

В. В. ВОРОНЕНКОВ, Ю. Е. ШАПИРО, В. Д. СУХОВ, Е. А. ЛАЗУРИН

## ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ МОЛЕКУЛЫ НА ИНИЦИИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 XI 1973)

Ранее нами было показано <sup>(1)</sup>, что бициклические углеводороды (норборнен, винилнорборнен, этилнорборнен и этилиденнорборнен) не окисляются молекулярным кислородом при температурах 95–98°. В то же время циклогексен в указанных условиях окисляется довольно легко с образованием гидроперекиси. Продолжая исследовать реакцию окисления, мы прошли инициированное окисление указанных углеводородов молекулярным кислородом в присутствии инициатора АИБН.

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения кислорода указанными выше углеводородами, а в табл. 1 приведены скорости их окисления.

Из этих данных следует, что скорость поглощения кислорода этилиденнорборненом и тетрагидроинденом значительно выше скорости поглощения кислорода циклогексеном, а скорость окисления винилнорборнена и норборнена лишь немногого отличается от скорости окисления циклогексена. Однако продукты их окисления разные — циклогексен образует в указанных условиях только гидроперекись, а норборнен, винилнорборнен и этилиденнорборнен — в основном окиси. Следует отметить, что скорости эпоксидирования винилнорборнена и норборнена почти одинаковые. Это значит, что в обоих углеводородах образуется только моноэпоксиды. Вторая двойная (винильная) связь в винилнорборнене не эпоксидируется. Это значит, что эпоксидированию подвергаются только двойные связи в цикле, которые в бициклических углеводородах, ввиду жесткости их углеродного скелета, напряжены. Такие напряжения приводят к частичному распариванию  $P_z$ -атомных орбиталей π-связи, к повышению степени гомолизации ее. Именно этим объясняется тот факт, что в присутствии радикального инициатора ИБН у норборнена и его производных довольно легко реагирует с кислородом двойная связь, а не  $\alpha$ -С-трет.—Н-связь. В то же время в циклогексене легко окисляемой, а значит и наиболее гомолизированной, является  $\alpha$ -С—Н-связь <sup>(2)</sup>. Из этого сравнения следует, что сверхсопряжение  $\alpha$ -С—Н-связей в циклогексене сводится, по-видимому, к частичному распариванию электронов этой связи.

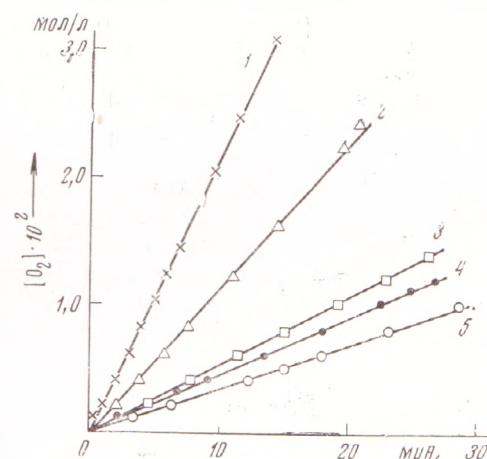


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при 50°С; [АИБН] =  $3,04 \cdot 10^{-2}$  мол/л.  
1 — тетрагидроинден, 2 — этилиденнорборнен,  
3 — циклогексен, 4 — винилнорборнен, 5 — норборнен

Норборнен<sup>(3)</sup> был получен термической конденсацией Дильса — Альдера циклопентадиена с этиленом. Винилнорборнен синтезирован термической конденсацией циклопентадиена с бутадиеном<sup>(4)</sup>. Этилиденнорборнен получен изомеризацией винилнорборнена, циклогексен — дегидратацией циклогексанола. Полученные углеводороды имели константы, близкие к<sup>(5)</sup>.

Таблица 1

Реакционная способность циклоолефинов. Температура 50° С,  
[АИБН] = 3,04 · 10<sup>-2</sup> мол/л,  
давление кислорода 760 мм рт. ст.

Углеводород	Скорость окисления, 10 <sup>-6</sup> мол/л·сек
Тетрагидроцден	36,2
Этилиденнорборнен	19,2
Циклогексен	9,3
Винилнорборнен	7,7
Норборнен	7,0

окись определялась иодметрическим методом<sup>(7)</sup>, окись углеводорода — прямым титрованием хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии избытка четвертичного аммонийного основания<sup>(8)</sup>.

Ярославский технологический  
институт

Поступило  
22 X 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Вороненков, Л. Ф. Титова, ДАН, т. 199, № 3, 601 (1971). <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, Изд. тр., Изд. АН СССР, 1965. <sup>3</sup> M. Ieshel, J. Am. Chem. Soc., v. 63, 3444 (1941). <sup>4</sup> А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, ЖОХ, т. 30, 3949 (1960). <sup>5</sup> Г. В. Пигуловский, Химия терпенов, Л., 1948. <sup>6</sup> В. Ф. Цепалов, Зав. лаб., № 1, 111 (1964). <sup>7</sup> В. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, Совместное получение фенола и ацетона, М., 1963, стр. 169. <sup>8</sup> Л. П. Крылова, Г. И. Шемякина, О. И. Подосиновикова, Лакокрасочные материалы и их применение, № 7, 80 (1966).