

РГБ ОА

- / МАР 2000

На правах рукописи

РГБ ОА

Долганова Наталья Викторовна

**ДИ(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ)ТРИФЕНИЛВИСМУТ КАК
ОКИСЛИТЕЛЬ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНОГО
СТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.03 - органическая химия

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

**Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук**

Нижний Новгород - 1999

Диссертационная работа выполнена на кафедре органической химии
Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор Додонов В. А.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Брегадзе В.И.

доктор химических наук, профессор Дергунов Ю.И.


Ведущая организация: Институт металлоорганической химии РАН
им. Г. А. Разуваева.

Защита состоится 21 января 2000г. в 15⁰⁰ час. на заседа-
нии диссертационного совета Д 063.77.02 по химическим наукам при Ни-
жегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского по ад-
ресу: 603600, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

Автореферат разослан 16 декабря 1999 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

 Степовик Л. П.

Г231-241,50

Г245 22-241 50

Актуальность проблемы

Реакции гомогенного окисления углеводородов и их производных активированным кислородом и преимущественно соединениями со связанным кислородом в жидкой фазе в последние годы занимают важное место как в теоретической, так и препаративной органической химии.

Одним из путей повышения реакционной способности кислорода, его активация, является фиксация кислорода на ионах или металлосодержащих комплексах переходных металлов. Характер связывания кислорода с элементом в комплексе во многом определяет его реакционную способность. Кроме этого, литературные данные свидетельствуют о том, что генерирование активного кислорода происходит за счет промежуточного образования часто неидентифицированных реакционных элементсодержащих частиц, несущих кислород, или пероксидных металлосодержащих производных.

Данное направление активно развивается в Техасском Университете и Институте биохимической физики РАН им. Н.И. Эмануэля.

Что касается металлосодержащих пероксидов, то в ранних работах в большей мере уделялось внимание исследователями их гомолитическому и, особенно, гетеролитическому разложению. Однако, как показали проводимые в Нижегородском государственном университете исследования, некоторые из пероксидов эффективно взаимодействуют с углеводородами, окисляя C—H связи.

Активированный кислород позволяет проводить окисление в мягких условиях, при этом имеет место определенная селективность в реакциях окисления по отношению к органическим субстратам.

В связи с изложенным, изучение реакций металлосодержащих пероксидов в органических средах, в первую очередь в углеводородах, является весьма актуальной и перспективной проблемой.

Данная работа посвящена изучению окислительной способности ди(трет-бутилперокси)трифенилвисмута, а также системы трифенилвисмут —

гидропероксид трет-бутила по отношению к некоторым органическим субстратам.

Работа выполнена в соответствии с открытым планом кафедры органической химии ННГУ и поддержана грантами РФФИ (грант № 96-03-33421) 1996-1997 гг. и МНТП "Конверсия и высокие технологии" 1995-1996 гг.

Цель работы

Целью настоящего исследования является изучение реакций окисления алифатических, алкилароматических углеводов, а также некоторых их производных под действием Vi -содержащего пероксида, который уже при комнатной температуре, как известно, распадается гомолитически с разрывом кислород-кислород связи и при этом легко восстанавливается в органические производные трехвалентного висмута.

Необходимо выявить особенности окисления метильных, метиленовых и метиновых $\text{C}-\text{H}$ связей в отмеченных выше углеводородах, простых эфирах, одноатомных спиртах и α -гликолях, а также определить возможные пути использования Vi -органического пероксида и системы трифенилвисмут - гидропероксид трет-бутила в качестве реагентов в органическом синтезе.

Научная новизна и практическая ценность

Ди(трет-бутилперокси)трифенилвисмут распадается уже при температуре 10-15 °С гомолитически с разрывом $\text{O}-\text{O}$ связи с образованием трет-бутоксильных радикалов. Одновременно с этим данный пероксид в мягких условиях подвергает метиленовую группу углеводородов радикальному окислительному карбонилированию. Процесс окисления пероксидом не останавливается на этом, а развивается в дальнейшем, затрагивая соседние метиленовые группы, в результате чего образуются α -дикарбонильные соединения; в конечном случае, в условиях реакции, при использовании алифатиче-

ских углеводородов процесс окисления завершается разрывом углерод-углеродной связи.

При окислении алкилароматических углеводородов с третичной С—Н связью процесс окисления проходит с образованием соответствующих гидропероксидов.

Окисление пероксидом осуществляется гомолитически с образованием на первой стадии С-центрированного и гидропероксирадикалов. Последний в зависимости от строения углеродцентрированного (первичный или вторичный) окисляет его в альдегид или кетон, а в случае третичного радикала, содержащего фенильные группы, рекомбинируется с ним с образованием соответствующих гидропероксидов.

Активированный кислород в отличие от триплетного кислорода реагирует с диэтиловым эфиром, окисляя только метильную группу, в результате чего образуется этоксиуксусный альдегид.

Прикладное значение данного исследования основано на том, что Vi -содержащие окислители могут быть использованы в препаративной органической химии для получения карбонильных соединений из соответствующих спиртов, причем важно отметить, что полученные при окислении первичных спиртов альдегиды в условиях реакций не превращаются в соответствующие кислоты. В случае α -гликолей имеет место окислительное расщепление α -гликолей до соответствующих карбонильных соединений с высокими выходами; реакция носит каталитический характер, при использовании в качестве окислителя системы трифенилвимут - гидропероксид трет-бутила.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на VI Всероссийской конференции по металлоорганической химии, посвященной 100-летию со дня рождения академика Г.А.Разуваева (Н.Новгород, сентябрь, 1995 г.); на VI Всероссийской конференции "Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов"

(Саратов, октябрь, 1996 г); на Всероссийской конференции "Новые достижения и современные проблемы металлоорганической химии" (Н.Новгород, сентябрь, 1997 г); на X Международной конференции по химии органических и элементарорганических пероксидов (Москва, июнь 1998 г), а также на I, II, III Нижегородских сессиях молодых ученых (Н.Новгород, апрель 1996, 1997 и 1998 гг.).

