

Г. Н. КОШЕЛЬ, М. И. ФАРБЕРОВ, О. П. ЯБЛОНСКИЙ
**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ЦИКЛОАЛКАНОВ C_5-C_{12}**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 6 II 1975)

Известно, что наличие конформационного напряжения в циклах средней величины проявляется в особенностях их физических и химических свойств, оказывая существенное влияние на их реакционную способность (1-3).

В настоящей статье на основе экспериментального материала нами предпринята попытка рассмотреть и теоретически обосновать влияние изменения напряжения циклов, а также конформационных факторов на реакцию окисления циклоалканов со средним (C_8-C_{12}) и обычным (C_5, C_6) размером цикла. При изучении реакции жидкофазного окисления циклических углеводородов C_5-C_{12} было найдено (рис. 1а), что максимальное накопление гидроперекисей в продуктах окисления циклоалканов со средним и обычным размером цикла существенно различается между собой. Так, например, при окислении циклооктана, циклодекана и циклододекана оно составляет 20-23%, в то время как при окислении циклопентана и циклогексана максимальное накопление гидроперекиси в продуктах их окисления не превышает 2,5-3,5%. Как видно из рис. 1б, максимум скорости накопления

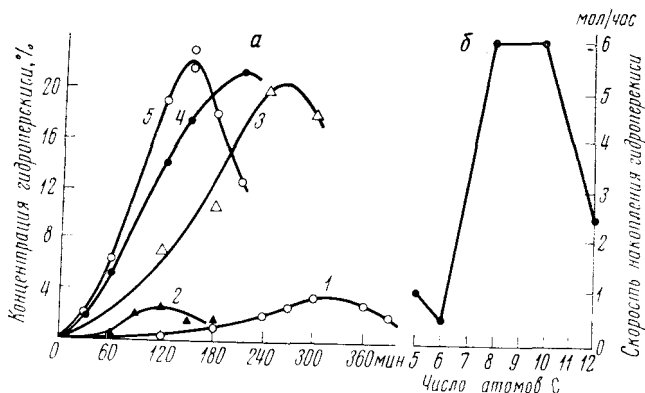


Рис. 1. Влияние размера цикла на максимальное накопление гидроперекисей циклоалканов C_5-C_{12} (а) и скорость их образования (б) в процессе жидкофазного окисления (145° , 30 атм, окисление воздухом): 1 — циклогексан, 2 — циклопентан, 3 — циклододекан, 4 — циклодекан, 5 — циклооктан

гидроперекисей циклоалканов C_5-C_{12} также приходится на циклоалканы со средним размером цикла. Далее оказывается, что максимальное накопление гидроперекисей, а также скорость их образования симбатно зависят от изменения напряжения кольца при переходе от цикла к циклу (рис. 2) (4).

Отмеченное явление может быть объяснено особенностью конформаций циклоалканов и, в частности, повышенным содержанием энергии в циклических углеводородах со средним размером цикла в результате присущего им конформационного напряжения.

Известно, что образование гидроперекиси преимущественно протекает по реакции ⁽³⁾



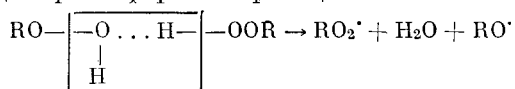
Возникновение при этом циклоалкильного радикала R^{\cdot} связано с переходом одного из атомов углерода цикла из тетраэдрического состояния с координационным числом 4 (sp^3) в тригональное состояние с координационным числом 3 (sp^2), что сопровождается изменением напряжения цикла. Так как изменение координационного числа происходит на стадии, определяющей скорость реакции, вполне естественно предположить, что связанные с ним изменения во внутреннем напряжении цикла будут сказываться на кинетике процесса.

Циклогексан имеет в нереакционном состоянии благоприятную конформацию кресла, в которой практически отсутствует напряжение. При образовании циклогексильного радикала, возникновение переходного состояния (R^{\cdot}), сопровождающееся изменением координационного числа от 4 до 3, затруднено, так как оно приводит к менее симметричной структуре. При этом вследствие возникновения планарной системы связей при одном из атомов углерода напряжение кольца в циклогексильном радикале будет возрастать. Наоборот, при окислении циклопентана и циклоалканов $\text{C}_8\text{—C}_{12}$ возникновение соответствующего циклоалкильного радикала сопровождается уменьшением напряжения кольца в нем.

