

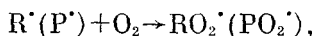
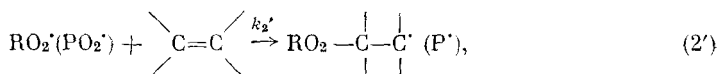
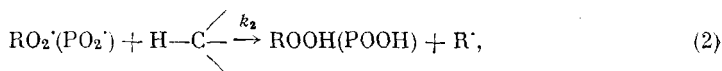
УДК 547

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Л. РУБАЙЛО, А. Б. ГАГАРИНА, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ВЛИЯНИЕ СОПРЯЖЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННОЙ СВЯЗИ С ФЕНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ 1-ФЕНИЛЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ

Установление связи между строением и реакционной способностью соединений является одним из основных направлений химических исследований. Из сопоставления кинетики расходования 1-фенилциклогексена (ФЦГ) и циклогексена (ЦГ) в процессе окисления следует, что реакционная способность ФЦГ и химический механизм реакции существенным образом определяются наличием фенильной группы, находящейся в сопряжении с ненасыщенной связью (^{1, 2}). Установлено, что при низких температурах (<70°) ФЦГ расходуется с автоускорением, характерным для процессов окисления, и образование активных центров цепей происходит при распаде промежуточных продуктов. Однако при повышенных температурах (>90°) реакция развивается без разветвления цепей, и основным путем образования свободных радикалов становится непосредственное взаимодействие ФЦГ с кислородом. В режиме неразветвленного цепного процесса количество израсходованного углеводорода и ненасыщенных связей практически одинаково, что свидетельствует о сильном преобладании реакции (2') по сравнению с реакцией (2):



где $\text{RO}_2^{\cdot}$ и $\text{PO}_2^{\cdot}$ — перекисные радикалы, $\text{R}^{\cdot}$ и $\text{P}^{\cdot}$ — радикалы со свободной валентностью на атоме углерода.

При автоокислении незамещенного олефина — циклогексена — скорости реакций (2) и (2') равны при 100° и реакция развивается с автоускорением.

Целью данной работы было определение кинетических параметров, характеризующих реакционную способность ненасыщенной связи 1-фенилциклогексена по отношению к перекисным радикалам. Для измерения скорости реакции (2') был использован метод количественного определения ненасыщенных связей путем озонирования олефинов (³). Согласно этому методу концентрация двойных связей равна $[\text{C}=\text{C}] = [\text{O}_3] \cdot C_{\text{ст}} / [\text{O}_3]_{\text{ст}}$, где $[\text{O}_3]$ и $[\text{O}_3]_{\text{ст}}$ — соответственно количество озона, поглощенное анализируемым и стандартным ненасыщенными соединениями, $C_{\text{ст}}$ — концентрация связей $\text{C}=\text{C}$ в пробе стандарта, в качестве которого был выбран стильбен.

Скорость расходования двойных связей в реакции (2) определяется выражением:

$$-d[\text{C}=\text{C}]/dt = k_2' / \sqrt{k_6} [\text{RH}] \sqrt{w_i}, \quad (1)$$

где w_i — скорость инициирования, $\{[\text{RO}_2^{\cdot}] + [\text{PO}_2^{\cdot}]\} = \sqrt{w_i/k_6}$ — суммарная концентрация пероксирадикалов.

На рис. 1а приведены данные определения концентрации связей $C=C$ в процессе инициированного окисления ФЦГ при различных температурах. Константа скорости распада инициатора — азобисизобутиронитрила АИБН — вычислялась согласно (1). Видно, что при низких температурах кинетические кривые имеют максимум (1) или кажущийся период автоускорения (кривые 2 и 3), при более высоких температурах (кривые 4 и 5) концентрация двойных связей уменьшается, как и следует из уравнения (1).