Публикации

Основные материалы диссертации опубликованы в 4 научных статьях и 6 тезисах докладов.

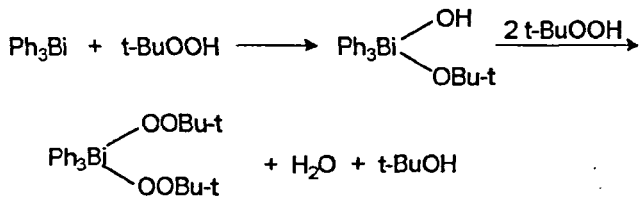
Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части), списка цитируемой литературы, содержащего *91* наименование. Работа изложена на *144* страницах машинописного текста, включая *7* таблиц.

Основное содержание работы

К началу данного исследования в работах, выполненных в нашей лаборатории, были изучены реакции термического разложения ди(трет-бутилперокси)трифенилсурьмы (I) и ди(трет-бутилперокси)-трифенилвисмута (II). Показано, что в отличие от дипероксида (I), распадающегося при 125-135 °С за 90 часов, как гомолитически, так и гетеролитически, дипероксид (II) распадается с заметной скоростью уже при комнатной температуре преимущественно гомолитически. Реакции по окислению этилбензола этими пероксидами показали, что в отличие от пероксида (II), Sb-содержащий аналог

(I) оказался инертным по отношению к метиленовой группе углеводорода. В связи с этим в качестве окислителя органических субстратов был выбран дипероксид (II), а также система Ph_3Bi (III) – гидропероксид трет-бутила (IV). Установлено, что взаимодействие компонентов системы (соотношение 1:3) приводит к образованию дипероксида (II) по схеме:



(1)

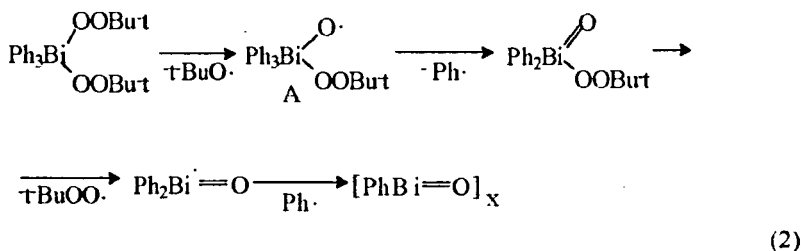
Было подробно изучен распад пероксида (II) в CCl_4 с целью обнаружения кислорода. Показано, что кислород в газовой фазе в заметных количествах не обнаружен. Реакции окисления проводили как в растворах субстратов, так и при использовании четыреххлористого углерода в качестве растворителя, при температуре 10-20 °С. Для идентификации полученных продуктов использовали методы газожидкостной хроматографии, бумажной и тонкослойной хроматографии, ИК-спектроскопии, ЭПР с применением спиновых ловушек для фиксации радикалов.

Окисление углеводородов различного строения

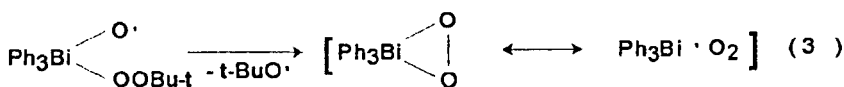
Нами было подробно изучено окисление алкилароматических углеводородов (толуол, этилбензол, дифенилметан) дипероксидом (II), а также системой (III) - (IV) с различным мольным соотношением компонентов в ней (Табл. 1). Показано, что окисление проходит преимущественно по метилено-

вой группе (за исключением толуола) с образованием соответствующих монокарбонильных соединений: бензальдегида (0.35 молей), ацетофенона (0.53 моля) и бензофенона (0.56 молей) [здесь и далее выходы даны в молях на 1 моль Bi-содержащего окислителя].

В работе [*] отмечалось, что пероксид (II) распадается гомолитически с образованием фенильных, трет-бутоксильных, трет-бутилпероксидных радикалов по схеме:

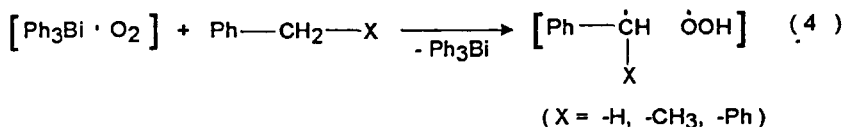


Объяснить образование монокарбонильных соединений при окислении алкилароматических соединений дипероксидом (II) только гомолитическими реакциями с участием радикалов, полученных при распаде дипероксида [уравнение (2)] не представляется возможным. Однако, мы полагаем, что в результате гомолиза O—O связи в диперексиде радикал А претерпевает дальнейший распад по второй O—O связи, в результате чего на атоме Bi координируется кислород:

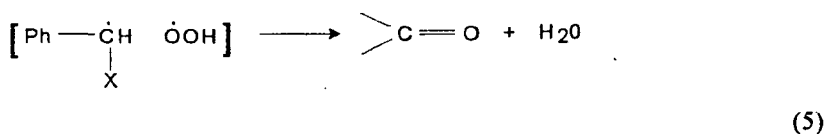


Далее полученный комплекс подвергает углеводород радикальному

окислительному карбонилированию. На первой стадии имеет место взаимодействие его с углеводородом, в результате чего образуется Ph_3Bi , гидропероксидный и углеродцентрированный радикал окисляемого субстрата:

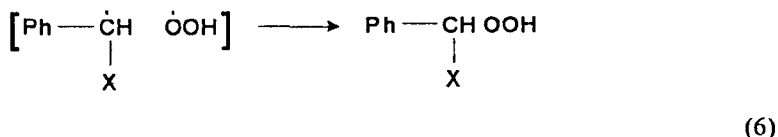


Затем гидропероксирадикал окисляет углеродцентрированный радикал. Энергия образования промежуточного гидропероксида не рассеивается, а главным образом реализуется в последующей реакции образования карбонильного соединения и воды:



Это пример радикальной, но не цепной реакции; в этом состоит физико-химическая суть данного процесса.

