

УДК 541.128.2

СТРУКТУРНЫЕ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СКОРОСТЬ АВТООКИСЛЕНИЯ α -МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ И ЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В. В. Вороненков, А. Н. Виноградов и В. А. Беляев

Статья обобщает данные по влиянию структурных и пространственных факторов на автоокисление алкилароматических и этиленовых углеводородов. Особое внимание уделяется влиянию стерических затруднений на скорость окисления α -СН-связи различных углеводородов: алкилбензолов, алкилнафталинов, олефинов, алкилинданов и тетралинов. Приводятся данные по рефракциям, УФ-спектрам указанных углеводородов и связь этих данных со скоростью окисления. Доказывается роль конформации молекулы углеводородов в сопряжении простых связей и влияние этого сопряжения на скорость автоокисления α -СН-связи.

Библиография — 91 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1989
2. Алкилбензолы	1989
3. Олефины	1995
4. Моналкилнафталины	1998
5. Гомологи индана и тетралина. Роль конформации молекулы углеводородов в сопряжении простых связей	2000

1. Введение

Реакция окисления молекулярным кислородом (автоокисления) лежит в основе получения ряда многотоннажных продуктов промышленного органического синтеза. Поэтому неслучайно автоокислению углеводородов посвящен ряд обзорных работ и монографий¹⁻⁴. Однако вопрос о влиянии структурных и пространственных факторов на скорость автоокисления в этих работах подробно не рассматривался. Вместе с тем исследования последних лет⁵⁻⁸ довольно убедительно доказывают, что скорость автоокисления в значительной мере определяется структурой, пространственным строением молекул и возникающими в них пространственными затруднениями. Исследование влияния этих эффектов имеет определенное значение для понимания механизма окисления углеводородов.

2. Алкилбензолы

Ранними экспериментальными работами, которые содержали сведения о влиянии пространственных факторов на скорость автоокисления алкилароматических соединений и их производных, были исследования Ремзена⁹⁻¹³, Чимичана и Зильбера¹⁴. Первый отметил, что легкость окисления метильной группы, связанной с ароматическим ядром, зависит от заполнения пространства рядом стоящим заместителем. Вторые, изучив автоокисление изомерных ксилолов, пришли к заключению, что самым устойчивым к окислению является *o*-ксилон, а самым неустой-

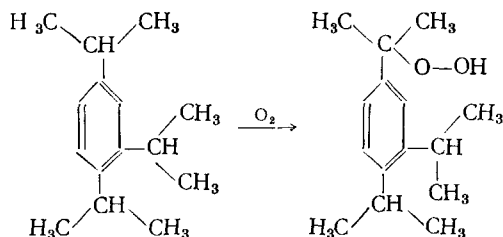
чивым *p*-изомер (*m*-изомер располагается между ними). К аналогичным результатам пришел Моури, окисляя диэтилбензолы¹⁵. Ерофеев и Чирко¹⁶ установили, что автоокисление α -метиленовой группы *o*-цимола протекает в два раза медленнее, чем *p*-изомера. Эвентова и Машкина¹⁷, изучив окисление *o*-, *m*- и *p*-диизопропилбензолов, отметили, что по возрастающей склонности к автоокислению все три изомера располагаются в ряд: орто — мета — пара. В таком же порядке располагаются и циклогексилтолуолы¹⁸.

Пространственная близость стоящих рядом алкильных групп в *o*-диалкилбензолах обуславливает не только замедление скорости окисления α -метиленовых групп, но и образование при окислении новых кислородпроизводных — γ -лактонов.

Волков с сотр.^{14–21} установили, что при окислении *o*-алкилтолуолов и их гомологов уже на самых ранних стадиях образуются фталаны (0,2—0,3%).

Таким образом, понижение скорости автоокисления и образование γ -лактонов у *o*-диалкилбензолов обусловлено орто-замещением («орто-эффектом»). Орто-замещение определяет направление и скорость реакции окисления других полиалкил-

бензолов. Так, при жидкофазном окислении 1,2,4-триизопропилбензола^{19, 20} окислению подвергается только одна, отдельно стоящая изопропильная группа, а две другие (расположенные рядом) практически не окисляются:



Применение хроматографических методов анализа дало возможность количественно уточнить закономерности автоокисления полиалкилбензолов. Например, относительные скорости взаимодействия изопропилбензола, 4-изопропил-*o*-ксилола, 2-изопропил-*p*-ксилола и 3-изопропил-*o*-ксилола в реакции с третичными перекисными радикалами оказались равными 1; 2,1; 0,92; 0,91²¹. Интересно, что еще в ранних работах Вейсбергер^{22–23}, исследовав автоокисление бензоина и его гомологов, отметил, что скорость реакции в очень значительной степени обусловлена характером и положением заместителей в бензольном кольце (см. табл. 1).

В данном случае пространственные затруднения, обусловленные *o*-замещением, так же как и в *o*-диалкилбензолах, проявляются в сильном понижении скорости окисления. Оказалось, что здесь орто-эффект можно даже выразить численно, потому что, согласно Вейсбергеру²³, можно рассчитать значение коэффициентов скорости автоокисления, какие следовало бы ожидать в отсутствие орто-эффекта.

Понижение скорости автоокисления у орто-замещенных алкилбензолов объясняли исключительно механическими факторами — отталкива-

ТАБЛИЦА 1

Скорости автоокисления замещенных бензоинов

$\text{Ar}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CHON}-\text{Ar}_2$	$k_{20} \cdot 10^4$ найденно
$\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=o$ -диэтоксифенил	7,32
$\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=p$ -диэтоксифенил	29,4
$\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=o$ -диметоксифенил	20,4
$\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=p$ -диметоксифенил	36,6
Ar_1 =фенил, $\text{Ar}_2=o$ -толил	260,0
$\text{Ar}_1=o$ -толил, Ar_2 =фенил	29,4
$\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=o$ -хлорфенил	725,0
$\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=p$ -хлорфенил	900,0

нием заместителей, или экранированием α -углеродного атома рядом стоящими алкильными группами²⁴. Такое толкование влияния заместителей не дает ответа на вопрос, почему *m*-изомер, у которого экранирование α -углеродного атома отсутствует, окисляется также медленно, как и *o*-изомер. Иное объяснение было дано на основании представлений о механизме автоокисления и геометрии переходного состояния углеводородов⁵.

