

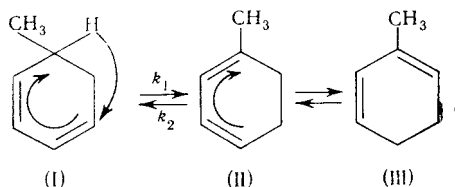
УДК 547.541.1

ХИМИЯ

В. А. МИРОНОВ, А. Д. ФЕДОРОВИЧ, академик АН БССР А. А. АХРЕМ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОВ-1,3

Известно (¹⁻³), что при 300—400° циклогексадиены-1,3 претерпевают изомеризацию, связанную с изменением положения сопряженных двойных связей. Предполагалось (^{2, 3}), что эта изомеризация протекает по «биаллил — бирадикальному» механизму, включающему в себя разрыв цикла с образованием ациклического бирадикала, рециклизация которого может происходить с внедрением в цикл одного из С-атомов боковой цепи (соответственно с изменением типа замещения). Нами (⁴) на основании строго определенной последовательности взаимных превращений метилциклогексадиенов-1,3, было высказано предположение, что термическая изомеризация циклогексадиенов протекает путем миграции системы сопряженных двойных связей в результате обратимого внутримолекулярного 1,5-сдвига водорода. Такой механизм надежно установлен (^{4, 5}) для изомеризации аналогов с пяти- и семичленным кольцом.



Для окончательного решения вопроса о механизме изомеризации циклогексадиенов-1,3 были необходимы кинетические исследования.

Настоящее сообщение посвящено изучению кинетики обратимой термической изомеризации 5-(I)- и 1-(II)-метилциклогексадиенов в интервале температур 230—250°, исходя из индивидуального диена (I). Метод синтеза и константы этого диена описаны ранее (⁴). Определение концентраций изомерных метилциклогексадиенов-1,3 в смесях производилось методом г.ж.х.

Известно (⁴), что равновесная смесь метилциклогексадиенов содержит 13, 57 и 30% 5-(I)-, 1-(II)- и 2-(III) изомеров соответственно. Учитывая (⁴), что скорость изомеризации (I) → (II) значительно превышает скорость последующего превращения (II) → (III), начальные стадии изомеризации диена (I) с достаточной степенью точности могли быть рассмотрены как реакция (I) ⇌ (II) в двухкомпонентной системе. Полученная зависимость степени конверсии (α) для превращения (I) → (II) от времени (τ)

Т а б л и ц а 1

Величины констант скоростей обратимой термической
изомеризации 5-(I)- и 1-(II)-метилциклогексадиенов-1,3

Константа скорости реакции	230°	235°	240°	245°	250°
(I) → (II) $k_1 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$	0,53	0,77	1,13	1,60	2,37
(II) → (I) $k_2 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$	0,12	0,18	0,26	0,36	0,54

представлена на рис. 1. Установлено, что изомеризация $(I) \rightleftharpoons (II)$ гладко подчиняется кинетическому уравнению обратимой реакции первого порядка. Вычисленные величины констант скоростей прямого $(I \rightarrow II, k_1)$ и обратного $(II \rightarrow I, k_2)$ процессов приведены в табл. 1.

Обработка данных табл. 1 по методу наименьших квадратов привела к уравнениям вида: $\lg k_1 = 12,623 - 8502 \cdot 1/T$ и $\lg k_2 = 11,884 - 8451 \cdot 1/T$. На основании этих уравнений получены следующие кинетические параметры исследованных реакций: $\Delta H_1^\ddagger = 38,8 \pm 1,0$ ккал/моль, $\Delta S_1^\ddagger = -41,2 \pm 1,0$ э.е. для реакции $(I) \rightarrow (II)$ и $\Delta H_2^\ddagger = 38,5 \pm 1,0$ ккал/моль, $\Delta S_2^\ddagger = -14,5 \pm 1,0$ э.е. для реакции $(II) \rightarrow (I)$.

Характерно, что величины энтропии активации ($\Delta S^\ddagger$) изомеризации циклогексadiensов-1,3 имеют большую отрицательную величину, соответ-

ствующую сигматропному механизму со строго упорядоченным переходным состоянием. Для механизма, предложенного в работах (2, 3), следовало ожидать небольших положительных величин энтропии активации реакций.

