ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1155–1160

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.43:547-316

О КОНФОРМАЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ “КРЕСЛО”–“ВАННА” ЦИКЛОГЕКСАНОНА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

© 2023 г. С. В. Пучков[a],*, Ю. В. Непомнящих[a]

[a] *Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Институт химических и нефтегазовых технологий, 650000, Кемерово, Россия*

**e-mail: psv.toos@kuzstu.ru*

Поступила в редакцию 18.11.2022 г.
После доработки 07.03.2023 г.
Принята к публикации 09.03.2023 г.

Методами (DFT) B3LYP/6-311g++(*d,p*), G3, CBS-QB3 рассчитаны величины свободной энергии и константы равновесия конформационного перехода “кресло”–“ванна” циклогексанона в интервале температур 298.15–428.15 K. Рассчитан равновесный состав конформеров “кресло” и “ванна” циклогексанона. Показано, что при увеличении доли конформации “ванна” селективность процесса окисления циклогексана по циклогексанону снижается. Методом QST2 найдены переходные состояния реакций присоединения циклогексилгидропероксида по карбонильной группе циклогексанона для конформаций “кресло” и “ванна”. Рассчитаны энергетические профили этих реакций. Установлено, что присоединение гидропероксида по карбонильной группе конформации “ванна” кетона сопровождается переходом в конформацию “кресло”.

Ключевые слова: циклогексанон, конформации, окисление циклогексана, селективность, константа равновесия

DOI: 10.31857/S0044453723080198, **EDN:** QZYCIW

Циклогексанон – важнейший промышленный полупродукт в производстве капролактама и адипиновой кислоты, получаемый на стадии жидкофазного окисления циклогексана [1–5]. Селективность промышленного процесса окисления циклогексана 80–85% при степени превращения не более 4–5%, что приводит к значительным затратам на отделение непрореагировавшего циклогексана от продуктов реакции и его рециркуляцию.

На ряду с циклогексаноном при окислении циклогексана образуется второй продукт – циклогексанол [6, 7]. Окисление циклогексанола с большой селективностью приводит к образованию циклогексанона [7, 8]. Дальнейшее окисление циклогексанона, протекающее с большей скоростью чем окисление циклогексана, является основным источником побочных продуктов и причиной снижения селективности процесса [1–5, 9].

Из всех известных конформаций молекулы циклогексанона наиболее устойчивой является – “кресло” [10–13]. Энергия конформации “ванна” выше энергии конформации “кресло” на 16.4 кДж моль$^{-1}$ [14]. В процессе окисления, в реакциях радикального отрыва с пероксильными радикалами, конформация “ванна”, характеризующаяся большей энергией, проявляет большую реакционную способность, чем конформация “кресло” [14]. Поскольку основной причиной снижения селективности промышленного процесса окисления циклогексана, как уже отмечалось, является окислительное превращение целевого продукта – циклогексанона [1–5], можно ожидать, что соотношение конформаций кетона будет оказывать влияние на параметры процесса.

Цель работы – оценить влияние соотношения конформеров “кресло” и “ванна” циклогексанона на селективность процесса окисления циклогексана с применением квантово-химических методов.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

При расчете энергий активации реакций оптимизацию геометрии всех структур и переходных состояний проводили методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311g++(*d,p*) [15–18]. При расчете свободной энергии конформаций “кресло” и “ванна” циклогексанона оптимизацию геометрии этих конформаций проводили как методом (DFT) B3LYP/6-311g++(*d,p*) [15–20], так и методами CBS-QB3, G3 [21].

Изменение свободной энергии реакции рассчитывали, как разность свободных энергий продуктов и исходных веществ [20]:

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}} - G^\circ_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}, \quad (1)$$

где $G^\circ_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}$ и $G^\circ_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}}$ – свободная энергия конформаций циклогексанона “кресло” и “ванна” соответственно.