Известно, что автоокисление алкилароматических углеводородов в жидкой фазе протекает по цепному, свободно-радикальному механизму, причем, как правило, атаке подвергается водород, связанный с углеродным атомом, находящимся в α -положении к ароматическому ядру. Это объясняется тем, что пероксидный радикал $ROO\cdot$ в основной реакции распространения цепи



малоактивен и поэтому действует довольно избирательно. Он атакует преимущественно связи с высокой реакционной способностью — гомолитически сопряженные $C-H$ -связи α -углеродного атома алкилароматических соединений^{25, 26}. При этом скорость гомолитического отрыва водорода в реакции (I) определяется прочностью связи $C-H$ у α -углеродного атома и стабильностью образующегося радикала. Прочность атакуемой $C-H$ -связи существенно зависит от σ , π -сопряжения ее с ароматическим ядром. Так, например, энергия разрыва $C-H$ -связи в метане, где нет σ , π -сопряжения, на 23—24 ккал/моль выше энергии разрыва такой же связи в толуоле — в соединении с явно выраженным σ , π -сопряжением²⁷.

Таким образом, уменьшение σ , π -сопряжения атакуемой $C-H$ -связи α -углеродного атома алкильной группы с бензольным кольцом должно соответственно привести к повышению энергии ее, а значит к увеличению энергии активации и уменьшению скорости окисления²⁸. Пониженная реакционность $C-H$ -связи в *o*-диалкилбензолах говорит об ослаблении сопряжения этой связи с бензольным ядром, о пониженной поляризуемости молекул указанного типа. Такой вывод подтверждается меньшей молекулярной рефракцией (MR_D) *o*-диалкилбензолов, сравнительно с *p*-изомерами (см. табл. 2).

Поскольку молекулярная рефракция пропорционально связана с объемом атомов, то уменьшение ее у *o*-диалкилбензолов свидетельствует о более плотном расположении атомов в их молекулах по сравнению с *p*-изомерами²⁹. Этот вывод подтверждается и тем, что *o*-диалкилбензолы, в отличие от *p*-изомеров, имеют повышенные плотность, показатель преломления и температуру кипения³⁰.

В результате уплотнения алкильных групп в *o*-диалкилбензолах (например в *o*-цимоле метильная группа заставляет соседнюю изопропильную группу выйти из плоскости бензольного кольца) нарушается σ , π -сопряжение $C-H$ -связи α -углеродного атома с бензольным кольцом. Это проявляется в уменьшении поляризуемости, а значит и в уменьшении электронной подвижности молекул *o*-диалкилбензолов, сравнительно с молекулами *p*-изомеров³⁴⁻³⁸. По этим же причинам происходят изменения в спектрах электронного (ультрафиолетового) поглощения в диалкилбензолах³⁹⁻⁴³.

ТАБЛИЦА 2

Рефракции диалкилбензолов

Углеводород	MR_D	ΔMR_D
<i>p</i> -Ксилол	36,02	0,25
<i>o</i> -Ксилол	35,77	—
<i>p</i> -Цимол	45,34	—
<i>o</i> -Цимол	45,04	0,30
<i>p</i> -Диэтилбензол	48,82	—
<i>o</i> -Диэтилбензол	48,53	0,29
<i>p</i> -Диизопропилбензол	54,65	—
<i>o</i> -Диизопропилбензол	54,35	0,30

Изменения в электронных спектрах поглощения бензола в результате введения в ядро алкильной группы происходят из-за смещения в сторону бензольного кольца электронов С—Н-связей α -углеродного атома, то есть в результате σ, π -сопряжения. При наличии в молекуле пространственных помех сопряжение алкильной группы с бензольным кольцом в большей или меньшей степени ослабевает. Это ослабление заключается

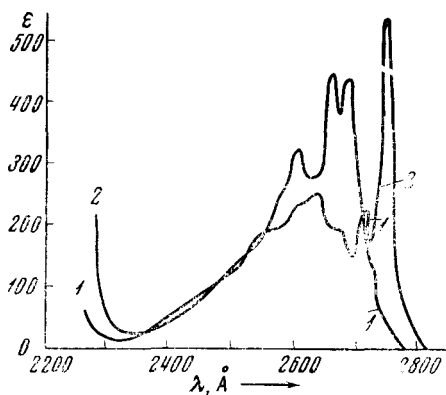


Рис. 1. УФ-спектры поглощения цимолов: 1 — о-цимол; 2 — р-цимол

в смещении электронных спектров поглощения в коротковолновую область при одновременном уменьшении интенсивности поглощения. Наоборот — смещение в длинноволновую область с увеличением интенсивности поглощения свидетельствует об увеличении сопряжения системы. Такие спектры отличаются крутым и высоким подъемом с тонкой структурой (рис. 1).

Интересно отметить, что для диалкилбензолов, содержащих водородные атомы, связанные с α -углеродным атомом, смещение в длинноволновую область с увеличением

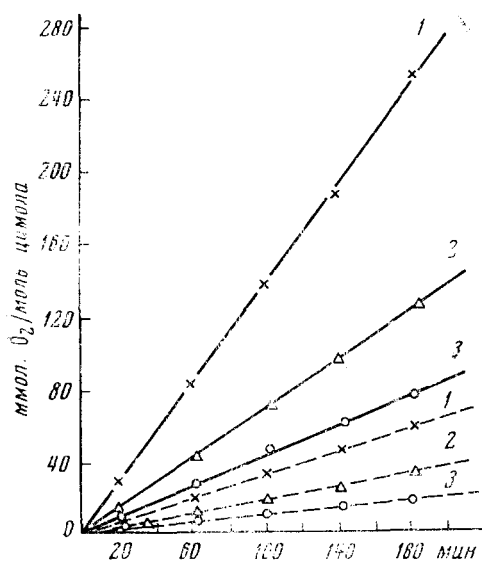


Рис. 2

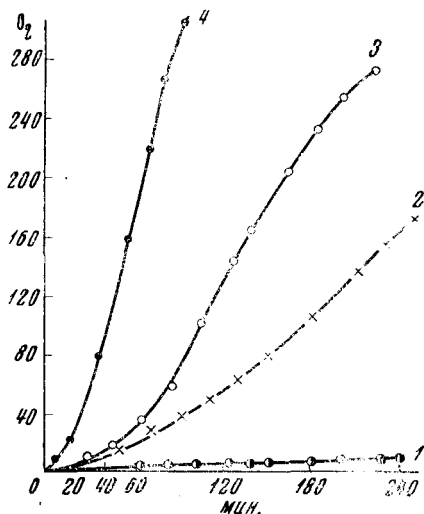


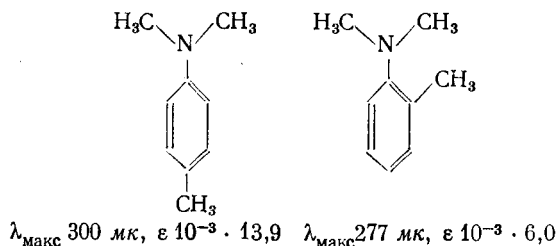
Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при температурах 100, 110, 120° C в присутствии 4 вес.% гидроперекиси изопропилбензола: 1 — 120°, 2 — 110°, 3 — 100°; сплошные линии — р-цимол; прерывистые — о-цимол

Рис. 3. Влияние изомерного состава на скорость окисления хлоризопропилбензола (120°, стеарат натрия 0,6 вес.%, окись кальция 4 вес.%). Изомерный состав (вес. %): 1 — пара- 13, орто- 83; 2 — пара- 45, мета- 19,8, орто- 34,3; 3 — пара- 69,2, мета- 7,25, орто- 23,55; 4 — пара- 88,5, мета- 4,13, орто- 7,42. По оси ординат — количество поглощенного O_2 , ммоль/1 моль хлоризопропилбензола

интенсивности поглощения происходит в порядке: орто-, мета-, пара-. Это наглядно видно из табл. 3.

