

УДК 547.313

ХИМИЯ

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 ⁽¹⁾, 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 провели иницированное 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 немного 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 эпексидирования винилнорборнена и норборнена почти одинаковые. Это значит, что в обоих углеводородах образуется только моноэпексиды. Вторая двойная (винильная) связь в винилнорборнене не эпексидируется. Это значит, что эпексидированию 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 α -С-трет.-Н-связь. В то же время в циклогексене легко окисляемой, а значит и наиболее гомолизованной, является α -С—Н-связь ⁽²⁾. Из этого сравнения следует, что сверхсопряжение α -С—Н-связей в циклогексене сводится, по-видимому, к частичному распариванию электронов этой связи.

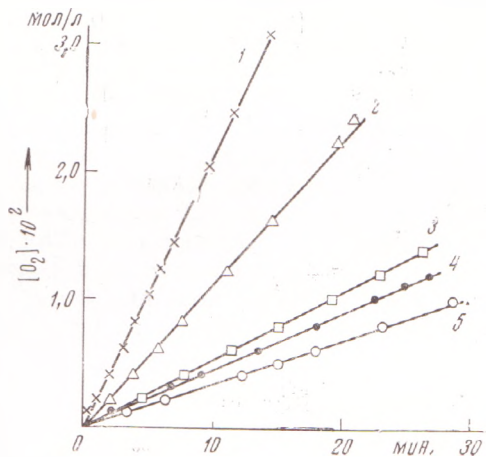


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при 50° С; [АИБН] = $3,04 \cdot 10^{-2}$ мол/л. 1 — тетрагидроинден, 2 — этилиденнорборнен, 3 — циклогексен, 4 — винилнорборнен, 5 — норборнен

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

Т а б л и ц а 1

Реакционная способность циклоолефинов. Температура 50° С,
[АИБН] = $3,04 \cdot 10^{-2}$ мол/л,
давление кислорода 760 мм рт. ст.

Углеводород	Скорость окисления, 10 ⁻⁶ мол/л·сек
Тетрагидроинден	36,2
Этилиденнорборнен	19,2
Циклогексен	9,3
Винилнорборнен	7,7
Норборнен	7,0

Окисление углеводородов проводили молекулярным кислородом в замкнутой системе при температуре 50° С. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты. Скорость инициированного окисления измерялась по поглощению кислорода на манометрической установке с автоматической регулировкой давления (⁶). Гидроперекись определялась иодметрическим методом (⁷), окись углеводорода — прямым титрованием хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии избытка четвертичного аммонийного основания (⁸).

Ярославский технологический институт

Поступило
22 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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