Таким образом установлено, что миграция системы двойных связей в циклогексadiensовом-1,3 ядре осуществляется по механизму обратимого термического внутримолекулярного 1,5-сдвига водорода. Обращает на себя внимание тот факт, что при значительно различающихся скоростях превращений $(I) \rightarrow (II)$ и $(II) \rightarrow (I)$ (см. табл. 1) величины энтальпии активации ($\Delta H^\ddagger$) совпадают с большой степен

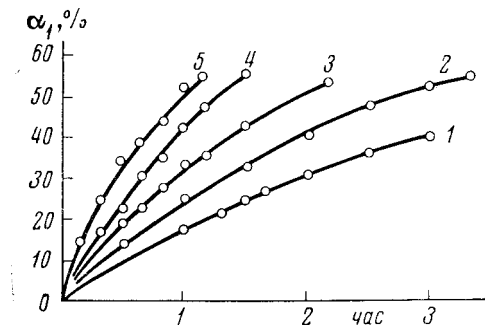


Рис. 1. Зависимость степени конверсии (α) 5-метилциклогексadiensа (I) в 1-метилциклогексadiens (II) от времени (τ) при различных температурах: 230 (1), 235 (2), 240 (3), 245 (4) и 250° (5)

пенью точности. Отсюда можно полагать, что при данном типе замещения скорость взаимных превращений циклических диенов, изомерных по положению системы двойных связей, определяется только энтропийным фактором.

Степень чистоты исходного препарата (I), полученного по (1), согласно данным г.ж.х., превышала 99,9%.

Анализы методом г.ж.х. проделаны на хроматографе «Хром-31» при 80° и скорости газа-носителя (азота) 35 мл/мин. Использована колонка (4×6000), заполненная β, β' -оксидипропионитрилом, нанесенным (18%) на хроматон «N—AW—HMDS» (30—60 меш). В указанных условиях время выхода углеводородов составляло: (I) — 5,9 мин, (II) — 7,8 мин, (III) — 7,0 мин.

Проба диена (I) (100—120 мг) запаивалась в ампулу из тонкостенного молибденового стекла (3×70) и выдерживалась в течение определенного времени (± 3 сек.) при заданной температуре ($\pm 0,2^\circ$), после чего резко охлаждалась и анализировалась методом г.ж.х. Для вычислений использованы диапазоны времени и температуры, при которых концентрация диена (III) в образующейся смеси не превышала 2%*, что не вносило существенной погрешности в результаты измерений. При расчете степени конверсии (α) изомеризации $(I) \rightarrow (II)$ принималась во внимание только сумма концентраций диенов (I) и (II) (как 100%). Кинетические кривые, представленные на рис. 1, построены на основании средних данных из двух параллельных циклов опытов (при двухкратном анализе каждого

* Для последних использованных в расчете точек, в основной части диапазона концентрация диена (III) ниже предела чувствительности прибора.

образца). Максимальное отклонение параллельных измерений α от среднего значения $\pm 1,5$ абс.%. Концентрации изомерных метилциклогексанинов-1,3 в равновесном состоянии (см. выше) в исследованном интервале температур остаются постоянными в пределах ошибки эксперимента, отсюда для расчетов использована постоянная величина $\alpha_{\text{равн}} = 81,4\%$. Максимальное отклонение отдельных результатов вычислений величин k_1 и k_2 от приводимых в табл. 1 средних значений составляет $\pm 5\%$, при среднем отклонении $\pm 1,5\%$.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступило
14 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Миронов, А. Д. Федорович, А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2036; 1974, 2617. ² H. Pines, C. T. Chen, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 918 (1959). ³ H. Pines, R. H. Kozłowski, J. Am. Chem. Soc., v. 78, 3776 (1956). ⁴ В. А. Миронов, Е. В. Соболев, А. Н. Елизарова, ДАН, т. 143, 1112 (1962); т. 146, 1098 (1962); Tetrahedron, v. 19, 1939 (1963). ⁵ В. А. Миронов, Я. М. Кимельфельд и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1641, 1851, 2084. Tetrahedron Letters, № 6, 499 (1969).