

Реакционная способность углеводородов и их отдельных связей в процессах окисления с участием пероксидных радикалов

В.В.Притцков, В.Я.Супрун

*Институт технической и высокомолекулярной химии Университета им. Мартина Лютера
D-06217 Мерзебург, Гойзаер Штрассе, Германия, факс 49(3461)46–2073*

Показана возможность определения относительных скоростей реакций окисления углеводородов и их отдельных С–Н-связей пероксидными радикалами методом конкурентного окисления. Обсуждены данные о реакционной способности С–Н-связей в различных углеводородах. Представлена информация об относительной реакционной способности двойной связи С=С в циклоолефинах и некоторых производных стирола. Библиография — 42 ссылки.

Оглавление

I. Введение	538
II. Реакционная способность алкилбензолов и их активированных α-С–Н-связей	540
III. Относительная реакционная способность алифатических С–Н-связей	541
IV. Эффекты напряжения в кольце при окислении циклопарафинов и их производных	542
V. Реакционная способность экваториальных и аксиальных С–Н-связей производных циклогексана	544
VI. Реакционная способность циклоолефинов	545
VII. Реакционная способность производных стирола	545
VIII. Заключение	545

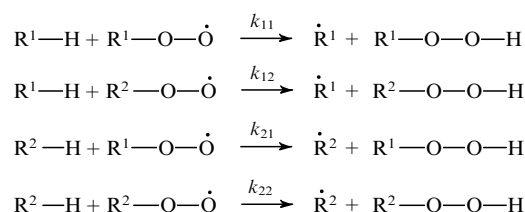
I. Введение

Метод конкурирующих реакций широко используется для получения данных об относительных скоростях хлорирования различных углеводородов.^{1–6} Зная эти величины, а также состав изомерных хлоридов, образующихся из индивидуальных углеводородов, можно рассчитать относительную реакционную способность отдельных С–Н-связей по отношению к атомам хлора. При хлорировании смесей углеводородов в реакционной среде существует только один радикал, способный атаковать С–Н-связи углеводородов, а именно атом хлора.

При жидкофазном окислении смеси двух углеводородов различные С–Н-связи могут быть атакованы по меньшей мере двумя различными пероксидными радикалами — производными обоих углеводородов (схема 1). Предполагается, что $k_{11}:k_{12}=k_{21}:k_{22}=k_1:k_2$, где k_1 и k_2 — константы скорости окисления углеводородов R^1H и R^2H соответственно.

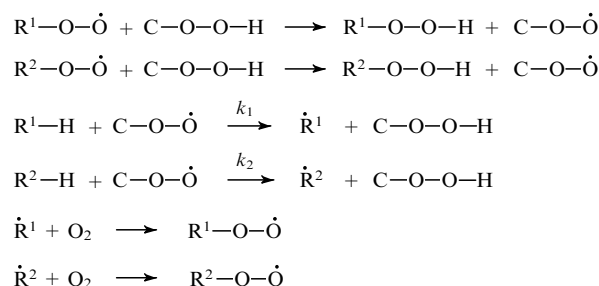
Корректно использовать кинетические данные о конкурирующих реакциях для установления относительных скоростей взаимодействия пероксидных радикалов с различными С–Н-связями можно только при том условии, что эти

Схема 1



скорости не зависят от природы атакующего радикала.⁷ Если совместное окисление происходит в присутствии большого избытка гидропероксида, то все пероксидные радикалы, образующиеся из исходных углеводородов, реагируют с ним (схема 2).⁸

Схема 2



В этом случае определить относительную реакционную способность углеводородов и отдельных связей углеводород-водород по отношению к пероксидным радикалам можно теми же методами, которые используются при хлорировании.^{8,9}

В.В.Притцков. Доктор естественных наук, профессор технической химии Университета им. Мартина Лютера. Область научных интересов: радикально-химические реакции углеводородов, реакции с участием гидропероксидов.

В.Я.Супрун. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Университета им. Мартина Лютера. Область научных интересов: жидкофазное окисление углеводородов и их производных.

Дата поступления 14 декабря 1995 г.

Таблица 1. Относительные скорости реакций различных пероксидных радикалов с алкилароматическими углеводородами.

Радикал	Углеводород			
	толуол	этил-бензол	кумол	тетралин
$\text{Bu}^t-\text{O}-\text{O}^\cdot$	0.23	0.91	1	9.1
$\text{Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{O}^\cdot$	0.17	1.00	1	9.2
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C}-\text{O}-\text{O}^\cdot \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.33	1.47	1	8.7
$\text{Bu}^n-\text{O}-\text{O}^\cdot$	0.25	1.25	1	16.0
$\text{Bu}^s-\text{O}-\text{O}^\cdot$	0.25	1.25	1	10.5
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_{12}-\text{O}-\text{O}^\cdot$ (см. ^а)	0.20	1.00	1	12.5

^а α -Тетралилпероксидный радикал.

В табл. 1 представлены относительные скорости окисления некоторых ароматических углеводородов в присутствии индивидуальных гидропероксидов.⁸ Предполагалось, что относительная реакционная способность углеводородов и их индивидуальных С—Н-связей не зависит от природы атакующего пероксидного радикала. Приведенные в табл. 1 предварительные результаты подтверждают, что такая зависимость действительно является довольно слабой.