В таком же порядке происходит смещение в длинноволновую область с увеличением поглощения спектров изомерных *N*, *N*-диметил-*o*- и *p*-толуидинов⁴⁴:



Ранее отмечали, что возрастающей способности к жидкофазному автоокислению диалкилбензолы располагаются в порядке: орто —

ТАБЛИЦА 3

Ультрафиолетовые спектры *o*- и *p*-диалкилбензолов* по³⁹

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$	$\epsilon_{\text{макс.}}$
<i>p</i> -Ксилол	2740	600
<i>o</i> -Ксилол	2630	275
<i>p</i> -Диэтилбензол	2730	420
<i>o</i> -Диэтилбензол	2635	245
<i>p</i> -Цимол	2735	530
<i>o</i> -Цимол	2630	250
<i>p</i> -Диизопропилбензол	2715	370
<i>o</i> -Диизопропилбензол	2635	245

* Величины $\lambda_{\text{макс.}}$ и $\epsilon_{\text{макс.}}$ для *m*-диалкилбензолов очень близки соответствующим величинам *o*-диалкилбензолов.

мета — пара. В таком же порядке происходит и увеличение коэффициента поглощения электронных спектров, а также величин экзальтации молекулярной рефракции — констант, характеризующих подвижность электронной системы молекул диалкилбензолов. Таким образом, между окисляемостью $\text{C}—\text{H}$ связи α -углеродного атома и способностью ее к σ , π -сопряжению (электронной делокализацией) имеется прямая связь: большая степень σ , π -сопряжения связи $\text{C}—\text{H}$ α -углеродного атома и бензольного кольца приводит к большей окисляемости ее.

Последнее подтверждается и кинетикой автоокисления диалкилбензолов. На рис. 2 приведены кинетические кривые поглощения кислорода при автоокислении *o*- и *p*-цимолов⁵, которые показывают, что скорости автоокисления этих углеводородов заметно отличаются: *p*-цимол окисляется значительно с большей скоростью, нежели *o*-изомер. Такая же закономерность в скоростях автоокисления наблюдается и при окислении смеси *o*- и *p*-диалкилбензолов^{45,46} и смеси изомерных хлоралкилбензолов (рис. 3). В частности отношение констант скоростей окисления хлоризопротилбензолов⁶ равно $k_p : k_m : k_o = 10 : 7 : 1$.

Следует отметить, что помехи сопряжению в *o*-диалкилбензолах существуют не только в исходной молекуле, но проявляются в стадии переходного состояния и в радикале. Геометрию переходного состояния при автоокислении углеводородов, например кумола, можно изобразить схемой, представленной на рис. 4. Из рис. 4 видно, что при атаке радикалом $\text{ROO}\cdot$ связи $\text{C}—\text{H}$ все три угла σ -связей у α -углеродного атома изменя-

ются от 109° (тетраэдрическое значение) до 120° в радикале, в котором три валентности α -углеродного атома копланарны с бензольным кольцом. В этом случае осуществляется максимальная делокализация неспа-

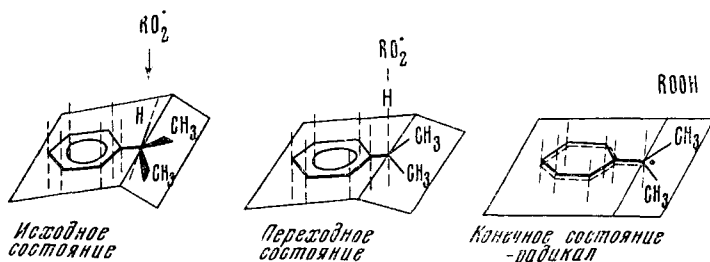


Рис. 4. Графическое изображение переходного состояния при окислении кумола

ренного p -электрона, приводящая к созданию единой «сквозной», охватывающей весь радикал, сопряженной системы. В результате образуется стабильный радикал, способный продолжать цепь окисления. Однако

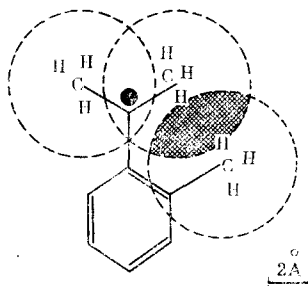


Рис. 5. Влияние пространственных помех в радикале o -цимола

возможность образования плоского радикала становится затрудненной, если в орто-положении ароматического кольца стоят заместители. Из рис. 5 видно, что копланарное положение радикала затруднено из-за перекрывания ван-дер-ваальсовских сфер^{47, 48} валентно не связанных орто-метильной и изопропильной групп. В этом случае нет выигрыша в энергии за счет сопряжения, которая могла бы частично компенсировать (уменьшить) энергию, необходимую для разрыва $C-H$ -связи у α -углеродного атома алкила. По этой же причине не получается стабильного радикала, способного продолжать цепь окисления.

Таким образом, сущность пространственных препятствий («орто-эффекта») при автоокислении алкилароматических углеводородов состоит в нарушении копланарности системы, которое приводит к нарушению σ , π -сопряжения $C-H$ -связи α -углеродного атома и бензольного кольца («стерическое ингибирование мезомерии»).

Аналогичные выводы сделали Койман и Странг^{49–51} при изучении активности α -метиленовых групп различных углеводородов в реакции с радикалом $\cdot CCl_3$. Они установили, что активность α -метиленовых атомов водорода сильно зависит от копланарности в переходном состоянии фенольного кольца и α -атома углерода. При этом наблюдается довольно близкое соответствие в относительных активностях радикалов $\cdot CCl_3$ и $ROO\cdot$ по отношению к одним и тем же α -метиленовым группам (табл. 4).

Разумеется, что скорость автоокисления $C-H$ -связи α -углеродного атома обусловливается не только положением алкильных групп в бензольном ядре, но и характером их. Так, Рассел⁵², изучая автоокисление углеводородов в присутствии инициатора при 90° , показал, что: а) относительная скорость окисления кумола, этилбензола и толуола соответственно равны 1 : 0,59 : 0,075; б) электронодонорные заместители, например метильная группа, ускоряют реакцию автоокисления, а электроноакцепторные ($COOH$, NO_2 , Cl , Br и др.) замедляют.