Термодинамическую константу равновесия конформационного перехода рассчитывали по формуле:

$$K^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT}. \quad (2)$$

Полагая, что коэффициенты активности для молекулы циклогексанона, как для конформации “ванна” ($\gamma_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}}$), так и для конформации “кресло” ($\gamma_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}$) равны, для расчета равновесного состава конформаций может быть использована величина термодинамической константы равновесия.

$$K^\circ = K_C \frac{\gamma_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}}}{\gamma_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}} = \frac{\bar{C}_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}}}{\bar{C}_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}} = \frac{1-x}{x}, \quad (3)$$

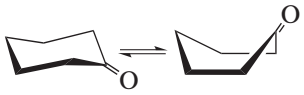
где x – доля конформации “кресло”, K_C – концентрационная константа равновесия, $\bar{C}_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}}$, $\bar{C}_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}$ – равновесные концентрации конформаций “ванна” и “кресло” соответственно.

Для поиска переходных состояний реакций присоединения циклогексилгидропероксида по карбонильной группе циклогексанона в конформациях “кресло” и “ванна” использовали метод квадратичного синхронного транзита – QST2 Gaussian. Решением колебательной задачи подтверждено, что структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии [17]. Проведены расчеты (IRC) путей химических реакций. Энергию активации конформационного перехода рассчитывали, как разность полных энергий переходного состояния E_{TS} и исходных веществ $E_{\text{исх}}$ [17]:

$$E_a = E_{TS} - E_{\text{исх}}. \quad (4)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для конформационного перехода:



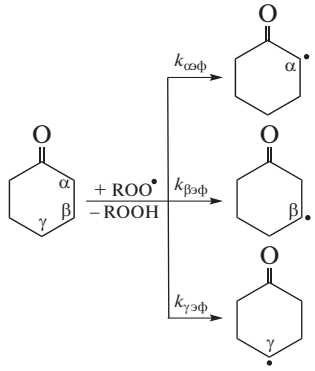
(I)

с применением методов квантово-химических расчетов определены величины свободной энергии в интервале температур 298.15–428.15 K: 14.1–13.1 кДж моль$^{-1}$ ((DFT) B3LYP/6-311g++(*d*,*p*)), 15.1–14.1 кДж моль$^{-1}$ (CBS-QB3), 13.9–12.6 кДж моль$^{-1}$ (G3). Видно, что результаты, полученные разными методами близки, различие между максимальным и минимальным значением изменения свободной энергии перехода “кресло”–“ванна”, при соответствующей температуре, не более 1.5 кДж моль$^{-1}$, а среднее значение примерно соответствует результатам полученным методом (DFT) B3LYP/6-311g++(*d*,*p*), которые и использованы в дальнейших расчетах.

По формуле (2) рассчитаны значения термодинамической константы равновесия конформационного перехода “ванна” – “кресло” 0.00337–0.0251 в интервале температур 298.15–428.15 K. По формуле (3) была рассчитана доля конформации “кресло” циклогексанона в равновесной смеси конформеров, которая составила 0.9966–0.9755 в указанном интервале температур. С повышением температуры константа равновесия реакции (I) увеличивается, доля конформации “кресло” снижается, а доля конформации “ванна” растет.

Вместе с тем известно, что в процессе окисления реакционная способность CH-связей конформации “ванна” циклогексанона в реакциях с пероксильными радикалами значительно выше реакционной способности CH-связей конформации “кресло” [14]. Следовательно, более высокая скорость превращения циклогексанона в конформации “ванна” в процессе окисления, может быть причиной сдвига равновесия реакции (I) в сторону образования конформации “ванна”.

Содержание в смеси конформаций “кресло” и “ванна” циклогексанона может быть также рассчитано на основе данных об относительной реакционной способности CH-связей циклогексанона в реакциях с пероксильными радикалами:



(II)

Так эффективная величина константы скорости реакции пероксильных радикалов с α-CH-связями циклогексанона, может быть представлена как сумма констант скоростей таких реакций с α-CH-связями конфомаций “кресло” и “ванна” циклогексанона с учетом их долей:

$$k_{\alpha_{\text{эф}}} = k_{\alpha_{\text{ванна}}}(1-x) + k_{\alpha_{\text{кресло}}}x. \quad (5)$$

Такое же уравнение может быть составлено для реакций пероксильных радикалов с γ-СН-связями циклогексанона:

$$k_{\gamma_{эф}} = k_{\gamma_{ванна}}(1-x) + k_{\gamma_{кресло}}x. \quad (6)$$

Тогда относительная реакционная способность будет определяться уравнением:

$$\frac{k_{\alpha_{эф}}}{k_{\gamma_{эф}}} = \frac{k_{\alpha_{ванна}}(1-x) + k_{\alpha_{кресло}}x}{k_{\gamma_{ванна}}(1-x) + k_{\gamma_{кресло}}x}. \quad (7)$$

Соотношение констант $k_{\alpha_{эф}}/k_{\gamma_{эф}}$ – экспериментально определяемая относительная реакционная способность α-СН-связей циклогексанона, равная 12.5 при 333 K [22].