Следует допустить, что углеродцентрированный и гидропероксирадикалы в жидкой фазе могут рекомбинироваться с образованием соответствующего гидропероксида:



По мере увеличения стабильности углеродцентрированного радикала доля рекомбинации этих двух радикалов [уравнение (6)] увеличивается. При окислении толуола, этилбензола, дифенилметана методом бумажной хрома-

Ранее отмечалось, что металлосодержащие пероксиды окисляют не только С—Н связи метиленовых групп, но и С—Н связи ароматического кольца. В связи с этим в качестве субстрата был выбран 1,2-дифенилэтан, содержащий только метиленовые группы и фенильные кольца. Окисление 1,2-дифенилэтана системой (III) – (IV) (1:5) проводили в толуоле или CCl_4 при 10-15 °С. В продуктах окисления 1,2-дифенилэтана присутствует фенилбензилкетон при проведении реакции в растворах и толуола, и CCl_4 (0.20 молей). Образование монокетона происходит по схеме, предложенной выше [уравнение (3,4,5)]. Что же касается продуктов более глубокого окисления, то нами установлено, что при проведении реакции в толуоле преимущественно образуется бензоин (0.16 молей), а при использовании в качестве растворителя CCl_4 - бензил (0.19). Следует отметить, что продуктов окисления ароматического кольца не обнаружено.

Для того, чтобы подтвердить радикальный путь окисления метиленовых групп и образование гидропероксирадикала на первой стадии, в качестве органических субстратов были использованы такие углеводороды, которые дают устойчивые радикалы, являющиеся своеобразными ловушками гидропероксирадикалов. Нами были выбраны трифенилметан и 1,1-дифенилэтан. Действительно, при окислении последних системой (III) - (IV) (1:3) в бензоле при комнатной температуре методом бумажной хроматографии были обнаружены соответствующие гидропероксиды трифенилметила и метилдифенилметила:

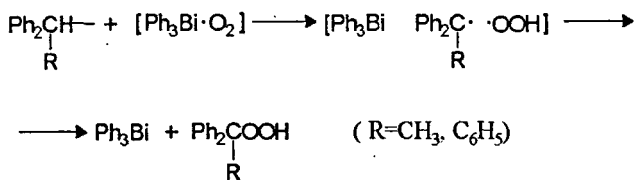


Таблица 1. Продукты взаимодействия ди(трет-бутилперокси)трифенилвисмута и системы $\text{Ph}_3\text{Bi} - t\text{-BuOOH}$ (1:3) с алкилароматическими углеводородами (м/моль Bi -содержащего окислителя)

Продукты	t-BuOH	C_6H_6	$>\text{C}=\text{O}$	t-BuOOH	Bi-содержащий остаток		Ph_3Bi
					г/г ***	Bi%	

Окислитель $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OOBu-t})_2$

PhCH_3	1.35	0.52	0.35	---	0.65	51.30	0.12
PhCH_2CH_3	0.97	0.77	0.53	---	0.55	52.03	0.12
Ph_2CH_2^*	1.02	0.16	0.56	0.15	0.45	53.48	0.60

Окислитель $\text{Ph}_3\text{Bi} - t\text{-BuOOH}$ (1:3)

PhCH_3	2.56	0.44	0.32	0.04	0.61	51.54	0.32
PhCH_2CH_3	2.00	0.57	0.36	0.01	0.39	53.74	0.63
$\text{Ph}_2\text{CH}_2^{**}$	3.60	0.35	0.36	0.65	0.67	45.59	0.34

*/-реакция проводилась в CCl_4 ; в продуктах найден $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} - 0.13$ м/моль $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OOBu-t})_2$

**/ реакция проводилась в CCl_4 ; в продуктах найден $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} - 0.16$ м/моль Ph_3Bi , соотношение компонентов в системе $\text{Ph}_3\text{Bi} - t\text{-BuOOH}$ (1:5)

***/ в г на 1 г Bi-содержащего окислителя

Таблица №2. Продукты взаимодействия ди(трет-бутилперокси)трифенилвисмута и системы $\text{Ph}_3\text{Bi} - t\text{-BuOOH}$ (1:3) с n-пентаном и n-гексаном (м/моль Bi-содержащего окислителя).

Продукты	t-BuOH	C_6H_6	$>\text{C}=\text{O}$	$-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})-$	$\geq\text{CON}$	Ph_3Bi	t-BuOOH	Bi-содержащий остаток	
								г/г*	%Bi

Окислитель $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OOBu-t})_2$

n-пентан	1.16	0.35	---	0.38	---	0.17	0.03	0.41	59.31
n-гексан	1.19	0.38	---	0.22	0.01	0.15	0.01	0.51	59.30

Окислитель $\text{Ph}_3\text{Bi} - t\text{-BuOOH}$ (1:3)

n-пентан	2.49	0.31	0.05	0.28	0.05	0.36	0.03	0.54 **	56.83
n-гексан	2.43	0.35	---	0.14	---	0.32	0.05	0.45***	57.14

*/ в г на 1 г Bi-содержащего окислителя

**/ содержит диацилат Ph_3Bi (0.18 м/моль Ph_3Bi)

***/ содержит диацилат Ph_3Bi (0.20 м/моль Ph_3Bi)

Образование гидропероксидов трифенилметила и метилдифенилметила подтверждено также продуктами их распада. При распаде Ph_3COOH образуются бензофенон и фенол; в продуктах распада $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OOH}$ найдены бензофенон, ацетофенон и фенол.