Отношение скоростей окисления углеводородов R^1H и R^2H (т.е. их относительную реакционную способность по отношению к пероксидным радикалам) вычисляли по уравнению

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\Sigma[\text{R}^1\text{OH}][\text{R}^2\text{H}]}{\Sigma[\text{R}^2\text{OH}][\text{R}^1\text{H}]}$$

Бинарные смеси углеводородов окисляли при молярных соотношениях компонентов от 25:75 до 60:40, температурах 90–110°C и степенях поглощения кислорода до 10 ммоль на 100 ммоль суммы исходных углеводородов. По окончании окисления реакционную смесь восстанавливали литийалюминийгидридом, а образующиеся при этом спирты

анализировали газохроматографически. Для всех исследованных смесей были получены совпадающие в пределах погрешности измерений отношения k_1/k_2 (табл. 2). Это полностью доказывает правильность предположения о независимости относительных скоростей взаимодействия пероксидных радикалов с различными углеводородами от природы радикала. Нужно принять во внимание, что при высоких концентрациях R^1H доля его пероксидных радикалов $\text{R}^1\text{OO}^\cdot$ в реакционной смеси выше, чем при низких концентрациях.

Независимость относительной скорости окисления смеси двух углеводородов от их начального соотношения указывает, что и относительные скорости реакций отдельных С—Н-связей с атакующими пероксидными радикалами также не зависят от природы последних. Если это так, то относительные скорости окисления по отношению к любому другому партнеру можно вычислить косвенным способом, используя экспериментальные данные по окислению двух пар углеводородов (например, $\text{R}^1\text{H} + \text{R}^3\text{H}$ и $\text{R}^2\text{H} + \text{R}^3\text{H}$), согласно уравнению

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1/k_3}{k_2/k_3}$$

Подобные расчеты действительно дают результаты, совпадающие с экспериментальными данными (табл. 3). Это служит еще одним подтверждением независимости относительных скоростей окисления различных углеводородов (или различных С—Н-связей) от природы атакующего пероксидного радикала.

Очевидно, следует выбрать в качестве стандарта некоторый углеводород и со скоростью его окисления сравнивать все данные об относительных скоростях окисления (реакционной способности) других соединений. В настоящей работе в качестве такого стандарта была выбрана обладающая высокой реакционной способностью третичная С—Н-связь кумола. Это означает, что кумол в большинстве случаев был использован как второй, стандартный компонент исходной реакционной смеси при совместном окислении. Удобным углеводородом сравнения может быть и циклооктан: подобно кумолу, он обладает относительно высокой реакционной способностью, а из продуктов его окисления при восстановлении алюмогидридом лития образуется только один спирт (циклооктанол).

Таблица 2. Относительные скорости окисления пар углеводородов R^1H и R^2H в зависимости от их начального молярного соотношения.

R^1H	R^2H	k_1/k_2 при различных соотношениях $\text{R}^1\text{H} : \text{R}^2\text{H}$				
		25 : 75	30 : 70	40 : 60	50 : 50	60 : 40
Циклодекан	Кумол	0.60	0.62	0.60	0.59	0.48
Циклооктан	»	0.79	0.75	0.74	0.72	0.72
	Циклогептан	1.80	2.05	2.14	1.94	2.41
<i>цис</i> -Декалин	Кумол	0.67	0.72	0.67	0.66	0.63
<i>цис</i> -Пинан	»	1.55	1.52	1.62	1.49	1.64
	Циклогептан	6.27	6.18	7.48	7.52	7.98
	Циклооктан	3.94	3.58	3.25	3.29	3.39
Дифенилметан	Кумол	1.86	1.97	1.69	1.97	1.82
1,2-Дифенилэтан	»	0.68	0.58	0.73	0.76	0.74
Тетралин	»	4.44	5.14	6.19	5.06	5.31
<i>n</i> -Ксилол	»	0.43	0.47	0.53	0.46	0.42
<i>n</i> -Ди(<i>трет</i> -бутил)бензол	»	0.19	0.18	0.20	0.19	0.18
1,1-Дифенилэтан	»	1.39	1.35	1.30	1.42	1.39

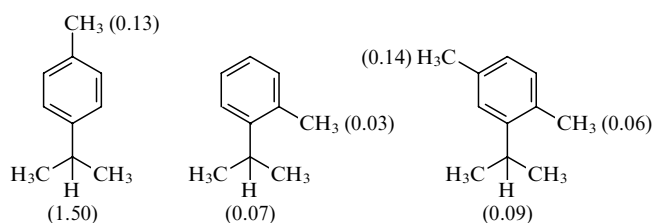
Таблица 3. Проверка возможности косвенного определения относительных скоростей окисления пар углеводородов $R^1H + R^2H$ в условиях их совместного окисления.

$R^1H + R^2H$	k_1/k_2	
	прямое определение	косвенное определение
<i>цис</i> -Пинан + циклогептан	7.09	—
Кумол + циклогептан	2.24	—
<i>цис</i> -Пинан + кумол	2.29	2.29
<i>цис</i> -Пинан + циклооктан	3.52	—
Кумол + циклооктан	1.40	—
<i>цис</i> -Пинан + кумол	2.29	2.51
Этилбензол + индан	0.18	—
Кумол + индан	0.25	—
Этилбензол + кумол	0.84	0.72
3-Фенилбутан + кумол	0.18	—
<i>n</i> -Бутилбензол + кумол	0.44	—
3-Фенилбутан + <i>n</i> -бутилбензол	0.35	0.41
2-Фенилбутан + кумол	0.51	—
<i>n</i> -Пропилбензол + кумол	0.57	—
2-Фенилбутан + <i>n</i> -пропилбензол	0.85	0.89

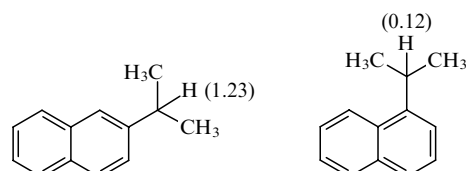
II. Реакционная способность алкилбензолов и их активированных α -С—Н-связей

