

УДК 547.313

ХИМИЯ

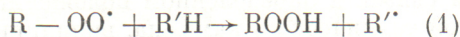
В. В. ВОРОНЕНКОВ, Л. Ф. ТИТОВА

О ВЛИЯНИИ КОНФИГУРАЦИИ МОЛЕКУЛЫ НА АВТООКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 I 1971)

Известно, что при автоокислении углеводородов труднее всего окисление идет по связи С перв.-Н; значительно легче — по связи С трет.-Н. Резкое повышение склонности к окислению наблюдается у углеводородов, имеющих в α-положении к окисляемой группе двойную связь. Изучая автоокисление углеводородов, мы установили, что связь С трет.-Н при α-углеродном атоме камфена, норборнена, этилнорборнена и винилнорборнена не окисляется в условиях, при которых циклогексен окисляется довольно легко. Аналогичное наблюдение было сделано при автоокислении α-пинена (1).

Такое отклонение от нормального течения реакции автоокисления олефинов можно объяснить следующим образом. Известно, что при автоокислении этиленовых углеводородов, кислород, как правило, атакует α-углеродный атом этих соединений с образованием соответственно замещенных аллильных радикалов (2). Это объясняется тем, что пероксидный радикал $R-OO\cdot$ в основной реакции распространения цепи



малоактивен и поэтому действует довольно избирательно. Он атакует преимущественно связи с высокой реакционной способностью — гомолитически сопряженные С—Н-связи у α-углеродного атома олефиновых соединений (3). При этом скорость гомолитического отрыва водорода от α-углеродного атома в реакции (1) определяется прочностью С—Н-связи α-углеродного атома и стабильностью образующегося радикала. Прочность атакуемой С—Н-связи существенно зависит от σ-, π-сопряжения ее с этиленовой связью. Так, например, энергия разрыва связи С—Н в метане, где нет напряжения, на 23—24 ккал/моль выше энергии разрыва такой же связи в пропилене — в соединении с явно выраженным σ-, π-сопряжением (4). Последнее осуществляется лишь при определенных стереохимических условиях: необходимо, чтобы ось α-С—Н-связи была параллельна осям π-электронов двойной связи, т. е. чтобы разрываемая связь С—Н

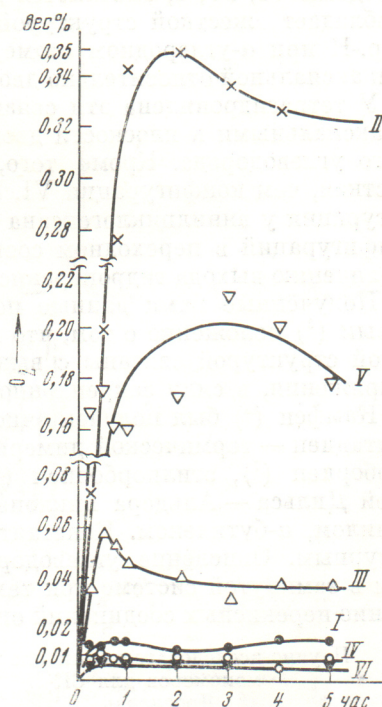


Рис. 1. Кинетические кривые накопления гидроперекисей при 95°. I — 5-винилбicyclo-(2,2,1)-гептен-2, II — винилциклогексен, III — дicyклопентадиен, IV — этилнорборнен, V — тетрагидроинден, VI — норборнен

была аксиальной к плоскости двойной связи. В этом случае оси p -электрона образующегося аллильного радикала и π -электронов двойной связи имеют возможность перекрывания и образования единой сопряженной системы в образующемся радикале, что приводит к выигрышу в энергии за счет сопряжения, которое частично компенсирует (уменьшает) энергию, необходимую для разрыва связи C—H у α -углеродного атома.

Камфен, норборнен, этилнорборнен и винилнорборнен имеют такую конфигурацию, которая жестко закрепляет экваториальное положение третичного α -водорода по отношению к двойной связи. В таком состоянии оси π -электронов двойной связи и ось σ -связи α -водорода с углеродом близки к перпендикулярности, что делает невозможным σ -, π -сопряжения и приводит к химической пассивности третичной α -C—H-связи при автоокислении указанных углеводородов. На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления гидроперекисей при автоокислении циклоолефинов. Следует отметить, что норборнен (VI), этилнорборнен (IV) и винилнорборнен (I) имеют очень низкий процент накопления гидроперекисей сравнительно с тетрагидроинденом (V) и винилциклогексеном (II). Очевидно, что жесткая структура углеводородов VI, IV, I ведет к выключению сопряжения и к уменьшению скорости их автоокисления, в силу закрепленности окисляемых связей в определенном, невыгодном для автоокисления, положении. Несколько более активно, по сравнению с углеводородами VI, IV, I, окисляется дициклопентадиен (III). Последний, хотя и обладает жесткой структурой, имеет две связи C трет.-H и связь C втор.-H при α -углеродном атоме, которая по своему расположению близка к аксиальной относительно двойной связи.

У тетрагидроиндена эти связи C втор.-H α -углеродного атома являются аксиальными к плоскости двойных связей, что способствует окислению этого углеводорода. Кроме того, конфигурация тетрагидроиндена менее жесткая, чем конфигурации VI, IV, I и III. Отсутствие жесткости в конфигурации у винилциклогексана способствует образованию благоприятных конфигураций в переходном состоянии при автоокислении, а значит, и к увеличению выхода гидроперекисей.

Полученные нами данные подтверждают высказанное А. Н. Несмеяновым⁽³⁾ положение о том, что химические особенности соединений с жесткой структурой связаны с выключением, или, наоборот, с проявлением сопряжения, в силу закрепленности связей в определенном положении.

Камфен⁽⁵⁾ был получен очисткой технического камфена, винилциклопентадиен — термической димеризацией бутадиена. Норборнен⁽⁶⁾, винилнорборнен⁽⁷⁾, этилнорборнен⁽⁸⁾ синтезированы термической конденсацией Дильса — Альдера циклопентадиена соответственно с этиленом, дивинилом, α -бутиленом. Константы полученных продуктов близки к литературным. Окисление углеводородов проводили молекулярным кислородом в замкнутой системе при температуре 95—98° без инициатора. Содержание перекисных соединений определялось иодометрически.

Научно-исследовательский институт
номеров для СК
Ярославль

Поступило
14 I 1971

Ярославский технологический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Dupont, W. Zacharewicz, G. Dulou, C. R., 198, 1699 (1934). ² Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. ³ А. Н. Несмеянов, Уч. зап. Московск. унив., в. 132, кн. VII, 5 (1950); А. Н. Несмеянов, К. А. Печерская и др., ДАН, 121, 664 (1958). ⁴ Дж. Робертс, М. Касерио, Основы органической химии, М., 1, 1968, стр. 82. ⁵ Г. В. Пигулевский, Химия терпенов, Л., 1949. ⁶ L. M. Jeshel, J. Am. Chem. Soc., 63, 3344 (1941). ⁷ А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, ЖОХ, 30, № 12, 3949 (1960). ⁸ А. Ф. Платэ, И. Л. Сафонова, ДАН, 105, № 5, 989 (1955).