Итак, окисление углеводородов проходит преимущественно по метиленовой группе по механизму радикального окислительного карбонилирования. В качестве окислителя выступает кислород, координированный на атоме висмута.

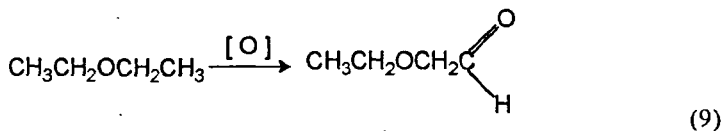
Окисление простых эфиров

В плане развития изучения реакционной способности дипероксида (II) и образующегося кислорода были взяты простые эфиры: диэтиловый эфир, фенилэтиловый (фенетол) и дибензиловый эфиры.

Данные субстраты, с одной стороны, содержат метиленовые группы, а с другой стороны – кислород, входящий в состав молекулы эфира, который может оказывать существенное влияние на направление окисления.

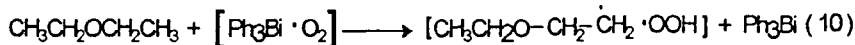
Необычные результаты получены при окислении диэтилового эфира. Общеизвестно, что окисление его кислородом воздуха проходит только по метиленовой группе до смеси пероксидов сложного строения.

Показано, что как дипероксид (II), так и система (III) - (IV) окисляют C—H связь метильной группы в диэтиловом эфире, в результате чего образуется этоксиуксусный альдегид:

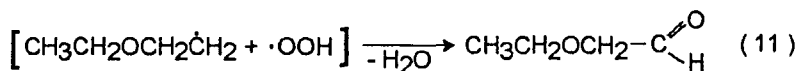


Ожидаемый этилацетат в продуктах реакции не обнаружен.

Окисление диэтилового эфира, как и окисление углеводородов, происходит под действием активированного кислорода по схеме:

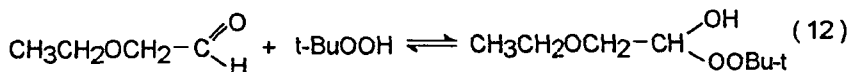


Полученные радикалы взаимодействуют друг с другом с образованием карбонильного соединения и воды:

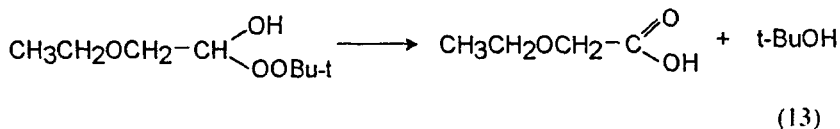


В случае использования в качестве окислителя системы (III) - (IV) (1:3) реакции проводили в течение 20 и 80 часов (Табл.3). Замечена интересная закономерность: выходы жидких продуктов (трет-бутиловый спирт, бензол, альдегид) увеличиваются в зависимости от времени реакции практически в два раза. Нелетучий остаток в продуктах реакции через 20 часов, претерпевал самопроизвольное разложение, сопровождающееся разогреванием и изменением цвета этого остатка до темно-оранжевого. В некоторых случаях, при концентрировании раствора, такое самопроизвольное разложение сопровождалось взрывом.

Полученный при окислении диэтилового эфира альдегид вступает в реакцию нуклеофильного присоединения с гидропероксидом трет-бутила, находящимся в реакционной среде, с образованием α -оксиэтилпероксида:



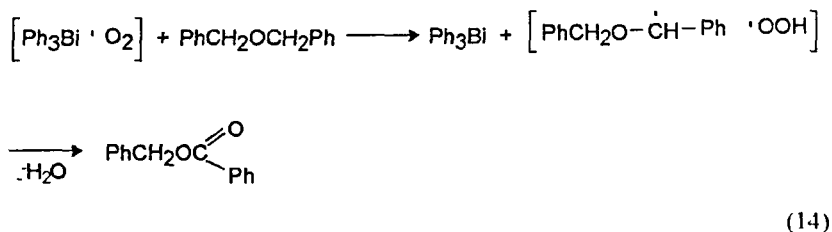
Образующийся пероксид не выделен в индивидуальном виде и в условиях реакции распадается до этоксиуксусной кислоты и трет-бутилового спирта:



Этоксикусусная кислота дефенилирует трифенилвисмут с образованием соответствующих производных Vi (III).

Дибензиловый эфир, как и диэтиловый эфир, легко (до 60%) окисляется при действии на него Vi-содержащего окислителями, образуя смесь продуктов, включающих бензальдегид (0.46 молей), бензилбензоат (0.11 молей), бензиловый спирт (0.11 молей) и др. (Табл.4). С увеличением концентрации окислительной системы выход основного продукта окисления, бензальдегида, увеличивается до 0.70 молей.

Мы полагаем, что при окислении дибензилового эфира активный кислород атакует C—H связь метиленовой группы с образованием углеродцентрированного и гидропероксирадикалов. Последний окисляет углеродцентрированный радикал, образуя бензилбензоат по схеме:



Выход бензилбензоата составил всего лишь 0.10 моля. Высокий выход бензальдегида, а также образование бензилового спирта и бензойной кислоты позволили нам утверждать, что образующийся углеродцентрированный радикал [уравнение (14)] в большей степени не окисляется гидропероксирадикалом, а подвергается β-распаду с образованием бензальдегида и бензильного радикала. Последний и окисляется гидропероксирадикалом с образованием бензальдегида или рекомбинируется с ним, давая гидроперексид бензила:

Таблица № 3. Продукты превращения системы $\text{Ph}_3\text{Bi} - t\text{-BuOOH}$ (1:3) в растворе диэтилового эфира (м/моль Ph_3Bi).

