

НЕКОТОРЫЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АВТООКСИЛЕНИЯ 1-МЕТИЛ-3-ФЕНИЛИНДАНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Т. А. Федорова

Военный авиационный инженерный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 15.04.2008 г.

Аннотация. При автоокислении 1-метил-3-фенилиндана в жидкой фазе в 1,2—2,3 раза быстрее образуются 3-гидропероксиды, причем последние больше представлены молекулами с транс-метилом и фенилом. Из цис-1-метил-3-фенилиндана возникает около 60 % 1-гидропероксидов с сохранением метила и фенила в цис-положении, из транс-изомера получается 53—55 % 1-гидропероксидов с сохранением метила и фенила в транс-положении. Дано объяснение наблюдающихся закономерностей и поведения пероксирадикалов метил- и фенилинданильного видов.

Ключевые слова: автоокисление, жидкая фаза, относительная реакционная способность, отношение констант скоростей, стереохимия, экранирование.

Abstract. At auto oxidation of 1-methyl-3-phenylindan in liquid phase in 1,2—2,3 times quicker are formed 3-hydro peroxide moreover the last is more presented molecule with trans-position methyl and phenyl groups. From cis-1-methyl-3-phenylindan appears beside 60 % 1-hydroperoxide with conservation of the methyl and phenyl in cis- position, from trans-isomer is got 53—55 % 1-hydroperoxide with conservation methyl and phenyl groups in trans-position. It is given explanation existing regularities and behaviours peroxide radical of the methyl and phenylindanil type.

Keywords: autooxidation, liquid phase, relative reactionary ability, ration of rate constants, stereochemistry, shield.

ВВЕДЕНИЕ

Известная структура и доступность 1-метил-3-фенилиндана [1, 2] дают уникальную возможность исследовать тонкие особенности стереохимии его окисления в жидкой фазе. Для этого необходимо получить в хроматографически чистом виде индивидуальные цис- и трансизомеры и изучить автоокисление каждого из них в условиях, исключающих образование значительных количеств побочных продуктов, определить парциальные скорости атаки пероксирадикалами α -СН-связей в положениях 1 и 3 и выделить чистые гидропероксиды.

Последние могут быть изучены с помощью протонного магнитного резонанса высокого разрешения с целью сопоставления их структуры с таковой изомеров, из которых они были получены.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Смесь изомеров 1-метил-3-фенилиндана получалась с выходом 82 % димеризацией стирола в присутствии фосфорной кислоты, упаренной при атмосферном давлении до 200—220° С. Выделение индивидуальных изомеров осуществлялось ректи-

фикацией в вакууме на колонке эффективностью 60 т. т. при флегмовом числе 30.

Фракция с т. кип. 215—215,5° С/2 мм рт. ст. представляла собой транс-1-метил-3-фенилиндан, который после трехкратной низкотемпературной перекристаллизации из этанола имел т. пл. 25,5° С и был хроматографически чистым. Более высококипящий цис-изомер выделялся из фракции 215,5—217° С/2 мм путем дополнительной ректификации и трехкратной низкотемпературной перекристаллизации из этанола. Углеводород с т. пл. 10° С был хроматографически чистым. Структура изомера подтверждалась и спектрами ПМР [1].

Селективное автоокисление индивидуальных изомеров проводилось чистым кислородом в замкнутой термостатированной системе с магнитной мешалкой при 70° С в присутствии 5 мг/моль резината марганца и 2 % масс. безводного карбоната натрия. Выход гидропероксидов при поглощении углеводородом до 40 мол. % кислорода был практически количественным (99—100 % иодометрически).

Выделение 1- и 3-моногидропероксидов из оксидатов соответствующих индивидуальных стереоизомеров осуществлялось с помощью адсорбционной хроматографии. Оксид алюминия для хроматографии II степени активности во избежание

частичного разложения гидропероксидов обрабатывался десятью процентами воды по массе, встряхивался 2 часа и выдерживался еще двое суток для равномерного распределения воды по оксиду алюминия. Приготовленным таким образом адсорбентом заполнялась на 85 % трубка длиной 100 см и внутренним диаметром 2,2 см. Верхний слой адсорбента в колонке смачивался 10 мл н. гексана и только после этого вносилось 0,5—0,8 г 40 %-ного оксидата.

В качестве жидкой фазы использовалась смесь н. гексана, хлороформа и диоксана в объемных соотношениях 30:20:1. Для контроля за ходом разделения с помощью делителя потока отбирались пробы, в которых иодометрически определялось содержание гидропероксидов. Растворители отгонялись в вакууме при 30° С и затем для полного их удаления из гидропероксидов образцы 4 часа выдерживались в более глубоком вакууме (1—2 мм рт. ст.).