В результате преобразования уравнения (7) получим:

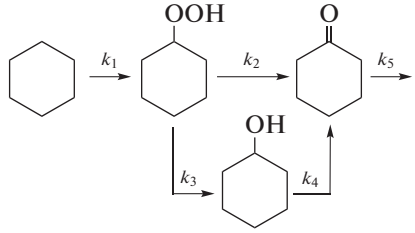
$$\frac{k_{\alpha_{эф}}}{k_{\gamma_{эф}}} = \frac{\left(k_{\alpha_{ванна}}/k_{\alpha_{кресло}}\right)(1-x) + x\,k_{\alpha_{кресло}}}{\left(k_{\gamma_{ванна}}/k_{\gamma_{кресло}}\right)(1-x) + x\,k_{\gamma_{кресло}}}. \quad (8)$$

Здесь соотношения констант $k_{\alpha_{кресло}}/k_{\gamma_{кресло}}$ – относительная реакционная способность α-СН-связей конформации “кресло”, равная 8.2 при 333 K [14], $k_{\alpha_{ванна}}/k_{\alpha_{кресло}}$ – отношение реакционных способностей α-СН-связей конформаций “ванна” и “кресло”, равное 131.7 при 333 K [14] и $k_{\gamma_{ванна}}/k_{\gamma_{кресло}}$ – отношение реакционных способностей γ-СН-связей конформаций “ванна” и “кресло”, равное 20.6 при 333 K [14].

Решая уравнение (8) относительно x с использованием значений $k_{\alpha_{эф}}/k_{\gamma_{эф}}$, $k_{\alpha_{ванна}}/k_{\alpha_{кресло}}$, $k_{\alpha_{кресло}}/k_{\gamma_{кресло}}$, $k_{\gamma_{ванна}}/k_{\gamma_{кресло}}$ получим долю $x = 0.995$ конформации “кресло” в циклогексаноне при 333 K. Доля конформации “кресло”, рассчитанная с использованием величины термодинамической константы равновесия по уравнению (3) при 333 K составила 0.994. Наблюдается практически полное совпадение с величиной, рассчитанной с использованием данных об относительной реакционной способности СН-связей циклогексанона.

Изменение соотношения конформаций “ванна” и “кресло” должно сказываться на величине эффективной константы скорости окисления циклогексанона, а следовательно и на селективности процесса окисления циклогексана.

Процесс окисления циклогексана можно представить упрощенной схемой [9]:



(III)

На ряду с наиболее активированными α-СН-связями циклогексанола, циклогексанона и циклогексилгидропероксида в реакции с пероксильными радикалами вовлекаются и другие СН-связи перечисленных соединений [6, 9, 22, 23]. Однако вклад этих реакций в суммарную скорость превращения спирта, кетона и гидропероксида незначителен [6, 9, 22, 23], и ими можно пренебречь.

В соответствии со схемой (III) селективность по циклогексанону ($Ф_{ЦГОН}$) будет определяться выражением:

$$Ф_{ЦГОН} = \frac{\left(a(1-X) + bX(a+c)\right)(1-X)X}{\left((1-X)^2 + X(1-X)(c+d) + cdX^2\right)\left((1-X) + mX\right)}, \quad (9)$$

где $a = k_2/k_1$, $b = k_3/k_1$, $c = k_4/k_1$, $d = (k_2 + k_3)/k_1$, $m = k_5/k_1$, X – степень превращения циклогексана.

Константа скорости реакции окисления циклогексанона k_5 в схеме (III) величина эффективная и зависит от соотношения конформаций циклогексанона “кресло” и “ванна”.

Функциональная зависимость k_5 от конформационного состава циклогексанона может быть выражена уравнением:

$$m = k_5/k_1 = (1-x)\,k_{5_{ванна}}/k_1 + x\,k_{5_{кресло}}/k_1.$$

Так как реакционная способность конформации “ванна” в процессе окисления выше реакционной способности конформации “кресло”, увеличение доли “ванны” должно приводить к увеличению константы k_5 и, следовательно, к снижению селективности процесса $Ф_{ЦГОН}$.