Характер кинетических кривых 1 и 2 не согласуется с выражением (1), согласно которому должно наблюдаться только уменьшение концентрации ненасыщенных связей. Это означает, что используемый метод не отражает

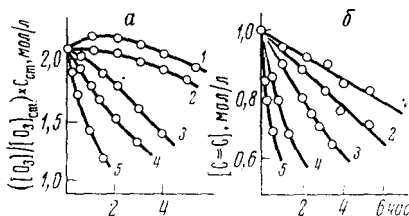


Рис. 1

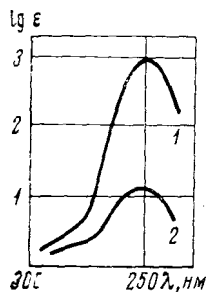
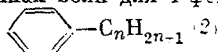


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые расходования связей $C=C$ в процессе окисления 1-фенилциклогексена по данным методом озонирования (а) и спектральным методом (б) при температурах 50° (1), 55° (2), 60° (3), 70° (4) и 80° (5). Для а: $[RH]_0 = 2,1$ мол/л, $[АИБН] = 5 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Для б: $[RH]_0 = 1,05$ мол/л, $[АИБН] = 10^{-2}$ мол/л

Рис. 2. Значения $lg \epsilon$ при различных длинах волн для 1-фенилциклогексена (1) и углеводов



реальной кинетики расходования связей $C=C$ в ФЦГ при низких температурах.

Для решения поставленной задачи нами предложен метод анализа двойных связей в 1-фенилциклогексене по его у.-ф. спектру. Было использовано то обстоятельство, что двойная связь в α -положении к бензольному ядру является хромофорной группой, значительно увеличивающей коэффициент экстинкции бензольного поглощения. Из сопоставления спектров ФЦГ и алкилароматических углеводородов c1ccccc1CnH2n+1 видно, что максимумы поглощения практически совпадают ($\lambda_{max} = 250-260$ нм), а коэффициенты экстинкции отличаются почти на два порядка (рис. 2) (1). В реакции (2') связь $C=C$ насыщается, следовательно исчезает хромофор бензольного ядра. Вместе с этим соединения, образующиеся по реакции (2) — гидроперекиси и возможные продукты их термического распада — содержат двойную связь, сопряженную с бензольным ядром, и эта реакция не должна приводить к изменениям оптической плотности. В силу большого различия в коэффициентах экстинкции ФЦГ и продуктов реакции (2') можно считать, что уменьшение оптической плотности при $\lambda = 250$ нм количественно характеризует исчезновение $C=C$ -связей и, таким образом, их концентрация равна $[C=C] = D / \epsilon \cdot l$, где $\epsilon = 10^4$ л/моль·см — коэффициент экстинкции при $\lambda_{max} = 250$ нм, l — длина кюветы.

На рис. 3 приведены соответственно изменение оптической плотности проб оксидата в ходе автоокисления ФЦГ при 110° (разбавление в 10^4 раз) и кинетическая кривая расходования углеводорода в этом процессе (метод г.ж.х.). Величина оптической плотности D уменьшается вместе с увеличе-

нием степени превращения углеводорода. Это означает, что продукты реакции не поглощают в данной области спектра и не мешают определению концентрации ненасыщенных связей. Оказалось, что при данных условиях

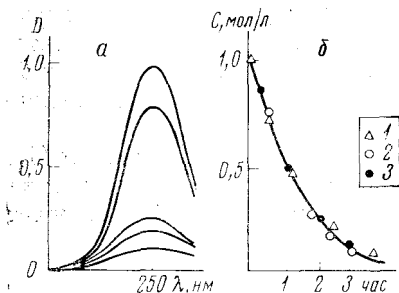


Рис. 3. а — изменение оптической плотности (D) при $\lambda = 250$ нм в процессе окисления 1-фенилциклогексена при 110° , $[RH]_0 = 1.05$ мол/л, растворитель — n -декан. Пробы оксидата разбавления в 10^4 раз. б — кинетическая кривая расходования ФЦГ в процессе автоокисления (1), изменение концентрации двойных связей по данным рис. 3а (2) и по методу озонирования (3)

концентрации в соответствии с выражением (1). По начальным скоростям расходования двойных связей $W_0 = (\Delta[C=C]/\Delta t)_{t \rightarrow 0}$ определен параметр $k_2/\sqrt{k_6} = W_0/[RH]_0 \bar{w}_i$ для различных температур $((k_2/\sqrt{k_6}) \cdot 10^2$ (л/моль · сек) $^{1/2}$):

Температура, $^\circ\text{C}$	50	55	60	65	70	80
Спектральный метод	1,8	2,7	3,1	—	4,2	5,8
Метод озонирования	—	—	—	2,5	3,2	5,1

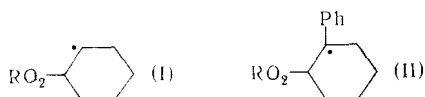
Из приведенных данных видно, что значения параметра $k_2/\sqrt{k_6}$, найденные двумя методами, близки при повышенных температурах ($\geq 70^\circ$), однако метод озонирования дает заниженные результаты.