В работах ^{7, 10–12} детально исследована реакционная способность активированных (в α -положении к бензольному кольцу) и неактивированных С—Н-связей алкилбензолов. В табл. 4 представлены данные об относительных скоростях окисления некоторых алкилзамещенных производных бензола, а также об относительной реакционной способности отдельных С—Н-связей в этих соединениях. Очевидно, что реакционная способность как первичных, так и вторичных С—Н-связей, находящихся в α -положении к фенильной группе этих молекул, не слишком сильно зависит от присутствия алкильных заместителей в бензольном кольце. Аналогичное заключение можно сделать и о реакционной способности третичных С—Н-связей, находящихся в α -положении к бензольному кольцу. Из табл. 4 видно, что реакционная способность α -С—Н-связей увеличивается в ряду первичная (0.08) < вторичная (0.25) < третичная (0.82) в соотношении примерно 1 : 3 : 10. В том же ряду возрастает погрешность измерений. Причиной этого, очевидно, являются стерические препятствия, вызываемые алкильными группами, которые связаны с α -углеродными атомами.

Из публикаций ^{13–15} известно, что орто-замещенные производные кумола очень трудно поддаются окислению, что также связано со стерическим затруднением, которое возникает при размещении метильных групп промежуточного 2-арилизопропильного радикала и орто-замещенного бензольного кольца в одной плоскости. Полученные нами данные об относительной реакционной способности С—Н-связей различных производных кумола, содержащих метильные заместители, подтверждают этот качественный вывод (в приводимых ниже формулах в скобках указана относительная реакционная способность С—Н-связей).¹²



Аналогичное уменьшение реакционной способности¹² наблюдается также в случае α -изопропилнафталина, который можно рассматривать как орто-замещенное производное кумола.



Третичные С—Н-связи в орто-замещенных кумолах и неактивированные третичные С—Н-связи обладают приблизительно равной реакционной способностью по отношению к третичной С—Н-связи кумола (в среднем 0.10 ± 0.03):

Соединение	Относительная реакционная способность третичной С—Н-связи
Изобутилбензол	0.17
<i>n</i> -Изобутилтолуол	0.12
1-Фенил-3-метилбутан	0.07
1- <i>n</i> -Толил-3-метилбутан	0.04

До сих пор обсуждался вопрос только о реакционной способности С—Н-связей, активированных одним бензольным кольцом, но в табл. 4 содержатся также данные о производных дифенилметана и 1,1-дифенилалканах, т.е. об углеводородах, которые содержат С—Н-связи, активированные двумя фенильными группами.

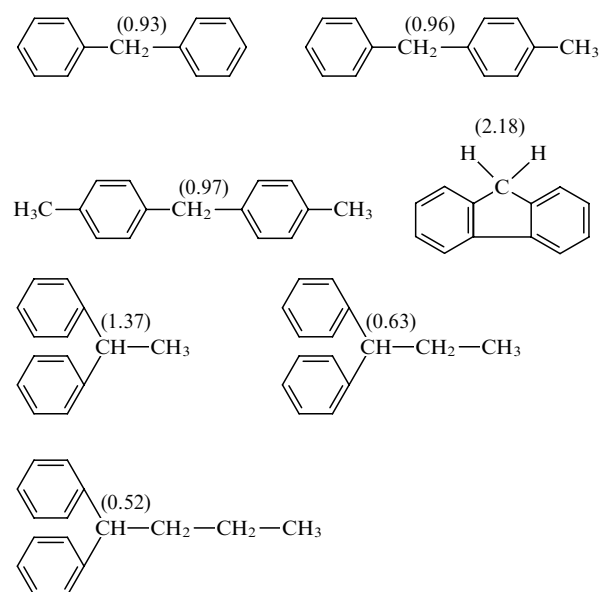


Таблица 4. Относительные скорости окисления алкилароматических углеводородов и относительная реакционная способность их α -C—H-связей.

Углеводород	Скорость окисления, отн. ед.	Реакционная способность CН-связи, ^a отн. ед.			Углеводород	Скорость окисления, отн. ед.	Реакционная способность CН-связи, ^a отн. ед.		
		первичная	вторичная	третичная			первичная	вторичная	третичная
Толуол	0.189 ± 0.012	0.06	—	—	<i>n</i> -Изобутил-толуол	0.81 ± 0.02	0.08	0.23	—
<i>n</i> -(трет-Бутил)толуол	0.189 ± 0.003	0.06	—	—	2-Фенил-бутан	0.507 ± 0.003	—	—	0.51
<i>o</i> -Ксилол	0.509 ± 0.009	0.08	—	—	3-Фенил-пентан	0.184 ± 0.003	—	—	0.18
<i>m</i> -Ксилол	0.411 ± 0.020	0.07	—	—	Дифенил-метан	1.861 ± 0.052	—	—	—
<i>p</i> -Ксилол	0.460 ± 0.019	0.08	—	—	2- <i>n</i> -Толил-бутан	1.316 ± 0.086	0.13	—	0.93
Мезитилен	0.674 ± 0.043	0.07	—	—	Фенил- <i>n</i> -толилметан	2.06 ± 0.14	0.05	—	—
Дурол	1.472 ± 0.080	0.12	—	—	Бис(<i>n</i> -толил)-метан	2.235 ± 0.067	0.06	—	—
Этилбензол	0.805 ± 0.014	—	0.42	—	Флуорен	4.35 ± 0.13	—	—	—
<i>n</i> -Этил-толуол	1.89 ± 0.07	0.13	0.75	—	1,2-Дифенил-этан	0.695 ± 0.033	—	0.17	—
<i>n</i> -Пропил-бензол	0.573 ± 0.047	—	0.29	—	1,2-Бис(<i>n</i> -толил)этан	1.367 ± 0.078	0.06	0.25	—
<i>n</i> -Бутил-бензол	0.436 ± 0.030	—	0.22	—	1,3-Дифенил-пропан	0.645 ± 0.022	—	0.17	—
Изобутил-бензол	0.494 ± 0.027	—	0.16	—	1,1-Дифенил-этан	1.370 ± 0.021	—	—	—
1-Фенил-3-метилбутан	0.618 ± 0.021	—	0.26	—	1,1-Дифенил-пропан	0.626 ± 0.015	—	—	—
1- <i>n</i> -Толил-3-метилбутан	0.866 ± 0.045	0.06	0.32	—	1,1-Дифенил-бутан	0.524 ± 0.022	—	—	—
Кумол	1	—	—	1	Индан	3.973 ± 0.087	—	—	—
<i>n</i> -Изопропил-толуол	1.875 ± 0.015	0.13	—	1.50	Тетралин	5.23 ± 0.28	—	—	—