По данным [6, 9, 14, 22, 23] можно принять, что $k_{5_{ванна}}/k_1 = 999.4$, $k_{5_{кресло}}/k_1 = 8.0$, $a = 56$, $b = 16.7$, $c = 55.4$, $d = 72.7$.

Зависимости селективности процесса окисления циклогексана от конформационного состава циклогексанона представлены на рис. 1.

Для максимальной доли конформации “кресло” 0.9966 селективность – 0.293, при степени превращения 0.024. При минимальной доли конформации “кресло” 0.9755 селективность – 0.222, при степени превращения 0.016. Таким образом, при снижении содержания конформации “кресло” на 2% селективность снижается на 24.2%.

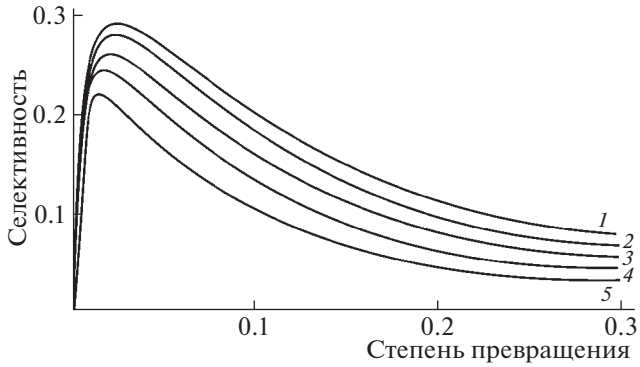
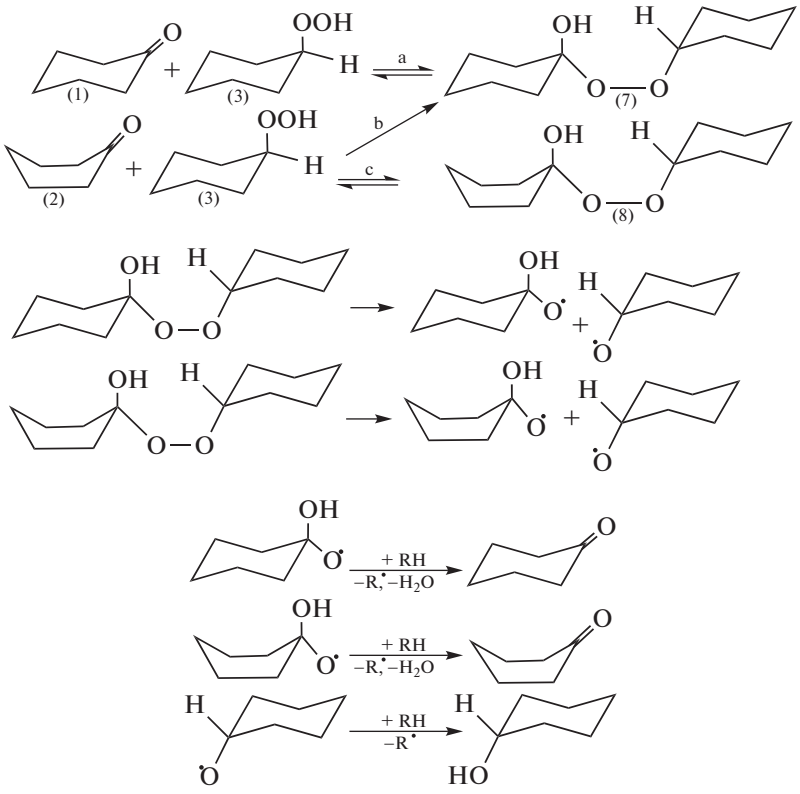


Рис. 1. Зависимости селективности процесса окисления циклогексана от степени превращения, при долях конформации "кресло": *1* – 0.9966, *2* – 0.9939, *3* – 0.9899, *4* – 0.9846, *5* – 0.9755.

В процессе некаталитического окисления циклогексана, при 130°C и степени превращения 0.017–0.023 достигается селективность по циклогексанону 0.23–0.29 [24]. По данным расчетов при 130°C и степени превращения 0.018 достигается селективность 0.237. Видно, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Анализ зависимостей (рис. 1) селективности процесса окисления циклогексана по циклогексанону от конформационного состава кетона указывает на необходимость снижения доли конформации "ванна" для повышения селективности.