Время, час		20	80
Продукты			
t-BuOH		1.26	2.06
C_6H_6		0.32	0.52
—C(O)H		0.19	0.49
—C(O)OH		0.03	0.06
Ph_3Bi		0.54	0.39
t-BuOOH		0.13	0.07
Bi-содержащий	г/г *	0.46	0.53
Остаток	%Bi	61.42	58.12

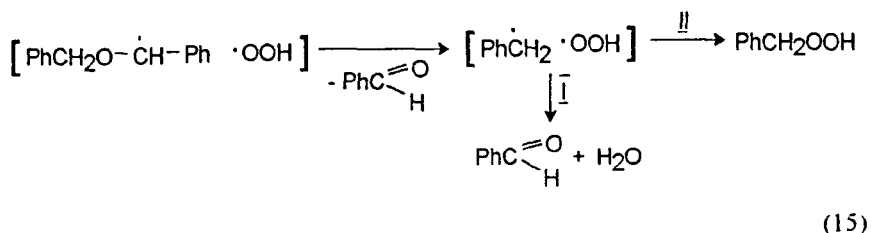
*/ в г на 1 г Ph_3Bi

Таблица 4. Продукты взаимодействия системы $\text{Ph}_3\text{Bi} - t\text{-BuOOH}$. (1:3) с дибензиловым эфиром в растворе CCl_4 (в м/моль Ph_3Bi), 6 суток.

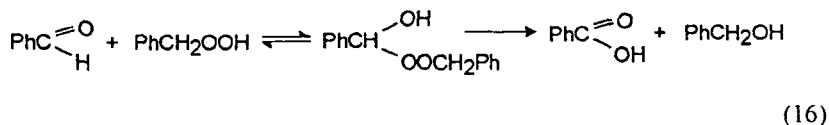
Условия реакции		$\text{BzOBz} : \text{Ph}_3\text{Bi} : t\text{-BuOOH}$	
Продукты		1:1:3	1:2:6
t-BuOH		2.50	4.56
PhH		0.27	0.39
PhCl		0.18	0.31
PhC(O)Bz		0.11	0.10
BzOH		0.11	0.11
PhC(O)H		0.46	0.69
Ph_3Bi		0.27	0.15
t-BuOOH		0.29	0.30
BzOBz*		33.3	15
Bi-содержащий	г/г Ph_3Bi **	0.45	0.66
Остаток	% Bi	52.10	50,70

*/ в % от взятого в реакцию

**/ в г на 1 г Ph_3Bi



Гидропероксид бензила окисляет бензальдегид, образуя бензойную кислоту и бензиловый спирт:



Фенетол, в отличие от диэтилового и дибензилового эфиров, оказался устойчив к окислению как дипероксидом (II), так и системой (III) - (IV). Процесс проходит всего на 7-14%, при этом идентифицирован продукт окисления метиленовой группы – фенилацетат, в количестве 0.03 молей.

Итак, данные, полученные при окислении диэтилового и дибензилового эфиров еще раз подтверждают своеобразие реакционной способности кислорода, генерируемого при распаде пероксида (II).

Окисление одноатомных спиртов

В отличие от углеводов и простых эфиров окисление одноатомных спиртов различного строения (изопропилового, н-бутилового, втор-бутилового спиртов, фенилбензилкарбинола и др.) как дипероксидом (II), так и системой (III) - (IV) проходит главным образом по функциональной группе (Табл. 5,6). При этом следует отметить, что происходит увеличение выхода бензола до 2.32 молей по сравнению с окислением углеводов и уменьшение выхода Ph₃Bi до 0.05 молей. Это свидетельствует о том, что окисление спиртов проходит иным, отличным от рассмотренных ранее

Таблица 5. Продукты реакции $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OObu-t})_2$ со спиртами
(моль/моль дипероксида). 10-15 °С, 30 ч.

Продукты	t-BuOH	PhH	>C=O	t-BuOOH	Ph ₃ Bi	Bi-содержащий остаток	
						г/г*	%Bi
ROH							
i-PrOH	1.83	1.83	1.78	0.07	0.05	0.50	59.09
n-BuOH	1.94	1.90	2.08	0.07	0.15	0.44	62.67
i-BuOH	1.61	1.58	1.72	0.11	0.14	0.50	57.90
втор-BuOH	1.88	1.93	1.88	---	0.05	0.46	62.94
Циклогексанол	1.57	1.72	1.59	0.04	0.13	0.34	74.22
PhCH ₂ OH	2.00	2.32	1.84	---	0.07	0.36	77.10

*/ г на 1 г $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OObu-t})_2$

Таблица 6. Продукты взаимодействия спиртов с системой $\text{Ph}_3\text{Bi-t-BuOOH}$
(1:3) в растворе толуола, CCl_4 или смеси равных объемов спирта или толуола
(10-15 °С 40 ч) (моли на 1 моль Ph_3Bi).