К аналогичным результатам пришел и Ингольд⁵³, который нашел, что скорость автоокисления 4-нитрокумола, кумола и 4-метилкумола относятся приблизительно как 1 : 2 : 4. Он же привел интересные данные по относительной реакционной способности связи α -C—H некоторых алкилароматических углеводородов к различным радикалам (табл. 5).

ТАБЛИЦА 4

Относительная активность атомов водорода в углеводородах к различным радикалам

Углеводород	$\cdot\text{CCl}_3^{49,51}$	$\text{ROO}\cdot^{5,51}$
Толуол	1	1
Изопропилбензол	12,5	13,3
o-Цимол	1,1	1,3
p-Цимол	5,6	4,0

ТАБЛИЦА 5

Относительные реакционные способности углеводородов в реакции с радикалами

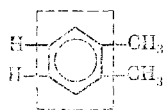
Радикал	Этилбензол	Кумол
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$	3,2	6,8
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot$	4,6	9,7
$\text{ROO}\cdot$	8,1	2,3
$\text{Br}\cdot$	17,0	37,0
$\text{Cl}_3\text{C}\cdot$	50,0	260,0

Из табл. 5 видно, что скорость удаления водорода α -углеродного атома растет от толуола к кумолу со всеми радикалами, кроме $\text{ROO}\cdot$ -радикала. Несмотря на то, что в реакции с $\text{ROO}\cdot$ из кумола удаляется водород, стоящий у третичного углеродного атома, скорость окисления его уменьшается по сравнению с этилбензолом. Такое несоответствие можно объяснить, по-видимому, тем, что перокси-радикал, образующийся из этилбензола, более активен, чем $\text{ROO}\cdot$, образующийся из кумола. Реакция автоокисления алкилбензолов чувствительна не только к стерическим помехам σ , π -сопряжения в молекуле, но и к такому тонкому электронному эффекту в молекулах углеводородов, как «эффект альтернации» или «эффект чередования». Это было показано работами Эвентовой с сотр.⁵⁴ по окислению дифенилалканов $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$, скорость окисления которых, по мере возрастания n , чередуется, то есть при четном числе атомов углерода в полиметиленовой цепочке скорость возрастает, а при нечетном скорость убывает, что говорит о сопряжении в полиметиленовой цепочке:

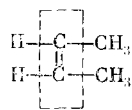
$n = 1$	2	3	4	5	6
% окисл. = 11,8	21,5	17,0	26,0	23,0	42,0

3. Олефины

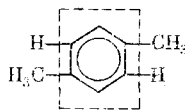
o-Диалкилбензолы (I) соответствуют, если их рассматривать с точки зрения симметрии молекулы, аналогичным *цис*-изомерным этиленам (Ia)⁵⁵⁻⁶⁰, а p-замещенные бензолы (II) — аналогичным *транс*-изомерным соединениям (IIa):



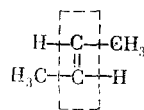
(I)



(Ia)



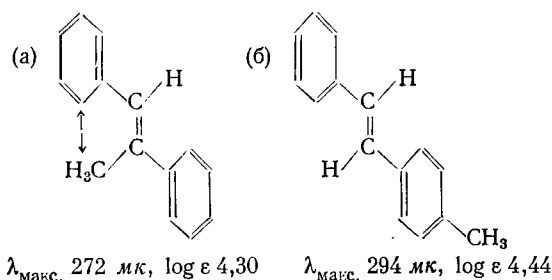
(II)



(IIa)

Действительно, у *цис*-олефинов, как и у o-диалкилбензолов, ввиду близкого расположения заместителей, наблюдается уплотнение *цис*-алкильных групп (рис. 6). Последнее приводит к увеличению плотности, показателя преломления, температуры кипения³⁰ и к уменьшению их молекулярной рефракции, сравнительно с *транс*-олефинами (табл. 5).

УФ-спектры *цис-транс*-олефиновых углеводородов находятся в таком же соответствии, как и спектры *о*- и *р*-диалкилбензолов. Например, для метил-*транс*-стильбена (а), обладающего «*цис*-уплотнением» между метилом и фенилом, максимум поглощения сдвинут в коротковолновую область по сравнению с *транс*-изомером (б):



Вообще, *цис*-изомеры имеют максимум поглощения при несколько более коротких длинах волн, причем коэффициент поглощения у *цис*-изомеров во всех случаях значительно меньше, чем у *транс*-форм⁴³.

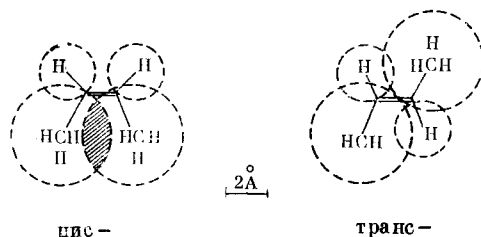


Рис. 6. Схема взаимодействия валентно не связанных атомных групп для *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2

Таким образом «уплотнение» в молекуле *цис*-олефинов, аналогичное «уплотнению» в молекуле *о*-диалкилбензолов, нарушает копланарность двойной связи и тригонального α -углеродного атома, уменьшая таким образом степень σ , π -сопряжения С—Н-связи α -углеродного атома, что приводит к росту энергии разрыва этой связи, сравнительно с энергией разрыва С—Н-связи в *транс*-оле-

финах. Это было показано вначале на реакциях гомолитического хлорирования, идущих, как и реакции жидкофазного окисления, по радикально-цепному механизму. Так, исследуя гомолитическое хлорирование,

ТАБЛИЦА 5

Рефракции *цис-транс*-изомерных олефинов

Соединение	MR_D	ΔMR_D
<i>Транс</i> -пентен-2	25,61	0,25
<i>Цис</i> -пентен-2	25,38	
<i>Транс</i> -гексен-2	25,59	0,24
<i>Цис</i> -гексен-2	29,34	
<i>Транс</i> -гексен-3	29,61	0,21
<i>Цис</i> -гексен-3	29,40	
<i>транс</i> -3-Метил-пентен-2	29,96	0,25
<i>цис</i> -3-Метил-пентен-2	29,71	
<i>транс</i> -4-Метил-пентен-2	29,75	0,24
<i>цис</i> -4-Метил-пентен-2	29,51	
<i>р</i> -Ксилол (<i>транс</i>)	36,02	0,25
<i>о</i> -Ксилол (<i>цис</i>)	35,77	