Гидропероксиды представляли собой вязкие вещества светло-желтого цвета с содержанием основного вещества 99,5—99,7 % (иодометрически). Стереизомерный состав полученных гидропероксидов исследовался с помощью ПМР высокого разрешения, спектры снимались в растворе дейтерохлороформа CDCl_3 на приборе ДА — 60 JL (60 МГц) фирмы «Varian». В качестве внутреннего стандарта использовался гексаметилдисилоксан. Химсдвиги определялись по δ -шкале по отношению к тетраметилсилану ($\delta = 0,05$ мд). Снимались также спектры ПМР чистых цис- и транс-1-метил-3-фенилиндианов. При сравнении спектров углеводорода и образовавшегося из него гидропероксида делался вывод о принадлежности углеродного скелета гидропероксида к таковому цис- или транс-1-метил-3-фенилиндану. Например, при переходе от изомера гидропероксида с $\delta\text{CH}_3 = 1,63$ м.д. к цис-1-метил-3-фенилиндану с $\delta\text{CH}_3 = 1,31$ и от изомера с $\delta\text{CH}_3 = 1,51$ м.д. к транс-1-метил-3-фенилиндану с $\delta\text{CH}_3 = 1,19$ м.д. $\Delta\delta\text{CH}_3 = 0,32$ м.д. $(1,63 - 1,31) = 0,32 = (1,51 - 1,19)$. Отсюда, естественно, делался вывод, что первый изомер гидропероксида имеет такой же углеродный скелет, как цис-1-метил-3-фенилиндиан, а второй — как транс-1-метил-3-фенилиндиан. Приближенные концентрации гидропероксидов рассчитывались по высотам сигналов, а где возможно — по площадям соответствующих пиков.

Определение точного соотношения выходов 1- и 3-гидропероксидов проводилось как с помощью адсорбционной хроматографии на частично

дезактивированном водой оксиде алюминия, так и с помощью газожидкостной хроматографии.

Для этого пробу оксидата массой 0,3—0,5 г вносили в колонку, заполненную оксидом алюминия, подготовленной как описано выше. Длина слоя составляла 15 см. Углеводород вымывался н. гексаном до отрицательной пробы на часовом стекле. Гидропероксиды элюировались этанолом и восстанавливались водородом в присутствии катализатора Pd/CaCO_3 до инданолов. Последние дегидратировались до соответствующих инденов непосредственно в испарителе хроматографа при 250° С. Анализ инденов осуществлялся при 170° С на колонке длиной 50 см с внутренним диаметром 2 мм, заполненной поролитом (размер зерен 0,2—0,3 мм) с нанесенным на него в концентрации 10 % апьезоном N.

Для определения парциальных скоростей атаки α -СН-связей в положении 1- и 3-метилфенилиндианов отдельно пероксирадикалами фенилиндианильного (А) и метилиндианильного (Б) типов автоокислению подверглись смеси, состоящие из 98 % 1,1-диметил-3-фенилиндиана (донора радикалов типа А) или 1,1,3-триметилиндиана (донора радикалов Б) и 2 % 1-метил-3-фенилиндиана. По такому же принципу определялись относительные реакционноспособности 1,1-диметил 3-фенилиндиана и цис-транс-изомеров 1-метил-3-фенил индана, но в этом случае донором радикалов типа А являлся 1-метил-1-этил-3-фенилиндиан [3, 4].

ОБСУЖДЕНИЕ

При беглом рассмотрении спектров протонного магнитного резонанса, приведенных на рисунке, может показаться, что стереоизомерный состав 3-гидропероксидов почти одинаков, независимо от того, получены они из цис- или транс-1-метил-3-фенилиндиана. Именно такой вывод был сделан в работе [5], что интерпретировано следующим образом. Фенильная группа в отличие от метильной, даже при неплоском строении трехвалентного углерода сильно затрудняет подход O_2 с обеих сторон цикла. Это способствует не только замедлению, но и выравниванию скоростей реакций присоединения молекулярного кислорода. Увеличивается также возможность принятия углеводородными радикалами структуры, близкой к равновесной, до присоединения кислорода.

В указанной интерпретации есть много полезных догадок, однако некоторые экспериментальные факты были констатированы поспешно и неверно. Более тщательный анализ спектров показал, что

хотя стереоизомерные составы 3-гидропероксидов, образующихся из цис- и транс-1-метил-3-фенилинданов и близки, но в обоих случаях преобладает гидропероксид с расположением метильной и фенильной групп в транс-положении друг к другу и гидропероксидом в цис-положении к метилу. Очевидно, такой стереоизомер несколько более устойчив вследствие меньшего отталкивания метила с гидропероксидом, чем с большим по размеру и объему фенилом.