Так как при окислении циклопентана и циклоалканов $\text{C}_8\text{—C}_{12}$ переходное состояние (R^{\cdot}) оказывается менее напряженным по сравнению с основным состоянием (RH), то имеет место ускорение реакции (1) по сравнению с процессом окисления циклогексана, что находится в соответствии с теорией *I*-напряжения Брауна ^(3, 6).

Как видно из рис. 1 а, при жидкофазном окислении циклоалканов $\text{C}_8\text{—C}_{12}$ удается накопить в продуктах их окисления значительно большее количество гидроперекиси, чем при окислении циклопентана и циклогексана. Нам представляется, что это явление связано с различной стабильностью этих двух типов гидроперекисей, вследствие особенностей их конформаций. Методом я.м.р. была изучена самоассоциация гидроперекисей циклогексила (ГПЦГ) и циклооктила (ГПЦО) как типичных представителей гидроперекисей циклоалканов с обычным и средним размером цикла и определено значение констант равновесия $\text{мономер} \rightleftharpoons \text{димерного}$ взаимодействия, которые составили 0,65 л/моль для ГПЦГ и 0,19 л/моль для ГПЦО.

Столь существенное различие в константах равновесия для этих гидроперекисей свидетельствует о том, что ГПЦГ в значительно большей степени, чем ГПЦО существует в ассоциированной (димерной) форме. Распад гидроперекиси в димерной форме по реакции



энергетически более выгодный, чем распад молекулы гидроперекиси по связи O—O , так как тепловой эффект бимолекулярного распада (-7 ккал/моль) значительно меньше величины 35 ккал/моль, характерной для мономолекулярного распада ⁽⁵⁾.

Для циклоалканов с различным размером цикла возможно существование двух типов конформаций: «О-вовне» и «О-внутри» ^(7, 8). Стюартов-

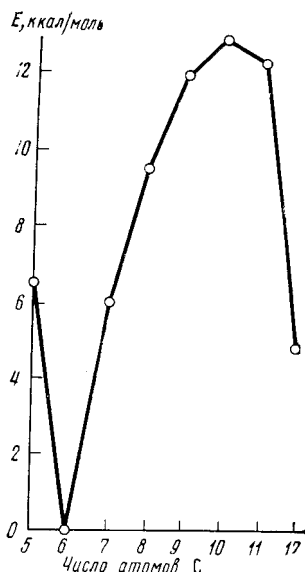


Рис. 2. Зависимость энергии напряжения циклоалканов $\text{C}_5\text{—C}_{12}$ от размера цикла ⁽⁴⁾

ские модели циклодеканона, иллюстрирующие особенности этих двух конформаций, представлены на рис. 3 (8). Наиболее энергетически выгодной конформацией для циклоалканонов со средним размером цикла является конформация «О-внутри», а для кетонов с обычным размером цикла конформация «О-вовне».

По аналогии с циклоалканами для гидроперекисей циклоалканов с обычным и средним размером цикла также, по-видимому, можно предполо-

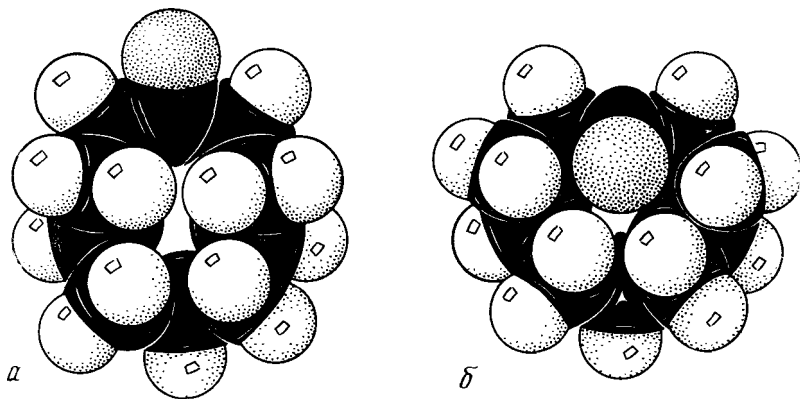
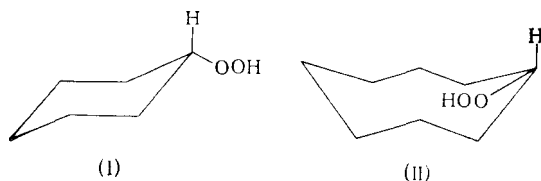