Известно, что для циклогексана энергия конформации "кресло" ниже энергии конформации "ванна" на 23.9–32.3 кДж моль$^{-1}$ [11, 25]. Для замещенных циклогексанов эта величина еще больше [26]. Таким образом, перевод циклогексанона в одно из производных циклогексана, например, путем присоединения по карбонильной группе гидропероксидов, с образованием полуперкеталей, должно привести к переходу конформации "ванна" в конформацию "кресло":



(IV)

Из схемы (IV) следует, что возможно присоединение гидропероксида к циклогексанону, как без изменения конформации (реакции, a, c, схема IV), так и с изменением конформации кетона (реакция b, схема IV). Для определения наиболее вероятных путей реакции присоединения гидропероксида по карбонильной группе циклогексанона были проведены расчеты энергетических профилей реакций (a, b, c, схема IV), результаты представлены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что наименьшая энергия активации соответствует реакции (b, схема IV). Таким образом, можно сделать вывод о том, что реакция присоединения гидропероксидов по карбонильной группе циклогексанона в конформации "ванна" будет сопровождаться конформационным переходом "ванна"–"кресло".

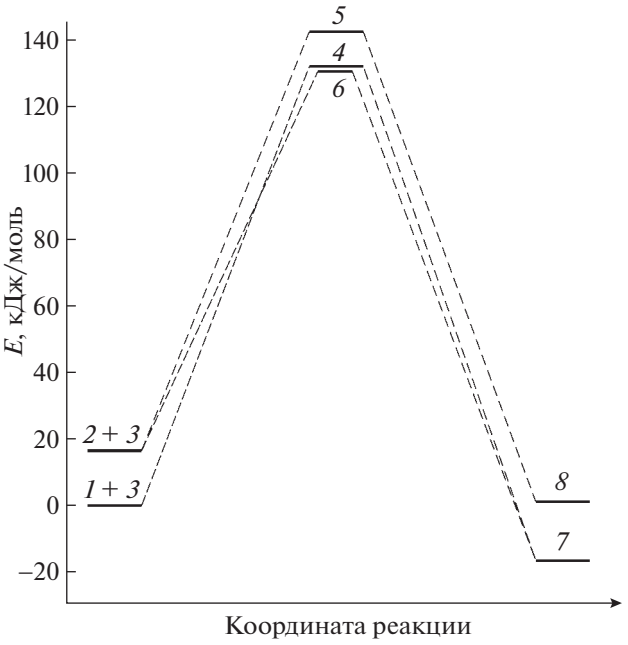


Рис. 2. Энергетический профиль конформационного перехода “кресло”–“ванна” циклогексанона, рассчитанный методом (DFT) B3LYP/6-311g++(*d,p*). Энергии всех локализованных основных и переходных состояний приведены в кДж·моль$^{-1}$, относительно полной энергии системы циклогексанон в конформации “кресло” + циклогексилгидропероксид. Условные обозначения: *1* – циклогексанон в конформации “кресло”, 2 – циклогексанон в конформации “ванна”, *3* – циклогексилгидропероксид, *4* – переходное состояние реакции (a), *5* – переходное состояние реакции (c), *6* – переходное состояние реакции (b), *7* – продукт присоединения по реакциям (a) и (b), *8* – продукт присоединения по реакции (c).

К тому же полная энергия продукта присоединения (7) ниже энергии продукта (8), что также указывает на преимущественное протекание реакции присоединения, сопровождающейся конформационным переходом.

Вместе с тем известно, что реакционная способность СН-связей образующихся полуперкеталей значительно ниже реакционной способности СН-связей циклогексанона [22], что также должно приводить к увеличению селективности процесса окисления циклогексана по циклогексанону.

Таким образом, увеличению селективности процесса окисления циклогексана по циклогексанону должно способствовать поддержание максимально возможной концентрации пероксидных соединений.