Продукты	t-BuOH	PhH	>C=O	t-BuOOH	Ph ₃ Bi	Bi-содержащий остаток	
						г/г*	%Bi
Спирт							

A/ Растворитель - толуол

Изо-PrOH	2.18	0.52	0.30	0.06	0.21	0.65	52.04
Изо-BuOH	1.50	0.70	0.34	0.60	0.40	0.37	69.99

B/ растворитель CCl_4 **

PhCl(OH)Bz	2.81	0.75	0.31	0.13	0.11	0.65	67.13
------------	------	------	------	------	------	------	-------

B/ растворитель - смесь равных объемов спирта или толуола

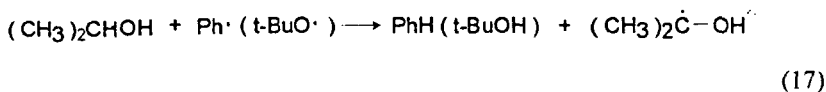
Изо-PrOH	2.21	0.75	1.00	0.13	0.08	0.60	56.73
Изо-BuOH	2.32	0.64	1,23	0.60	0.33	0.54	63.49
Ц-гексанол	2.27	1,37	1,35	0.60	0.18	0.52	73.44

*/ г на 1 г Ph_3Bi

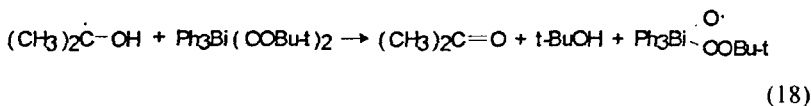
**/ в растворе CCl_4 образуется также PhCl в количестве 0.25 моля на 1 моль Ph_3Bi .

объектов, путем, а именно в процессе окисления принимают непосредственное участие $t\text{-BuO}\cdot$ и $\text{Ph}\cdot$ радикалы, образующиеся при распаде дипероксида (II).

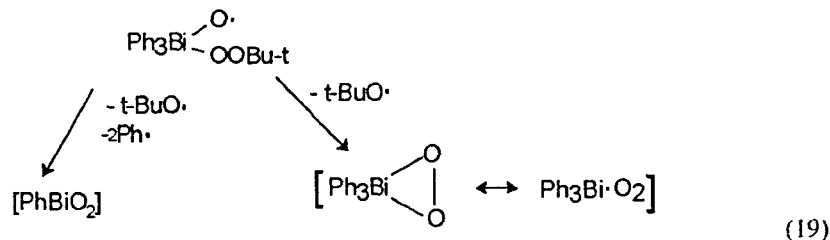
Полученные радикалы отрывают атом водорода от молекулы спирта, например, изопропилового, в результате чего образуется бензол, трет-бутиловый спирт и соответствующий радикал окисляемого субстрата:



Получающийся радикал из спирта, атакуя молекулу исходного пероксида, вызывает ее индуцированный распад, сам при этом превращаясь в ацетон по схеме:



Bi-содержащий радикал, получающийся в соответствии с уравнением (18) может претерпевать дальнейший распад с разрывом $\text{O}-\text{O}$ и $\text{Ph}-\text{Bi}$ связей, либо по связи $\text{O}-\text{O}$, генерируя кислород, координированный на атоме висмута:



Мы допускаем, что при окислении спиртов, координированный кислород может атаковать ту же $\text{C}-\text{H}$ связь в молекуле спирта, что и свободные радикалы [уравнение (17)].

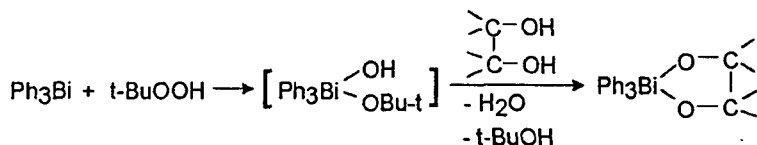
В связи с поставленной задачей использования пероксида (I) в качестве нового специфического окислителя особый интерес представило окисление фенилбензилкарбинола, содержащего в своем составе как метиленовую, так и гидроксильную группу. В качестве основного продукта обнаружен фенилбензилкетон (0.31 моля), в то время как выход бензила составил всего 0.04 моля.

Итак, пероксид (II) и система (III) - (IV) являются эффективными окислителями первичных и вторичных спиртов до соответствующих карбонильных соединений с выходами до 2 молей. Причем, выход карбонильных соединений значительно выше при использовании в качестве окислителя пероксида (II) по сравнению с системой (III) - (IV).

Окислительное расщепление α -гликолей.

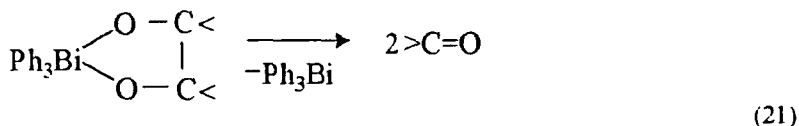
При окислении α -гликолей дипероксидом (II), а особенно системой (III) - (IV) реализуется преимущественно гетеролитический путь окисления.

При использовании в качестве окислителя системы (III) - (IV) в гетеролитическое взаимодействие с α -диолами вступает окси(трет-бутокси)производное трифенилвисмута, первичный аддукт окисления трифенилвисмута гидропероксидом трет-бутила, по схеме:



(20)

Bi-содержащий циклический гликолят распадается с образованием Ph_3Bi и соответствующих карбонильных соединений:



Следует отметить, что при использовании в качестве окислителя системы (III) - (IV) нельзя исключить и гомолитический путь окисления гликолей, связанный с образованием и распадом пероксида (II) [уравнение (1, 2)]

Было изучено окисление α -гликолей различного строения - дупервичного (этиленгликоля), дувторичного (бутандиола -2,3), а также дувтретичных диолов (2,3-диметилбутандиола -2,3 и бензопинакона) Bi-содержащими окислителями (Табл. 7.8). Установлено, что как дипероксид (II), так и система (III) - (IV) вызывают разрыв C—C связи в α -гликолях, образуя соответствующие карбонильные соединения.