^a Средняя величина реакционной способности C—H-связи составляет для первичной 0.083 ± 0.008 , для вторичной 0.294 ± 0.051 , для третичной 0.82 ± 0.23 отн. ед.

Из приведенных выше данных видно, что вторая фенильная группа вызывает лишь небольшую дополнительную активацию вторичных C—H-связей и сравнительно мало влияет на реакционную способность третичных C—H-связей. Известно, что причиной влияния фенильных групп на реакционную способность α -C—H-связей является стабилизация соответствующих углеродных радикалов и переходных состояний, возникающих в процессе их образования. Предпосылкой для такой мезомерной стабилизации является расположение бензольных колец в одной плоскости со всеми заместителями при α -углеродном атоме. Поскольку два бензольных

кольца при одном углеродном атоме не могут располагаться в одной плоскости, то вторая фенильная группа не способна вызвать существенную дополнительную активацию α -C—H-связи. Если же оба бензольных кольца вынужденно располагаются в одной плоскости, как в случае флуорена, то реакционная способность такой C—H-связи действительно увеличивается (2.18).

III. Относительная реакционная способность алифатических C—H-связей

Многочисленные исследования совместного окисления *n*-парафинов с кумолом, проведенные в нашей лаборатории, позволили определить относительные скорости их окисления, а также реакционную способность отдельных C—H-связей в их составе (табл. 6).¹⁶ Вторичные C—H-связи *n*-парафинов в процессах окисления, как и в других реакциях радикального замещения, значительно более реакционноспособны, чем первичные.⁵ Реакционная способность вторичных C—H-связей тем меньше, чем более удаленное положение они занимают в углеводородной цепочке. При окислении нормальных парафинов имеет место побочная реакция

Таблица 5. Относительная реакционная способность неактивированных и активированных фенильной группой C—H-связей.

C—H-связь	Неактивированная	Активированная	Фактор активации
Первичная	0.0013	0.083	64
Вторичная	0.011	0.29	26
Третичная	0.10	0.82	8

Таблица 6. Относительные скорости окисления *n*-парафинов и реакционная способность их С—Н-связей.

<i>n</i> -Парафин	Скорость окисления, отн. ед.	Положение ОН-группы ^а	Реакционная способность С—Н-связи (отн. ед.), занимающей положение			
			1	2	3	4 ^б
Нонан	0.181 ± 0.005	5	0.0016	0.015	0.012	0.010
Декан	0.181 ± 0.002	5	0.0014	0.014	0.011	0.009
Ундекан	0.179 ± 0.004	6	0.0010	0.013	0.010	0.008
Додекан	0.200 ± 0.011	6	0.0015	0.013	0.010	0.008
Тридекан	0.183 ± 0.010	7	0.0006	0.011	0.009	0.007
Тетрадекан	0.194 ± 0.010	7	0.0009	0.011	0.009	0.007
Пентадекан	0.202 ± 0.003	8	0.0008	0.010	0.008	0.007
Гексадекан	0.207 ± 0.011	8	0.0007	0.009	0.007	0.007

^а Указано максимально удаленное положение образующейся ОН-группы.

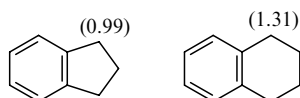
^б Поскольку газохроматографически невозможно разделить спирты, в которых группа ОН занимает положения 4, 5, 6 и т. д., реакционную способность С—Н-связей в положениях 4 и далее считали одинаковой.

внутримолекулярного переноса водорода в промежуточных перокси-радикалах, вследствие чего образуется до 20% бифункциональных продуктов.^{16–18} В случае разветвленных парафинов вклад внутримолекулярного переноса значительно выше, поэтому определение относительной реакционной способности таких углеводородов и их С—Н-связей затруднено. При окислении ароматических соединений, содержащих высшие алкильные группы, также происходит атака пероксидными радикалами неактивированных С—Н-связей.

Из табл. 7 следует, что по своей реакционной способности первичные, вторичные и третичные алифатические С—Н-связи в *n*-парафинах и алкилароматических углеводородах соотносятся как 0.0013:0.011:0.10 ≈ 1:8.5:80. Этого и следовало ожидать, так как во всех реакциях радикального замещения реакционная способность алифатических С—Н-связей увеличивается именно в таком порядке.

В табл. 5 суммированы данные о реакционной способности активированных и неактивированных С—Н-связей. Отношение этих величин представляет собой фактор активации. Как следует из данных, приведенных в табл. 5, активирующее действие фенильной группы на α-С—Н-связь уменьшается в ряду: первичная > вторичная > третичная связь. Причиной этого являются, вероятно, затруднения, вызываемые расположением алкильных групп, связанных с α-углеродным атомом, в плоскости бензольного кольца, что необходимо для стабилизации промежуточного радикала и переходного состояния, возникающего при его образовании. Расположение алкильных групп в одной плоскости со всеми атомами фенильной группы создает напряжение, которое увеличивается с ростом числа и размера алкильных групп.