Известно, что присутствие N-гидроксифталимида в окисляющихся углеводородах приводит к увеличению выхода гидропероксидов [27–30]. Вероятно, что возможным путем повышения селективности процесса окисления циклогексана является применение катализаторов подобных N-гидроксифталимиду. Подбор таких катализаторов и уточнение механизма их действия является темой отдельного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Снижение содержания конформации “кресло” циклогексанона приводит к снижению селективности процесса окисления циклогексана. Проведение процесса окисления циклогексана в условиях, обеспечивающих максимально возможную концентрацию гидропероксидов, способствует повышению содержания конформации “кресло” и увеличению селективности процесса окисления циклогексана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перкель А.Л., Воронина С.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 3. С. 480. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2443-1
2. *Перкель А.Л., Воронина С.Г.* // Там же. 2019. № 8. С. 1478. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2582-4
3. *Перкель А.Л., Воронина С.Г.* // Там же. 2019. № 10. С. 1803. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2630-0
4. *Перкель А.Л., Воронина С.Г., Боркина Г.Г.* // Там же. 2018. № 10. С. 1747. https://doi.org/10.1007/s11172-018-2288-z
5. *Перкель А.Л., Воронина С.Г.* // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 7. С. 758. https://doi.org/10.1134/S0028242119070128O
6. *Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 6. С. 813. https://doi.org/10.1023/A:1021674217742
7. *Нагиева И.Т., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1935. https://doi.org/10.1134/S004445371812004X
8. *Пучков С.В., Москвитина Е.Г., Непомнящих Ю.В., Перкель А.Л.* // Там же. 2013. Т. 87. № 5. С. 751. https://doi.org/10.7868/S004445371305021X
9. *Hendry D.G., Gould C.W., Schuetzle D. et al.* // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1021/jo00863a001
10. *Taskinen E.* // J. Phys. Org. Chem. 2010. V. 23. № 2. P. 105. https://doi.org/10.1002/poc.1587
11. *Илиел Э., Вайлен С., Дойл М.* Основы органической стереохимии / Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 703 с.
12. *Dillen J., Geise H.J.* // J. Mol. Struct. 1980. V. 69. 137. https://doi.org/10.1016/0022-2860(80)85272-0
13. *Shallard-Brown H.A., Watkin D.J., Cowley A.R.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2005. V. 61. № 8. P. 2424. https://doi.org/10.1107/s1600536805015977
14. *Пучков С.В., Непомнящих Ю.В.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 426–436. https://doi.org/10.31857/S0453881121040122

15. *Kosnik W., Bocian W., Chmielewski M., Tvaroska I.* // Carbohydrate Research. 2008. V. 343. № 9. P. 1463. https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.03.032
16. *Marianski M., Asensio A., Dannenberg J.J.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 4. P. 044109-1. https://doi.org/10.1063/1.4737517
17. *Самаркина А.Б., Хурсан С.Л.* // Вестн. Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3 (I). С. 780.
18. *Емельянова Н.С., Покидова Т.С.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 5. С. 747. https://doi.org/10.31857/S0044453720050052
19. *Корнейчук А.Я., Сенявин В.М., Курамшина Г.М.* // Там же. 2017. Т. 91. № 2. С. 354 https://doi.org/10.7868/S0044453717020170
20. *Федорова И.В., Яблоков М.Е., Сафонова Л.П.* // Там же. 2022. Т. 96. № 12. С. 1776. https://doi.org/10.31857/S004445372212010X
21. *Bond D.* // J. Org. Chem. 2007. V. 72. № 15. P. 5555. https://doi.org/10.1021/jo070383k
22. *Пучков С.В., Непомнящих Ю.В., Козлова Е.С., Перкель А.Л.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 2. С. 148. https://doi.org/10.7868/S0453881113020123
23. *Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 2. С. 256.
24. *Ваховская Л.А., Круглов С.В., Фрейдин Б.Г.* // Там же. 1978. Т. 51. № 6. С. 1345.
25. *Lee C.* // J. Korean Phys. Soc. 1999. V. 35 (4). P. 370.
26. *Bian H., Zhang Y., Wang Y. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 2021. V. 121. № 11. P. 1. https://doi.org/10.1002/qua.26636
27. *Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А. и др.* // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 4. С. 40.
28. *Румянцева Ю.Б., Курганова Е.Л., Кошель Г.Н. и др.* // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 102.
29. *Смирнова Е.В., Курганова Е.Л., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н.* // Там же. 2012. Т. 55. № 1. С. 21.
30. *Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T.* // Adv. Synth. Catal. 2001. V. 343. № 5. P. 393.