Уолинг и Тэлор⁶¹, нашли, что при хлорировании *транс*-бутена-2 трет.-бутилгипохлоритом образуется 83% *транс*-1-хлорбутена-2, тогда как при хлорировании в сопоставимых условиях *цис*-бутена-2 образуется 65% *цис*-1-хлорбутена-2. Такая же разница в реакционной способности проявляется и при жидкофазном окислении *цис*- и *транс*-изомерных олефи-

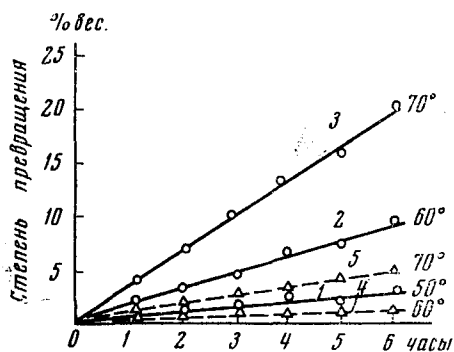


Рис. 7. Изменение степени превращения *цис*-4-метилпентена-2 и *транс*-4-метилпентена-2 (температура 50–70°, 0,5 мол.% гидроперекиси 2-метилпентена-2): 1, 2, 3-*транс*-4-метилпентен-2; 4, 5-*цис*-4-метилпентен-2

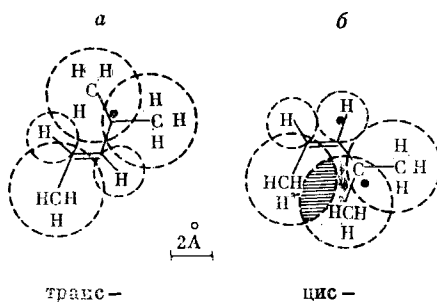
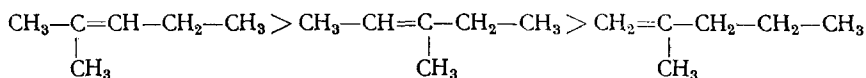


Рис. 8. Схемы радикалов, получаемых автоокислением: а — *транс*-4-метилпентен-2; б — *цис*-4-метилпентен-2

нов. Окисление кислородом смеси *цис*-4-метилпентена-2 и *транс*-4-метилпентена-2⁶² показало, что способность к окислению С—Н-связи α -углеродного атома у *транс*-олефина значительно выше, чем у *цис*-изомера (рис. 7 и 8).

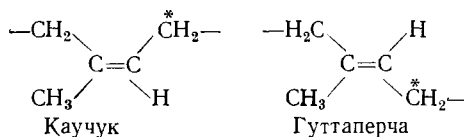
Константы скорости окисления при 70° оказались равными соответственно: $3,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л·мин для *транс*- и $0,86 \cdot 10^{-3}$ моль/л·мин для *цис*-формы.

Сопоставляя данные по автоокислению разветвленных олефинов, полученные разными авторами^{63–67}, нетрудно отметить следующую закономерность: окисляемость α -CH₂-групп, например у изогексенов, уменьшается в следующем порядке:



В этом же направлении уменьшаются молекулярная рефракция и величина экзальтации. Вместе с этим нельзя не отметить тот факт, что повышенная окисляемость α -CH₂-группы наблюдается тогда, когда метильная и окисляемая α -метиленовая группы находятся в *транс*-положении (параллельны).

Эти данные, подтверждающие выводы Несмеянова⁶⁸ о повышенном сопряжении простых связей у *транс*-олефинов, дают возможность оценить окисляемость некоторых углеводородных полимеров, например каучука и гуттаперчи. При сопоставлении пространственных структур этих двух полимерных изомеров становится понятной повышенная окисляемость каучука по сравнению с гуттаперчей.



У НК окисляемая α -CH₂- и CH₃-группы находятся в *транс*-положении, при котором отсутствуют стерические помехи. В то же время у гутты обе эти группы находятся в *цис*-положении, которое приводит к стерическим помехам в сопряжении, а значит и к уменьшению реакционной способности α -CH₂-группы.

4. Моноалкилнафталины

Для моноалкилнафталинов характерны два типа изомеров — α -, β -формы. По своим физическим свойствам α - и β -моноалкилнафталины относятся между собой также как *о*- и *р*-диалкилбензолы. Об этом можно судить по температуре кипения, удельному весу, показателю преломления и молекулярной рефракции⁶⁹. Сопоставление последних показывает, что α -изомеры обладают меньшей рефракцией, чем их β -аналоги.

В табл. 6 представлены соответствующие данные для жидких углеводородов и их растворов²⁹.

Пониженная рефракция α -алкилзамещенных нафталина в жидком и растворенном состоянии подтверждает предположение о том, что закономерное изучение рефракций, как и в случае *о*- и *р*-диалкилбензолов и *цис-транс*-олефинов, вызвано внутримолекулярными причинами: взаимодействием

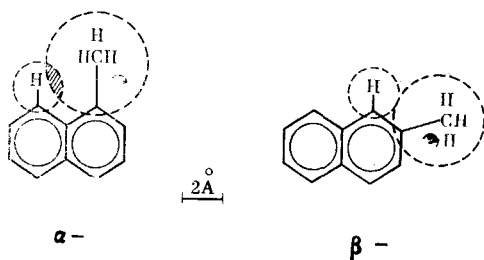


Рис. 9. Схема взаимодействия валентно несвязанных групп в моноалкилнафталинах

валентно несвязанных рядом стоящих алкильных групп. На рис. 6 представлена схема такого взаимодействия для α - и β -моноалкилнафталинов.

Вместе с уменьшением рефракции понижается и значение экзальтации у α -алкилнафталинов по сравнению с β -изомерами. Все это обуслов-

ТАБЛИЦА 6

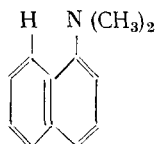
Рефракции β , α -моноалкилзамещенных нафталинов

Соединение	Жидких		Растворов	
	MR_D	ΔMR_D	MR_D	ΔMR_D
β -Метилнафталин	49,24	0,42	49,42	0,40
α -Метилнафталин	48,82		49,02	
β -Этилнафталин	53,88	0,42	53,86	0,41
α -Этилнафталин	53,46		53,45	
β -Изопропилнафталин	58,89		—	—
α -Изопропилнафталин	58,48	0,41	—	—
β -Бутилнафталин	63,31		—	—
α -Бутилнафталин	62,88	0,43	—	—
β -Иоднафталин	57,88		57,65	
α -Иоднафталин	56,54	1,34	56,51	1,14

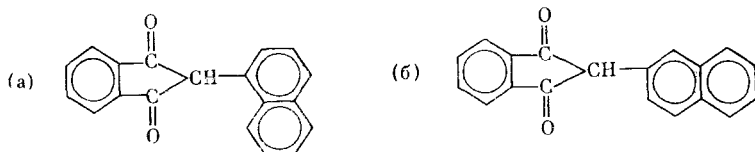
лено тем, что в результате уплотнения «*пери*-водород» в α -алкилнафталинах заставляет соседнюю $C_{Ar}-C_{Alk}$ -связь выйти из плоскости нафталинового кольца, а это приводит к нарушению σ, π -сопряжения кольца со связью $C-H$ α -углеродного атома алкильной группы^{70,71}. Таким образом, стерические препятствия σ, π -сопряжению возникают не только в результате влияния объемистых орто-заместителей, но также под влиянием водорода в *пери*-положении по отношению к заместителю в α -положении нафталина. О существовании стерических затруднений σ, π -сопряжению в α -алкилнафталинах говорит и тот факт, что электронные спектры поглощения β -алкилнафталинов, так же как и *p*-диалкилбензолов, обладают более интенсивным длинноволновым максимумом поглощения, по сравнению с α -изомерами.