В индане и тетралине группы, связанные с α-углеродным атомом, находятся приблизительно в той же плоскости, что и бензольное кольцо, и это способствует увеличению реакционной способности их α-С—Н-связей.



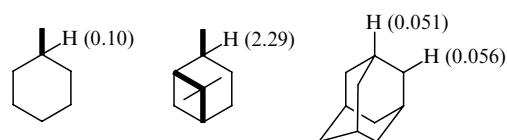
IV. Эффекты напряжения в кольце при окислении циклопарафинов и их производных

Изменение гибридизации углеродного атома карбоциклического соединения от sp^3 к sp^2 всегда связано с изменением напряжения в кольце, которое зависит от размера послед-

него.¹⁹ Скорость реакций, при которых образуются циклоалкильные радикалы, в значительной степени определяется размером цикла.²⁰ Аналогичная зависимость характерна и для радикального бромирования (но не хлорирования) циклопарафинов.⁴

Исследование совместного окисления циклопарафинов и их метил-, этил- и фенилзамещенных производных^{21,22} с кумолом позволило определить относительную реакционную способность отдельных С—Н-связей в этих соединениях (табл. 8). Как и следовало ожидать,^{4, 19,20} реакционная способность С—Н-связи в шестичленных циклах является наименьшей, а в пяти-, семи- и восьмичленных циклах она значительно больше. В циклододекане С—Н-связи обладают такой же реакционной способностью, как и вторичные С—Н-связи в нормальных парафинах (ср. табл. 6). Следует ожидать, что эффекты напряжения в кольце, наблюдаемые в насыщенных карбоциклических соединениях, будут иметь место и в циклоалкенах и бензоциклоалкенах, и реакционная способность С—Н-связи, находящейся в α-положении по отношению к двойной связи в циклоалкенах и бензоциклоалкенах, будет зависеть от размера цикла. Такая зависимость действительно наблюдалась при окислении циклоолефинов.²³ Этим же объясняется особенно высокая реакционная способность индана и тетралина.⁷

Эффекты напряжения в кольце должны проявляться и при окислении бициклических и трициклических соединений. Исследование совместного окисления *цис*-пинана и кумола дало неожиданный результат:²⁴ оказалось, что третичная С—Н-связь в положении 2 *цис*-пинана в 22 раза более реакционноспособна, чем аналогичная третичная С—Н-связь метилциклогексана.



Она даже активнее третичной С—Н-связи кумола. Третичные С—Н-связи, находящиеся в основании мостика *цис*-пинана, согласно правилу Бредта, не в состоянии реагировать с пероксидными радикалами.^{24,25} В адамантане как вторичные, так и третичные С—Н-связи обладают приблизительно одинаковой реакционной способностью как соответствующие С—Н-связи в *n*-парафинах и алкилароматических углеводородах (см. табл. 7).

Таблица 7. Относительная реакционная способность неактивированных C – H-связей *n*-парафинов и алкилароматических соединений.

Углеводород	Реакционная способность первичной СН-связи, отн. ед.	Вторичная C – H-связь		Реакционная способность третичной СН-связи, отн. ед.	Углеводород	Реакционная способность первичной СН-связи, отн. ед.	Вторичная СН-связь		Реакционная способность третичной СН-связи, отн. ед.
		положение	реакционная способность, ^a отн. ед.				положение	реакционная способность, ^a отн. ед.	
<i>n</i> -Нонан	0.0016	2 3	0.015 0.012	–	2-Фенилбутан	–	3	0.011	–
<i>n</i> -Декан	0.0014	2 3	0.014 0.011	–	2- <i>n</i> -Толилбутан	–	3	0.013	–
<i>n</i> -Ундекан	0.0010	2 3	0.013 0.010	–	3-Фенилпентан	–	2	0.013	–
<i>n</i> -Додекан	0.0015	2 3	0.013 0.010	–	1-Фенил-3-метилбутан	–	2	0.023	0.07
<i>n</i> -Тридекан	0.0006	2 3	0.011 0.009	–	1- <i>n</i> -Толил-3-метилбутан	–	2	0.010	0.04
<i>n</i> -Тетрадекан	0.0009	2 3	0.010 0.009	–	Этилбензол	0.0020	–	–	–
<i>n</i> -Пентадекан	0.0008	2 3	0.010 0.008	–	<i>n</i> -Пропилбензол	0.0015	–	–	–
<i>n</i> -Гексадекан	0.0007	2 3	0.009 0.007	–	<i>n</i> -Бутилбензол	0.0018	–	–	–
1-Фенилпропан	–	2	0.011	–	Изобутилбензол	–	–	–	0.17
1-Фенилбутан	–	2 3	0.009 0.011	–	<i>n</i> -Изобутилтолуол	–	–	–	0.12

^a Средняя величина реакционной способности СН-связи составляет для первичной 0.00125 ± 0.00014 , для вторичной 0.011 ± 0.001 , для третичной 0.10 ± 0.03 отн. ед.

Таблица 8. Зависимость реакционной способности С—Н-связей производных циклоалканов от размера кольца.

