September 2, 2024; accepted September 5, 2024

To obtain multifunctional additives for the processing of polyvinyl chloride, the process of oxidation of 1-chlorohexadecane with atmospheric oxygen in the presence of the catalytic system cobalt hydroxystearate–*N*-hydroxyphthalimide was studied. It was found that the ongoing Baeyer–Villiger reaction with the participation of hydroperoxides leads to a high content of esters in the oxidate, which improves the plasticizing effect of the resulting additives.

Keywords: liquid-phase oxidation of monohalogenated alkanes, catalytic systems based on *N*-hydroxyphthalimide and organic salts of transition metals, Baeyer–Villiger reaction