Рис. 3. Конформация «О-вовне» (а) и «О-внутри» (б) для циклодеканона (8) (черные шары — атомы С, белые — связанные с ними атомы Н, серый шар — атом О карбонильной группы)

жить существование подобных типов конформаций. Так, для гидроперекиси циклогексила можно предположить существование конформации I, с НОО-группой гидроперекиси «вовне» цикла, а для гидроперекиси циклооктила конформации II, с НОО-группой гидроперекиси «внутри» цикла



Наличие для гидроперекисей циклоалканов со средним размером цикла конформации «НОО-внутри» создает стерические затруднения при образовании димерных ассоциатов, а следовательно, по-видимому, и является одной из причин их высокой стабильности. Стабильность гидроперекиси циклогексила и циклопентила примерно одинаковая, но гораздо меньше стабильности гидроперекисей циклоалканов C_8-C_{12} . Это можно объяснить тем, что для гидроперекисей циклических углеводородов с обычным размером цикла преимущественно существует конформация «НОО-вовне», которая не приводит к стерическим ограничениям при образовании димерных ассоциатов, на что указывает примерно в 3,5 раза большее значение константы равновесия мономер \rightleftharpoons димерного взаимодействия для ГПЦГ по сравнению с ГПЦО. Выявленные особенности структур гидроперекисей циклоалканов оказываются весьма важными для практического использования в синтезах на основе жидкофазного окисления циклоалканов.

Циклопентан, циклооктан, циклодекан и циклододекан были получены гидрированием соответствующих циклоолефинов в присутствии Ni—Cr-катализатора. Чистота циклоалканов, использовавшихся при окислении, контролировалась хроматографически. Опыты по окислению циклоалканов C_5-C_{12} проводились воздухом под давлением 30 атм, при температуре 145° С на установке типа УОСУГ в титановом реакторе.

Методы анализа. Спектры я.м.р. записаны на спектрометре высокого разрешения JNM-3H-60 при рабочей частоте 60 МГц относительно внутреннего эталона — гексаметилдисилоксана. Средняя квадратичная ошибка измерений $\pm 0,02$ м.д. Константа равновесия мономер \rightleftharpoons димер была определена в области низких концентраций гидроперекиси (до 0,4 мол/л) по методу, предложенному Липпертом (⁹). Содержание гидроперекисей в продуктах окисления циклоалканов определяли иодометрически. Скорости накопления гидроперекисей рассчитывали по тангенсу угла наклона кинетических кривых их накопления.

Ярославский политехнический институт

Поступило
29 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Прелог, В кн.: Перспективы развития органической химии, М., ИЛ, 1959, стр. 77. ² Э. Иллиел, Н. Аллинджер и др., Конформационный анализ, М., «Мир», 1969, стр. 235. ³ Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, Усп. хим., т. 29, 470 (1960). ⁴ К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, М., «Мир», 1973, стр. 183. ⁵ Н. М. Эмануэль, Е. Г. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. ⁶ Н. С. Brown, Record Chem. Progr., v. 14, 83 (1953); Н. С. Brown, R. S. Fletcher, R. B. Johannesen, J. Am. Chem. Soc., v. 73, 212 (1951). ⁷ V. Prelog, M. Kobelt, Helv. chim. acta, v. 32, 1187 (1949); Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, Усп. хим., т. 26, 362 (1967). ⁸ Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, 1960, стр. 45. ⁹ E. Lippert, Ber. Bunsen. Phys. Chem., v. 67, 267 (1963).