Число атомов углерода в кольце	Реакционная способность, отн. ед.			
	вторичной СН-связи в цикло-алканах	третичной СН-связи в метилцикло-алканах	третичной СН-связи в этилцикло-алканах	третичной СН-связи в фенилцикло-алканах
4	—	—	—	1.1
5	—	—	0.128	5.3
6	—	0.102	0.072	0.8
7	0.032	0.261	0.122	1.5
8	0.045	0.258	0.148	2.6
9	0.038	0.115	0.128	—
10	0.029	—	—	—
11	0.028	—	—	—
12	0.011	—	—	—

V. Реакционная способность экваториальных и аксиальных С—Н-связей производных циклогексана

Заметно различаются по скорости окисления *цис*- и *транс*-изомеры декалина²⁶ и диметилциклогексанов²⁷. Очевидно, что третичные С—Н-связи, находящиеся в экваториальном положении, легче взаимодействуют с пероксидными радикалами, чем такие же связи, находящиеся в аксиальном положении.²⁸ Исследование совместного окисления изомерных диметилциклогексанов, а также *цис*- и *транс*-декалина с кумолом²⁹ позволило определить относительную активность третичных и вторичных С—Н-связей в этих углеводородах (табл. 9). Исходя из данных по общей реакционной способности третичных С—Н-связей, нам удалось вычислить реакционную способность отдельно экваториальных и аксиальных связей (табл. 10). Этому способствовало то, что в

Таблица 9. Реакционная способность *цис*- и *транс*-изомеров диметилциклогексана и декалина и отдельных С—Н-связей в этих соединениях относительно кумола.

Соединение	Реакционная способность, отн. ед.		
	общая	третичной СН-связи	вторичной СН-связи ^а
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	0.541	0.227	0.0087
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	0.217	0.064	0.0113
<i>цис</i> -1,3-Диметилциклогексан	0.344	0.150	0.0059
<i>транс</i> -1,3-Диметилциклогексан	0.545	0.239	0.0085
<i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан	0.556	0.245	0.0082
<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	0.267	0.108	0.0065
<i>цис</i> -Декалин	0.671	0.262	0.0094
<i>транс</i> -Декалин	0.235	0.056	0.0078

^а Средняя величина реакционной способности составляет 0.0083 ± 0.0006 отн. ед.

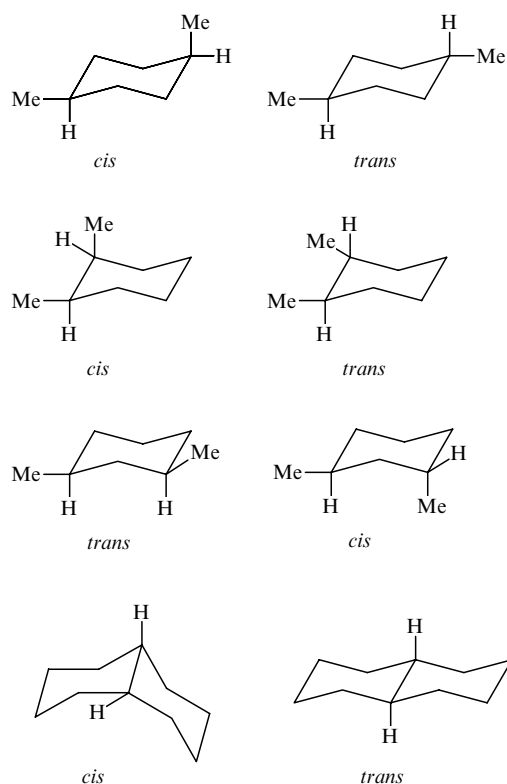
Таблица 10. Относительная реакционная способность аксиальных и экваториальных С—Н-связей в производных циклогексана.

Соединение	Общая реакционная способность третичной СН-связи, отн. ед.	Уравнение для расчета реакционной способности отдельной СН-связи ^а	Реакционная способность ^б СН-связи, отн. ед.	
			а	е
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	0.227	$a + e = 0.454$	0.064	0.390
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	0.064	$2a = 0.128$		
<i>цис</i> -1,3-Диметилциклогексан	0.150	$2a = 0.300$		
<i>транс</i> -1,3-Диметилциклогексан	0.239	$a + e = 0.478$	0.150	0.328
<i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан	0.245	$a + e = 0.490$	0.108	0.382
<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	0.108	$2a = 0.216$		
<i>цис</i> -Декалин	0.262	$a + e = 0.524$	0.056	0.468
<i>транс</i> -Декалин	0.056	$2a = 0.112$		

^а Обозначения: а — реакционная способность аксиальной С—Н-связи; е — реакционная способность экваториальной С—Н-связи.

^б Средняя величина реакционной способности аксиальной связи составляет 0.095 ± 0.022 , экваториальной — 0.392 ± 0.029 отн. ед.

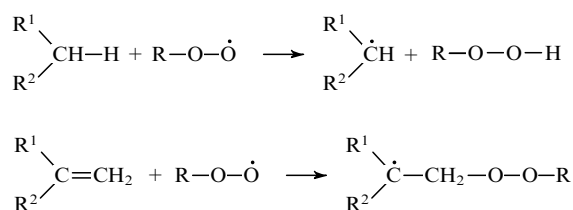
цис-1,2- и *цис*-1,4-дизамещенных циклогексанах одна из третичных С—Н-связей находится в экваториальном, а другая в аксиальном положении. В соответствующих *транс*-изомерах обе третичные С—Н-связи являются аксиальными. В *цис*-1,3-диметилциклогексане обе третичные С—Н-связи находятся в аксиальном, а в *транс*-1,3-диметилциклогексане — одна в аксиальном, а вторая в экваториальном положении.