По той же причине уменьшается степень сопряжения неспаренного *p*-электрона нового радикала α -алкилнафталинов, снижается его стабилизация, что приводит к неспособности радикала продолжать цепь окисления. Кинетические кривые окисления α - и β -моноалкилнафталинов, представленные на рис. 10, подтверждают этот вывод.

Интересно отметить, что аналогичные препятствия сопряжению⁷² возникают и в соединениях типа:



Указанными представлениями, очевидно, можно объяснить также различную окисляемость 5- и 6-изопропилтетралинов⁷³ и 2-(1-нафтил)-индан-диона-1,3 (а), сравнительно с 2-(2-нафтил)-индан-дионом-1,3 (б)⁷⁴:



Если в реакциях автоокисления связи $C-H$ α -углеродного атома алкила, α -алкилпроизводные нафталина менее реакционноспособны, то в реакциях радикальной полимеризации α -винилнафталинов, напротив, более реакционноспособны. Так, например, α -винилнафталин, примерно в 2,5 раза быстрее полимеризуется нежели стирол⁷⁵. Интересно отметить, что увеличение реакционной способности в этом случае совпадает с увеличением диссоциации (ряд Гомберга) гексаарилэтано-⁷⁶ в зависимости от заместителя: фенил < β -нафтил < α -нафтил, то есть, алкилы, проявляющие повышенное стерическое влияние на α -углеродный атом, обладают и большей степенью диссоциации. Такое заключение подтверждается не

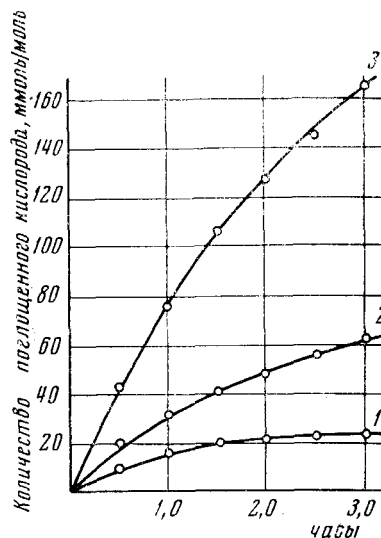


Рис. 10. Влияние изомерного состава изопропилнафталина на скорость окисления. Температура 110°, количество резината марганца — 0,01 вес. %. Содержание α -изомера в смеси $\alpha + \beta$ -изомеры, вес. %: 1—70; 2—55; 3—12

только рядом Гомберга, но и данными Тейлекера и Эвальда⁷⁷ по диссоциации замещенных гексаарилэтанов в бензольном растворе при 25°.

Гексаарилэтан	Степень диссоциации, %
Гексафенилэтан	2,5
Симм. ди- <i>о</i> -толилтетрафенилэтан	25,2
Гекса- <i>о</i> -толилэтан	90,8

Рассмотренные случаи влияния пространственных препятствий на скорость автоокисления в алкилароматических соединениях и в олефинах являются одним из важнейших конкретных случаев проявления взаимного влияния непосредственно не связанных атомов в молекуле, проблему которого впервые поставил Бутлеров⁷⁸ и разработал Марковников.

О существовании такого взаимодействия мы можем судить основываясь на механической модели молекулы. Об этом писал еще в 1904 г. Чугаев. «Химические молекулы,— указывал он,— представляют собой механизм, в который вложен известный запас энергии. Чтобы постигнуть действие этих механизмов, в одинаковой степени необходимо знать их внутреннее устройство и распределение в них энергии... Первыми данными о природе этих механизмов мы обязаны органической химии. Быть может, ей суждено будет сделать и дальнейший шаг, осветить вопрос, как эти механизмы действуют, привести в связь их конструкцию со скоростью химических превращений. Не указывают ли нам на эту возможность те случаи стереохимического препятствия, которые в большом числе известны для органической химии⁷⁹». Приведенные обобщающие данные по автоокислению углеводородов подтверждают справедливость слов, сказанных замечательным русским химиком.

5. Гомологи индана и тетралина. Роль конформации молекулы углеводородов в сопряжении простых связей

Окисление гомологов индана и тетралина подробно изучали Волков с сотр.⁸⁰ В частности они показали, что алкилинданы и алкилтетралины реагируют с пероксирадикалом $ROO\cdot$ намного легче, чем соответствующие алкилбензолы.

Различие в скоростях окисления указанных углеводородов легко объясняется влиянием поворотной изомерии на степень копланарности α -углеродного атома и бензольного кольца. Действительно, в переходном состоянии, а также в радикале окисляемого углеводорода бензольное кольцо и тригональный α -углеродный атом лежат в одной плоскости (см. рис. 4). При этом окисляемая связь $C-H$ у α -углеродного атома и плоскость бензольного кольца становятся взаимноперпендикулярными, то есть, окисляемая $C-H$ -связь имеет аксиальную ориентацию, что соответствует наибольшей степени σ -, π -перекрывания орбит⁸¹. Если такая конформация, или близкая к ней, предсуществует в готовом виде в молекуле углеводорода, то сопряжение (делокализация электронов) осуществляется легко, без затраты энергии. Последнее и приводит к увеличению реакционной способности соединения. Именно такую благоприятную конформацию имеют молекула индана и его алкилпроизводные, вследствие «жесткой» фиксации атомов алициклического кольца индана. Конформацией, близкой к конформации индана, обладает молекула тетралина. В то же время, например, для диизопропилбензола благоприятная конформация составляет среди прочих малую долю. Поэтому для

отрыва водорода от α -углеродного атома у диизопропилбензола необходимо затратить дополнительную энергию для перевода молекулы в копланарное положение в переходном состоянии и в радикале (см. рис. 4). Отсюда следует, что автоокисление алкилароматических углеводородов должно протекать с большей энергией активации, а значит и с меньшей скоростью, чем автоокисление алкильных производных индана и тетралина. Так, Вебстер⁸² нашел, что относительные скорости окисления *m*-диизопропилбензола, 1,4-диметилтетралина и 1,1,3-триметилиндана, то есть, соединений, имеющих одинаковые стерические затруднения и образующих близкие по структуре третичные радикалы, относятся друг к другу как 2:9:10. Таким образом самая большая скорость окисления проявляется у производных индана. Интересно отметить, что в таком же порядке, как и относительные скорости окисления, происходит смещение в длинноволновую область максимума интенсивности поглощения в электронных спектрах поглощения этих углеводородов. Так как электронные спектры характеризуют степень делокализации электронов, то, очевидно, что наибольшая делокализация электронов происходит у индановых соединений.