Из температурной зависимости $\lg(k_2/\sqrt{k_6})$ от $1/T$ найдено, что для ФЦГ $E_2 - 1/2 E_6 = 8400 \pm 300$ кал/моль, и, таким образом, $k_2/\sqrt{k_6} = 9,1 \cdot 10^3 \exp(-8400 \pm 300/RT)$ (л/моль · сек) $^{1/2}$.

Оказалось, что температурный коэффициент реакции (2') для 1-фенилциклогексена практически совпадает с аналогичным параметром для стирола, в процессе окисления которого расходуются только двойные связи, а направление (2) отсутствует (6).

Для незамещенного олефина — циклогексена — этот параметр равен $1 \cdot 10^{-2}$ (100° , метод озонирования) и $9,2 \cdot 10^{-4}$ (л/моль · сек) $^{1/2}$ (60° , по данным (7)). Из сопоставления $k_2/\sqrt{k_6}$ для циклогексена и ФЦГ при 60° следует, что активность связи $C=C$ 1-фенилциклогексена при взаимодействии с пероксирадикалами в ~ 30 раз выше чем циклогексена.

Изменение параметра $k_2/\sqrt{k_6}$ с температурой для циклогексена соответственно $E_2 - 1/2 E_6 \approx 14\,000$ кал/моль, что значительно выше аналогичной величины для ФЦГ. Различие в энергии активации реакции присоединения пероксирадикалов к $C=C$ -связи ФЦГ и циклогексена может быть обусловлено делокализацией неспаренного электрона в фенилциклогексильном радикале (II)



проведения процесса окисления текущие концентрации ФЦГ и связей $C=C$ одинаковы, а также спектральный метод и озонирование приводят к одинаковым результатам. Таким образом, при высоких температурах $\approx 110^\circ$ метод озонирования может быть использован для анализа ненасыщенных связей в ФЦГ, в отличие от более низких температур. Совпадение величин $[RH]$ и $[C=C]$ означает, что при высокой температуре ненасыщенные продукты, образующиеся по реакции (2), претерпевают вторичные превращения с участием $C=C$ -связи.

На рис. 1б приведены кинетические кривые расходования двойных связей при инициированном окислении 1-фенилциклогексена, полученные спектральным методом. В отличие от данных озонирования (рис. 1а) при всех температурах наблюдается уменьшение их

Согласно правилу Поляни, для однотипных реакций $\Delta E = \chi \Delta Q$, где Q — тепловой эффект реакции, $\chi < 1$ — коэффициент пропорциональности. Энергетические уровни начального состояния реакции (2') для циклогексена и ФЦГ практически одинаковы, поскольку энергия сопряжения двойной связи с бензольным ядром в молекуле ФЦГ, по-видимому, невелика. Для стирола она составляет около 4 ккал/моль⁽⁸⁾. В то же время энергия сопряжения в радикале II равна 15 ккал/моль⁽⁸⁾, что приводит к существенному снижению энергии конечного состояния реакции (2') в случае ФЦГ. Уменьшение теплового эффекта реакции на 11 ккал в соответствии с правилом Поляни приводит к снижению энергии активации реакции (2') для 1-фенилциклогексена по сравнению с циклогексеном.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 213, № 1, 151 (1973).
² В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, Кинетика и катализ, т. 15, в. 4, 891 (1974).
³ С. Д. Разумовский, Е. М. Бражников и др., Авт. свид. СССР № 257125, 1968; Бюлл. изобр., № 35 (1969).
⁴ F. M. Lewis, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., v. 71, 747 (1949).
⁵ H. Landolt — R. Börnstein, v. 1, № 3, 1951, p. 266.
⁶ I. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., v. 43, 2729 (1965).
⁷ F. Mayo, D. E. van Sickle, S. M. Arluck, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 4824 (1965).
⁸ X. E. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации, М., «Наука», 1966.