Вторичные С—Н-связи дизамещенных производных циклогексана по своей реакционной способности (табл. 9) близки к вторичным алифатическим С—Н-связям нециклических углеводородов (см. табл. 7). Экваториальная третичная С—Н-связь приблизительно в 4 раза активнее той же связи в аксиальном положении (табл. 10). Причина такого различия пока не вполне ясна.²⁹ С одной стороны, атака перокси-радикалами аксиальной С—Н-связи более затруднена, чем экваториальной, а с другой стороны, внутреннее напряжение в соединениях с аксиальными связями С—Alk больше, чем в соединениях с аналогичными экваториальными связями. По-видимому, внутреннее напряжение, возникающее при образовании третичного радикала (во время атаки перокси-радикалом геминальной С—Н-связи), в случае соединений с аксиальной алкильной группой уменьшается в большей степени, чем в случае экваториальных изомеров.

VI. Реакционная способность циклоолефинов

Известно, что при окислении олефинов пероксидные радикалы атакуют не только С—Н-связи, но и двойную связь С=C.



Тем не менее мы предприняли исследование совместного окисления некоторых циклических олефинов с кумолом и определили их относительную реакционную способность.²³ Найдено, что реакционная способность аллильной связи С—Н уменьшается в ряду циклопентен—циклооктен (табл. 11). Особенно высока реакционная способность этой связи в случае пяти- и шестичленных колец. Оказалось, что активность α -С—Н-связей циклопентена и циклогексена сравнима с активностью соответствующих связей индана и тетралина. Реакционная способность двойной связи С=C также зависит от размера кольца и увеличивается при переходе от циклопентена к циклооктену. Данные, представленные в табл. 11, позволяют объяснить результаты, полученные ранее при окислении индивидуальных циклоолефинов.³⁰

Бициклический углеводород — норборнен обладает необычайно высокой реакционной способностью³¹ и подвергается атаке исключительно по двойной С=C-связи.^{32,33} Следует отметить, что при совместном окислении циклоолефинов и норборнена с кумолом единственными продуктами взаимодействия пероксидных радикалов со связью С=C являются соответствующие эпоксисоединения.

Таблица 11. Реакционная способность некоторых циклоолефинов и отдельных связей в их составе относительно кумола.

Олефин	Общая реакционная способность, отн. ед.	Реакционная способность, отн. ед.	
		связи С=C	аллильной связи С—Н
Циклопентен	8.2	0.24	1.98
Циклогексен	6.6	0.56	1.62
Циклопентен	4.9	1.02	0.97
Циклооктен	1.6	1.16	0.10
Норборнен	6.5	6.5	0.00

Таблица 12. Относительные скорости окисления некоторых производных стирола.

Заместители в молекуле стирола		Реакционная способность связи С=C, отн. ед.
в α -положении	в пара-положении	
H	H	6.98 ± 0.40
Me	H	12.78 ± 0.54
Bu ^t	H	0.75 ± 0.05
Ph	H	15.6 ± 0.9
Me	Bu ^t	14.0 ± 0.2

VII. Реакционная способность производных стирола

Исследование совместного окисления некоторых производных стирола с кумолом позволило оценить относительную реакционную способность их двойных связей (табл. 12). Связь С=C стирола значительно активнее двойных связей моноциклических олефинов, она сравнима по реакционной способности с С=C-связью норборнена. Метильная группа в α -положении повышает реакционную способность двойной связи, и эффект, вызываемый ею, лишь немного слабее, чем эффект α -фенильной группы. Введение второй фенильной группы в α -положение незначительно увеличивает реакционную способность двойной связи в сравнении с α -метилстиролом, так как второе кольцо не в состоянии расположиться в одной плоскости с первым. *трет*-Бутильная группа в α -положении также уменьшает реакционную способность стирола, так как и в этом случае не удается достигнуть планарного строения промежуточного радикала. Дальнейшие исследования показали, что реакционная способность двойной связи в производных стирола обычно увеличивается при введении электронодонорного заместителя в α - или пара-положение.^{34,35}

При совместном окислении стирола и его производных с кумолом образуются не только соответствующие эпоксиды, но и олигомерные пероксиды и продукты окислительной деструкции.^{34–36} Доля тех или иных продуктов зависит от природы заместителя и от условий реакции.

VIII. Заключение

Итак, окисление бинарных смесей углеводород—кумол позволяет установить как общую относительную скорость взаимодействия углеводородов с пероксидными радикалами, так и реакционную способность отдельных С—Н-связей без дополнительного введения каких-либо гидропероксидов. Для этого после предварительного восстановления оксидатов алюмогидридом лития проводят полный количественный анализ продуктов окисления. Таким способом удается получить воспроизводимые, взаимно согласующиеся и в большинстве случаев соответствующие теоретическим предсказаниям данные об относительной реакционной способности углеводородов.

В работах Балацану^{37–40} и Кучера^{41,42} контроль за протеканием жидкофазных реакций совместного окисления осуществляли по поглощению кислорода. Относительные и абсолютные константы скорости взаимодействия перокси-радикалов с углеводородами определяли с использованием уравнения сополимеризации, не принимая во внимание образование различных изомерных перокси-радикалов. Поэтому во всех цитированных работах делалось допущение, что скорости реакций изомерных перокси-радикалов с различными углеводородами одинаковы. Следует отметить, что в большинстве случаев данные, полученные в работах^{37–42} об

относительных скоростях взаимодействия углеводородов с пероксидными радикалами, хорошо совпадают с нашими результатами.⁷ Тем не менее определить относительную реакционную способность отдельных С—Н-связей методами, описанными в этих работах, невозможно.

Работа выполнена при содействии Фонда Немецкой Химической Промышленности и Немецкого Исследовательского Общества.