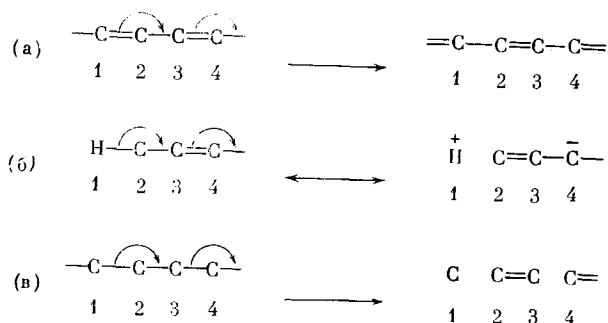
Из приведенных данных по окислению алкилинданов и алкилтетралинов видно, что алкилинданы несколько более реакционноспособны, чем алкилтетралины. Последнее объясняется тем, что алициклическое кольцо тетралина ввиду небольшого конформационного искажения (алициклическое кольцо тетралина имеет вид «полукресла»⁸³) не такое плоское, как у индана, поэтому требуется определенная, хотя и небольшая дополнительная энергия для создания благоприятной конформации. Интересно отметить, что в реакциях гетеролитического разрыва связи C—H у α -углеродного атома наблюдается аналогичная закономерность⁸⁴.

Многочисленные факты, накопленные в результате изучения автоокисления олефиновых и алкилароматических углеводородов, подтверждают высказанные в литературе предположения о роли конформации в сопряжении простых связей^{85–87}. В связи с этим следует отметить, что еще в 1950 г. Несмеянов²⁵ впервые показал возможность такого сопряжения. При этом для гетеролитического сопряжения им выдвинуты следующие положения: «Для полного проявления сопряжения двух простых связей необходимо их параллельное расположение (или приближенное к параллельности). Этого условия, однако, недостаточно.... Нужно также, чтобы (по крайней мере в явлениях гетеролитического сопряжения) сопрягающиеся σ -связи имели: одна — донорный, другая — акцепторный характер и находились в *транс*-положении друг относительно друга». Из приведенной цитаты видно, что первым требованием для сопряжения является благоприятная конформация.

В гомологическом проявлении сопряжения выявляются те же стереохимические закономерности, что и в гетеролитическом²⁵.

Конкретным случаем гомологического сопряжения является σ , π -сопряжение. Вопросу стереохимии такого сопряжения посвящен ряд работ Несмеянова с сотр.^{88,89}, а также Шорыгина⁹⁰ с сотр. Из этих работ вытекает, что если сопряжение двух простых связей осуществляется при их параллельном расположении, то сопряжение простой и кратной — при их перпендикулярном расположении. Такой явно противоположный характер в стереохимии двух типов сопряжения, очевидно, имеет одну причину: в этом случае осуществляется наиболее благоприятная конформация, при которой делокализация электронов осуществляется с минимальной энергией. Это положение о роли благоприятной конформации можно обосновать довольно простыми теоретическими рассуждениями. Взаимодействие простых и кратных связей при сопряжении в насыщен-

ных и ненасыщенных соединениях можно изобразить как смещение электронной плотности по цепи атомов.



Общим здесь является образование новых двойных связей 2—3. В первом случае такое изменение электронной структуры не должно привести к изменению конформации молекулы. Во втором и в третьем случаях — должно произойти изменения конфигурации молекулы. В частности, образование двойной связи 2—3 требует плоскостного (или близкому к этому) расположения заместителей на этом участке молекулы. Если такая конформация на этом участке молекулы существует в готовом виде, как это имеется в диенах (а), то электронный перенос осуществляется свободно. Напротив, там, где для этого требуется искусственное создание благоприятной конформации (б) и (в), очевидно, необходимо затратить дополнительную энергию. В алициклических молекулах углеводородов возникает возможность жесткой фиксации атомов. Поэтому сопряжение здесь проявляется более четко, что подтверждается повышенной способностью алициклических соединений, например индана и тетралина к реакциям автоокисления, сравнительно с алкилароматическими соединениями, например изопропилбензолом. Данные по автоокислению углеводородов указывают, что сопряжение простых связей аналогично по своей природе сопряжению двойных связей и обусловлено квантовомеханическим эффектом⁹¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
2. К. И. Иванов, Промежуточные продукты реакций автоокисления углеводородов, Гостехиздат, М.—Л., 1949.
3. П. Г. Сергеев, Л. А. Иванова, Сб. Окисление углеводородов в жидкой фазе, Изд. АН СССР, М., 1959.
4. У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, «Мир», М., 1966.
5. В. В. Вороненков, Нефтехимия, **8**, 581 (1968).
6. З. Н. Молева, В. В. Вороненков, ЖОрХ, **3**, 78 (1967).
7. А. В. Бондаренко, М. И. Фарберов, Г. И. Шустовская, Там же, **4**, 651 (1969).
8. М. И. Фарберов, А. В. Бондаренко, В. М. Обухов, Г. И. Каракулева, ДАН, **179**, 1359 (1968).
9. I. Remsen, Am. Chem. J., **1**, № 32, 114 (1879).
10. I. Remsen, Там же, **2**, № 50, 130, 405, 413 (1880).
11. I. Remsen, Там же, **3**, № 204, 426 (1881).
12. I. Remsen, Там же, **4**, № 142, 197 (1882).
13. I. Remsen, Там же, **5**, № 106, 149 (1883).
14. G. Ciamician, P. Silber, Ber., **45**, 38 (1912); **46**, 417 (1913).
15. D. T. Mowry, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1050 (1946).
16. Б. Ф. Ерофеев и А. И. Чирко, Уч. зап. БГУ, 1954, вып. 20, стр. 17, 32.
17. М. С. Эвентова, А. В. Машкина, Вестник МГУ, сер. матем., механ., физика, химия, **3**, 159 (1957).