Показано, что окислительное расщепление α -диолов может проходить как гетеролитически, так и гомолитически при действии на них Bi-содержащими окислителями.

Гетеролитический путь связан с образованием циклического гликоляга трифенилвисмута, который при комнатной температуре претерпевает распад с образованием трифенилвисмута и карбонильных соединений [уравнение (19, 20)].

Гомолитический путь окисления связан с гомолизом дипероксида (II) [уравнение (2)]. Генерируемые при этом фенольные и трет-бутоксильные радикалы взаимодействуют с α -гликолями. В зависимости от строения α -гликоля это взаимодействие осуществляется различным образом.

Например, при использовании дувтретичного диола - пинакона - водород отрывается от метильной группы:

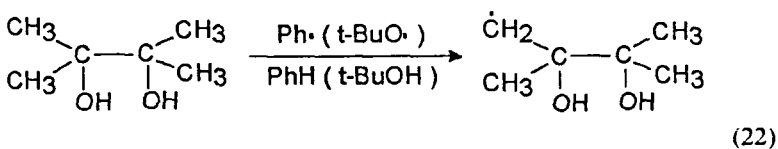


Таблица 7. Продукты реакции α -гликолей с $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OObu-t})_2$
(моли на 1 моль $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OObu-t})_2$)

Продукты	$>\text{C}=\text{O}$	PhH	t-BuOH	Ph_3Bi	t-BuOOH	Bi-содержащий Остаток	
						г/г*	Bi %
α -дио́л						г/г*	Bi %
$(\text{Me})_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{Me})_2$	3.51	0.23	1.71	0.67	0.01	0.12	54.71
$(\text{Ph})_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{Ph})_2$	1.87	0.51	1.51	0.31	0.09	0.41	54.70
$\text{MeCH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})\text{Me}$	2.67	0.13	0.98	0.63	0.86	0.15	70.36

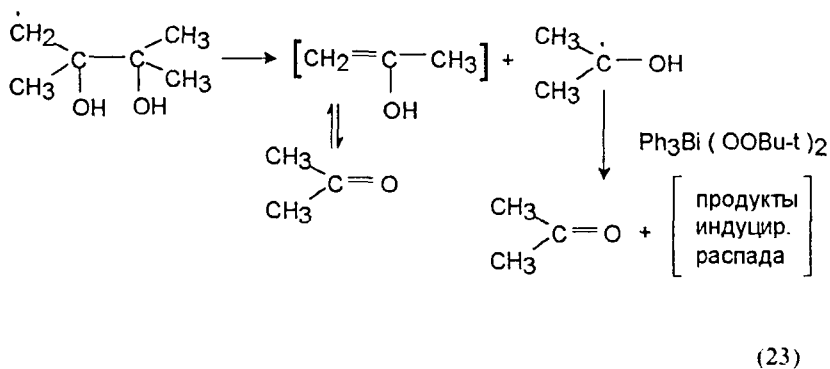
* / выход дан в г/г $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OObu-t})_2$

Таблица 8. Продукты реакции α -гликолей с системой $\text{Ph}_3\text{Bi-t-BuOOH}$ (1:3)
(в молях на 1 моль Ph_3Bi).

Продукты	$>\text{C}=\text{O}$	PhH	t-BuOH	Ph_3Bi	t-BuOOH	Bi-содержащий Остаток	
						г/г*	Bi %
α -дио́л						г/г*	Bi %
$(\text{Me})_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{Me})_2$	3.68	0.94	2.75	0.80	0.27	0.31	57043
$(\text{Ph})_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{Ph})_2$	1.24	0.06	2.20	0.50	0.04	0.33	61.72
$\text{MeCH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})\text{Me}$	2.14	0.37	1.80	0.69	0.82	0.34	60.77
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$	3.28	0.13	2.64	0.62	0.11	0.16	64.66

* / выход дан в г/г Ph_3Bi

Последний претерпевает превращения по следующей схеме :



Преобладание того или иного пути (гомолитического или гетеролитического) при окислительном расщеплении α -диолов зависит от используемого окислителя, а также строения α -диола.

При использовании в качестве окислителя системы (III) - (IV) реализуется преимущественно, как мы уже упоминали, гетеролитическое взаимодействие. Предложенная схема [уравнения (20.21)] подразумевает каталитический характер с постоянной регенерацией трифенилвисмута, что было подтверждено на примере окисления 2,3-диметилбутандиола-2,3 системой (III) - (IV) с различным мольным соотношением компонентов в ней. Соотношение компонентов в системе изменяли от 1:1 до 1:12. Единственным карбонильным соединением в продуктах этой реакции являлся ацетон, выход которого был высок при всех используемых соотношениях и достигал 6.86 моля при соотношении компонентов 1:8.

Высокое содержание в реакционной смеси трифенилвисмута (до 0.40 молей при соотношении компонентов 1:12), а также большое количество израсходовавшегося в реакции гидропероксида трет-бутила свидетельствуют о циклическом характере процесса, в ходе которого происходит постоянная регенерация трифенилвисмута.

Выводы

1. Ди(трет-бутилперокси)трифенилвисмут и система трифенилвисмут - трет-бутилгидропероксид подвергают радикальному окислительному карбонилированию С—Н связи метиленовых групп в алифатических (н-пентан, н-гексан), алкилароматических (этилбензол, дифенилметан, 1,2-дифенилэтан) углеводородах, а также С—Н связь метильной группы в толуоле при температуре 10-20 °С. При отсутствии метиленовых групп в таких алкилароматических углеводородах как 1,1-дифенилэтан и трифенилметан окисление метиновой С—Н связи завершается образованием соответствующих гидропероксидов. Установлено, что окисление ароматического кольца не происходит.