Литература

1. N.Coleburn, E.S.Stern. *J. Chem. Soc.*, 3599 (1965)
2. E.M.Hodnett, P.S.Juneja. *J. Org. Chem.*, **32**, 4114 (1967)
3. E.M.Hodnett, P.S.Juneja. *J. Org. Chem.*, **33**, 1231 (1968)
4. N.J.Bunce, M.Hadley. *J. Org. Chem.*, **39**, 2271 (1974)
5. H.Berthold, Ch.Braeunig, S.Grosse, M.Hampel, F.D.Kopinke, W.Pritzkow, G.Stachowski. *J. Prakt. Chem.*, **318**, 1019 (1976)
6. А.С.Днепровский. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **30**, 315 (1985)
7. V.A.Belyakov, G.Lauterbach, W.Pritzkow, V.Voerckel. *J. Prakt. Chem.*, **334**, 373 (1992)
8. J.A.Howard, K.U.Ingold. *Can. J. Chem.*, **46**, 2655; 2661 (1968)
9. J.A.Howard. *Isr. J. Chem.*, **24**, 33 (1984)
10. W.Pritzkow, G.Thomas, L.Willecke. *J. Prakt. Chem.*, **327**, 847 (1985)
11. W.Pritzkow, G.Thomas, L.Willecke. *J. Prakt. Chem.*, **327**, 945 (1985)
12. A.Heinze, G.Lauterbach, W.Pritzkow, W.Schmidt-Renner, V.Voerckel, N.Zewegsuren. *J. Prakt. Chem.*, **329**, 439 (1987)
13. М.И.Фарберов, А.В.Бондаренко, В.М.Обухов, Г.И.Каракулев. *Докл. АН СССР*, **179**, 1359 (1968)
14. М.И.Фарберов, А.В.Бондаренко, Г.Н.Шустовская. *Докл. АН СССР*, **187**, 831 (1969)
15. А.В.Бондаренко, М.И.Фарберов, Г.Н.Шустовская. *Журн. орг. химии*, **5**, 651 (1969)
16. G.Lauterbach, F.Karabet, M.Makhoul, W.Pritzkow. *J. Prakt. Chem.*, **336**, 712 (1994)
17. R.K.Jensen, S.Korcek, L.R.Mahoney, M.Zinbo. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7574 (1979)
18. L.Chaly, R.Peitzsch, W.Pritzkow, V.Voerckel, N.Zewegsuren. *J. Prakt. Chem.*, **336**, 545 (1987)
19. H.C.Brown. *J. Chem. Educ.*, **36**, 424 (1959)
20. Х.Рюхардт. *Успехи химии*, **47**, 2014 (1978)
21. R.Harnisch, G.Lauterbach, W.Pritzkow. *J. Prakt. Chem.*, **337**, 60 (1995)
22. B.Batke, G.Lauterbach, W.Pritzkow, V.Voerckel. *J. Prakt. Chem.*, **331**, 424 (1989)
23. G.Lauterbach, W.Pritzkow. *J. Prakt. Chem.*, **337**, 237 (1995)
24. G.Lauterbach, W.Pritzkow. *J. Prakt. Chem.*, **337**, 416 (1995)
25. Th.Brose, W.Pritzkow, G.Thomas. *J. Prakt. Chem.*, **334**, 403 (1992)
26. R.Criegee. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **77**, 22 (1944)
27. R.Criegee, P.Ludwig. *Erdoel Kohle, Erdgas Petrochem.*, **15**, 523 (1962)
28. C.E.Doering, H.G.Hauthal, Y.Noglik, W.Pritzkow. *J. Prakt. Chem.*, **24**(4), 183 (1964)
29. G.Lauterbach, W.Pritzkow. *J. Prakt. Chem.*, **336**, 83 (1994)
30. K.Blau, U.Mueller, W.Pritzkow, W.Schmidt-Renner, Z.Sedshaw. *J. Prakt. Chem.*, **322**, 915 (1980)
31. C.E.Doering, H.Gross, I.Hahn, H.G.Hauthal, W.Pritzkow, U.Szalajko. *J. Prakt. Chem.*, **35**(4), 236 (1967)
32. D.E.Van Sickle, F.R.Mayo, R.M.Arluck. *J. Org. Chem.*, **32**, 3680 (1967)
33. Ch.Duschek, W.Grimm, M.Hampel, R.Jauch, W.Pritzkow, H.Rosner. *J. Prakt. Chem.*, **317**, 1027 (1975)
34. W.Suprun, K.Blau, K.Reinker. *J. Prakt. Chem.*, **337**, 496 (1995)
35. W.Suprun. *J. Prakt. Chem.*, **338**, 231 (1996)
36. W.Suprun, F.Vogt. *J. Prakt. Chem.*, **337**, 601 (1995)
37. J.Alagy, G.Clement, J.-C.Balaceanu. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1325 (1959)
38. J.Alagy, G.Clement, J.-C.Balaceanu. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1459 (1960)
39. J.Alagy, G.Clement, J.-C.Balaceanu. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1303 (1961)
40. J.Alagy, G.Clement, J.-C.Balaceanu. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1792 (1961)
41. Р.В.Кучер, И.А.Опейда. *Успехи химии*, **54**, 765 (1985)
42. Р.В.Кучер, И.А.Опейда. *Соокисление органических соединений*. Наукова думка, Киев, 1989

REACTIVITY OF HYDROCARBONS AND THEIR INDIVIDUAL BONDS IN RESPECT TO OXIDATION PROCESSES INCLUDING PEROXY RADICALS

W.W.Pritzkow, V.Ya.Suprun

*Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Martin-Luther University
Geusaer Str., D-06217 Merseburg, Germany, Fax 49(3461)46-2073*

By competitive oxidation of binary mixtures of hydrocarbons relative reaction rates of hydrocarbons and their individual C—H bonds with peroxy radicals can be determined. Results are given and discussed for C—H reactivities in different hydrocarbons. In the cases of cyclic olefins and of some styrene derivatives relative reactivities of C=C double bonds with peroxy radicals are also given.

Bibliography — 42 references.

Received 14th December 1995