18. А. А. Насыр, С. З. Завгородний, Укр. хим. ж., **30**, 863 (1964).
19. Р. Н. Волков, С. В. Завгородний, ЖОХ, **29**, 3672 (1959).
20. Р. Н. Волков, С. В. Завгородний, ДАН, **132**, 591 (1960).
21. Р. Н. Волков, Г. И. Попова, Тезисы докладов 4-й Всес. конф. по реакционной способности и превращениям перекисей, Ереван, 1968, стр. 14.
22. A. Weissberger, Ber., **62**, 1942 (1929).
23. A. Weissberger, Ann., **478**, 112 (1930).
24. В. В. Федорова, П. Г. Сергеев, Труды НИИСС, 1958, вып. 1, стр. 153.
25. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, 1950, вып. 132, кн. VII.
26. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 24.
27. Дж. Робертс, М. Касерно, Основы органической химии, «Мир», М., ч. I, 1968, стр. 81.
28. Сб. Теоретическая органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 355.
29. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, Изд. МГУ, М., 1959.
30. В. М. Татевский, Химическое строение углеводов и закономерности их физико-химических свойств, Изд. МГУ, М., 1953.
31. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, **2**, ОНТИ, 1963, стр. 86—87.
32. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, «Химия», Л., 1960, стр. 78.
33. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 119.
34. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 11.
35. J. Bühl, Ber., **40**, 878 (1907).
36. K. V. Auwers, F. Eisenlohr, Ber., **43**, 806 (1910).
37. K. V. Auwers, H. Westermann, Там же, **54**, 2993 (1921).
38. K. V. Auwers, F. Eisenlohr, J. prakt. Chem. (2), **82**, 65 (1910).
39. М. М. Кусаков, И. А. Шиманко, М. В. Шишкина, Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводов, Изд. АН СССР, М., 1963.
40. Б. М. Вебстер, Сб. Успехи стереохимии под ред. В. Клейна и П. де ля Мар, Госхимиздат, 1961.
41. А. И. Киприянов, И. Н. Жмурова, Усп. химии, **22**, 1266 (1953).
42. А. И. Киприянов, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко, Там же, **35**, 823 (1966).
43. Э. Иллиел, Стереохимия соединений углерода, «Мир», М., 1965.
44. W. Remington, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1838 (1945).
45. В. П. Коноплев, А. В. Дергочинский, М. Г. Митрофанов, Технология переработки нефти и газа, Гостоптехиздат, М., 1963, стр. 274.
46. А. В. Рязанова, В. В. Вороненков, Уч. зап. Ярославского тех. ин-та, т. XI, Ярославль, 1969, стр. 23.
47. Дж. У. Уэлланд, Теория резонанса и ее применение в органической химии, ИЛ, М., 1948, стр. 410.
48. Л. Полинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1957, стр. 162.
49. E. Kooyman, A. Slangen, Rec. trav. chim., **72**, 329, 342 (1953).
50. E. Kooyman, Disc. Faraday Soc., **10**, 163 (1951).
51. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
52. G. A. Russel, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1047 (1956).
53. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., **45**, 793 (1966).
54. М. С. Эвентова, П. П. Борисов, М. В. Чистякова, Вестник МГУ, сер. матем., механ. физика, химия, **3**, 185 (1957).
55. С. Гольдшмидт, Стереохимия, Госхимиздат, М., 1940, стр. 120.
56. A. Langsith, Ztschr. physikal. Chem., **118**, 49 (1925).
57. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, 1904, стр. 212.
58. H. G. Hecht, B. L. Victor, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3333 (1968).
59. H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, 146 (1952).
60. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **7**, 121, 339 (1939).
61. C. Walling, W. Thaler, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3877 (1961).
62. В. В. Вороненков, Ю. С. Мусабеков, Нефтехимия, **8**, 713 (1968).
63. I. L. Bolland, Trans. Faraday Soc., **48**, 1149 (1952).
64. I. L. Bolland, Quart. Rev., **3**, 1 (1949).
65. L. Bateman, A. Morris, Trans. Faraday Soc., **46**, 358 (1950).
66. Г. М. Клеман, Ж. Г. Балачану, V Междунар. нефт. конгресс, т. III, Гостоптехиздат, М., 1961, стр. 232.
67. М. И. Фарберов, Г. Д. Мانتюков, С. И. Крюков, Нефтехимия, **4**, 584 (1964).
68. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 252.
69. Ю. Г. Мамедалиев, Ш. Т. Ахундов, Усп. химии, **23**, 876 (1954).
70. М. И. Фарберов, А. В. Бондаренко, Г. Н. Шустовская, ДАН, **187**, 831 (1969).

71. В. Г. Дашевский, Р. А. Авоян, Л. А. Диденко, ЖОрХ, **9**, 891 (1968).
72. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», 1967, стр. 230.
73. Е. Т. Мавлютова, И. М. Дельмухамедова, В. А. Симанов, Б. И. Голованенко, Нефтехимия, **8**, 583 (1968).
74. В. В. Моисеев, Новые акцепторы свободных радикалов, канд. диссерт. Воронежский гос. ун-т, 1966.
75. П. Вацулик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 620.
76. Л. В. Кошкин, Ю. С. Мусабеков, Возникновение и развитие представлений об органических свободных радикалах, Изд. АН СССР, М., 1967.
77. W. Theilacker, M. Ewald, Naturwiss., **31**, 302 (1943).
78. А. М. Бутлеров, Избр. работы, Изд. АН СССР, М., 1951, стр. 418.
79. Л. А. Чугаев, Избр. труды, Изд. АН СССР, М., 1962, т. II, стр. 25, 52.
80. Р. Н. Волков, Ю. С. Цыбин, В. А. Янчук, Тезисы докл. IV Всес. конф. по реакционной способности и превращениям перекисей, Ереван, 1968, стр. 11.
81. Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, ЯМР-спектроскопия в органической химии, «Химия», М., 1967, стр. 117.
82. W. Webster, D. P. Young, J. Chem. Soc., **4**, 785 (1956).
83. Сб. Стереохимия производных циклогексана, ИЛ, М., 1956, стр. 192.
84. G. Baddeley, J. Chadwick, J. Chem. Soc., **1951**, 368.
85. В. И. Максимов, ЖОХ, **36**, 1512 (1966).
86. Н. Д. Соколов, Усп. химии, **36**, 2195 (1967).
87. А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, ДАН, **121**, 477 (1957).
88. А. Н. Несмеянов, Л. А. Казицина, И. Ф. Луценко, Г. А. Руденко, Там же, **127**, 115 (1959).
89. П. П. Шорыгин, В. А. Рощупкин, А. Х. Хоменко, Там же, **159**, 412 (1964).
90. П. П. Шорыгин, В. А. Петухов, Л. Г. Столярова, Там же, **154**, 441 (1964).
91. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955, стр. 212.

Ярославский технологический институт
Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука,
Ярославль