2. При окислении н-пентана и н-гексана названными окислителями имеет место радикальное окислительное карбонилирование только метиленовых групп. Необходимо отметить, что образующиеся монокарбонильные соединения окисляются региоселективно по соседним метиленовым группам с образованием α -дикарбонильных соединений. Последние в условиях реакции легко превращаются в ангидриды и карбоновые кислоты с расщеплением С—С связи.

3. Показано, что выбранные окислители реагируют с метиленовыми группами 1,2-дифенилэтана с образованием бензила в растворе четыреххлористого углерода, а в растворе толуола - с образованием бензоина.

4. Окисление С—Н связи в 1,1-дифенилэтана и трифенилметана ди(трет-бутилперокси)трифенилвисмутом и системой трифенилвисмут - трет-бутилгидропероксид проходит радикально с образованием на первой стадии углеродцентрированного и гидропероксидного радикалов, которые, рекомбинируясь, образуют соответствующие гидропероксиды.

5. Впервые обнаружено аномальное взаимодействие диэтилового и дибензилового эфиров с указанными окислителями. Так, при окислении диэти-

лового эфира карбонилирование проходит только по метильной группе до токсикусеусного альдегида. При окислении же днбензилового эфира атака активированного кислорода направлена на метиленовую группу. Образующийся при этом углеродцентрированный радикал реагирует с гидропероксирадикалом, образуя бензилбензоат (10 %), а большая его часть подвергается β -распаду с образованием бензальдегида и бензильного радикала. Последний и взаимодействует с гидропероксирадикалом, образуя бензальдегид и воду. При этом общий выход бензальдегида составляет 70 %.

6. Ди(трет-бутилперокси)трифенилвисмут и система трифенилвисмут - гидропероксид трет-бутила окисляют при комнатной температуре первичные (н-бутиловый, изобутиловый, бензиловый) и вторичные (изопропиловый, вторичный бутиловый, циклогексиловый спирты, фенилбензилкарбинол) одноатомные спирты по функциональной группе до соответствующих карбонильных соединений с выходами до 2 молей на 1 моль Vi -содержащего окислителя.

7. Система трифенилвисмут - гидропероксид трет-бутила взаимодействует гетеролитически с α -гликолями с образованием циклического гликолята трифенилвисмута, который распадается при комнатной температуре с разрывом углерод-углеродной связи, давая соответствующие карбонильные соединения и трифенилвисмут. На примере окисления 2,3-диметилбутандиола-2,3 установлено, что процесс носит каталитический характер; наибольший выход ацетона составил 6.86 молей при соотношении компонентов трифенилвисмут - гидропероксид трет-бутила 1:8.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Додонов В.А., Зиновьева Т.И., Долганова Н.В. Необычный путь окисления диэтилового эфира производными висмута (V). //Изв.АН. Сер. хим. - 1995. - № 4. - С.783-784.

2. Додонов В.А., Зиновьева Т.И., Долганова Н.В. $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OObu-t})_2$ и система $\text{Ph}_3\text{Bi} - \text{t-BuOOH}$ как окислители предельных и ароматических углеводородов, а также некоторых их производных.: Тез. докл. VI Всерос. конф. по металлоорганической химии, посвящ. 100-летию со дня рождения академика Г.А. Разуваева. - Н.Новгород, 1995. - С.422.
3. Долганова Н.В., Зиновьева Т.И., Додонов В.А. Прямая карбонилизация простых эфиров висмутосодержащими окислителями: Тез. докл. VI Всерос. конф. "Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов". - Саратов, 1996. - С.170.
4. Долганова Н.В., Зиновьева Т.И., Додонов В.А. Деструктивное окисление α -диолов до карбонильных соединений производными пентавалентного висмута: VI Всерос. конф. "Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов". - Саратов, 1996. - С.172.
5. Долганова Н.В., Додонов В.А., Зиновьева Т.И., Прежбог И.Г. Расщепление связи С-С в α -гликолях под действием производных висмута (V). //Изв.АН. Сер. хим. - 1997. - № 6. - С.1211-1212.
6. Долганова Н.В., Прежбог И.Г. Висмутосодержащие пероксидные соединения как окислители различных углеводородов и гидроксилсодержащих производных: Тез. докл. II Нижегородской сессии молодых ученых. - Н.Новгород, 1997. - С.151.
7. Додонов В.А., Забурдаева Е.А., Долганова Н.В., Степовик Л.П., Зиновьева Т.И. Окислительное карбонилирование (кетонизация) метиленовых групп в дибензиле под действием алюминий- и висмуторганических пероксидных производных. //ЖОХ. - 1997. - Т.67. - Вып.6. - С.988-992.
8. Зиновьева Т.И., Долганова Н.В., Додонов В.А., Прежбог И.Г. Ди(трет-бутилперокси)трифенилвисмут и система трифенилвисмут - гидропероксид трет-бутила как эффективные окислители спиртов. //Изв.АН. Сер. хим. - 1998. - № 4. - С.681-684.
9. Долганова Н.В., Додонов В.А., Зиновьева Т.И. Окисление некоторых гидроксилсодержащих соединений пероксидными производными висмута: Тез. докл. X Международной конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. - М., 1998. - Е 16.
10. Зиновьева Т.И., Додонов В.А., Долганова Н.В., Прежбог И.Г. Превращение дибензилового эфира при действии на него системой трифенилвисмут - гидропероксид трет-бутила.: Тез. докл. X Международной конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. - М., 1998. - Е 17.

Кроме того, результаты работы докладывались на I, III Нижегородских сессиях молодых ученых (Н.Новгород, 1996, 1998) и на Всероссийской конференции "Новые достижения и современные проблемы металлоорганической химии" (Н.Новгород, 1997).