Для тризамещенных в α -положениях инданов вообще характерно преобладание транс-изомеров [3], что объясняется большим отталкиванием между находящимися в цис-положении фенилом и метилом, чем последнего с алкилами [3].

Не менее интересные закономерности наблюдаются при образовании 1-гидропероксидов. В случае автоокисления индивидуальных цис- и транс-1-метил-3-фенилинданов их образуется меньше, чем 3-гидропероксидов соответственно в 1,2 и 2,2 раза. Это объясняется участием фенильной группы в делокализации свободной валентности и большим экранирующим действием фенила, чем метила при отрыве α -водородов пероксирадикалами в цис-положении к указанным заместителям.

Подробнее эти вопросы целесообразно рассмотреть ниже, когда будет анализироваться реакционная способность по отношению к фенилинданильным (А) и метилинданильным (Б) пероксирадикалам в отдельности. Пока же ограничимся высказыванием вполне обоснованного предположения о том, что свободные углеводородные радикалы в 3-положении должны иметь более плоскую структуру, чем в 1-положении. В результате вероятности подхода молекулы кислорода с обеих сторон цикла несколько выравниваются, а большая устойчивость гидропероксида с транс-метилом и фенилом подводит окончательный итог конкурирующих реакций.

Свободные углеводородные радикалы в 1-положении очевидно имеют пирамидальное строение и частично сохраняют скелетную структуру исходного углеводорода, из которого образовались.

Если бы это было не так или с молекулярным кислородом реагировали радикалы, пришедшие в полное термодинамическое равновесие, то из цис- и транс-изомеров получились бы гидропероксиды совершенно одинакового стереоизомерного состава. Сказанное, естественно, относится и к тому случаю, когда стереоизомерный состав целиком определялся бы вторичными обратимыми реакциями. Например, $ROOH + R' \leftrightarrow ROOH' + R$ и др.

Поскольку концентрация кислорода в реакционной массе может быть на 2—3 порядка меньше концентрации гидропероксидов, нельзя полностью исключать частичного влияния этой реакции на стереоизомерный состав гидропероксидов. Но в основном он определяется реакционной способностью α -СН-связей и устойчивостью молекул образующихся гидропероксидов. Например, при автоокислении цис-1-метил-3-фенилиндана кинетический фактор способствует атаке α -СН-связей со стороны цикла, где нет углеводородных заместителей. Но атака в 3-положении, как указано и объяснено выше, заканчивается образованием несколько больших количеств гидропероксидов со скелетом транс-1-метил-3-фенилиндана. Образовавшийся же 1-гидропероксид более устойчив в том случае, если в цис-положении к фенилу находится метил, а не большая по размеру и объему НОО-группа. Оба эти фактора обеспечивают сохранение указанными молекулами гидропероксидов на 60 % скелетной структуры цис-1-метил-3-фенилиндана.

Примечательно, что равновесная концентрация самого цис-1-метил-3-фенилиндана близка к 60 % (59,3 % при 60° С, 57,7 % при 80° С, 62,3 % при 30° С) [3].

При автоокислении транс-1-метил-3-фенилиндана фенил затрудняет атаку 1-СН-связи. Образовавшийся углеводородный радикал до присоединения кислорода может успеть частично изомеризоваться в более устойчивую цис-форму или этот процесс будет происходить в активированном комплексе в момент образования связи С-ОО, чему должно способствовать отталкивающее действие фенила. Все это не количественно, но качественно объясняет тот факт, что лишь 53—55 % молекул гидропероксидов сохраняют исходный углеродный скелет транс-1-метил-3-фенилиндана.

Различие энтальпий пространственных изомеров 1,3-дизамещенных и 1,1,3-тризамещенных инданов находится в пределах ($2 \pm 0,2$) кДж/моль, а энтропий в интервале ($4,2 \pm 1$) Дж/(моль·градус) [6, 7]. Даже небольшим изменениям ΔH и ΔS соответствуют сотые доли в изомерном составе замещенных инданов.

Вследствие близости 1- и 3-заместителей в индановом цикле друг к другу пространственные факторы приобретают первостепенное влияние на реакционную способность и стереоизомерный состав продукта автоокисления.

По отношению к образующейся естественным путем смеси радикалов А и Б, ведущим окисли-

тельную цепь, парциальные скорости атаки 1- и 3-положений в цис- 1-метил- 3-фенилиндане равны соответственно 0,45 и 0,55, а в транс-изомере 0,31 и 0,69. С радикалами А цис-изомер дает парциальные скорости 0,48 и 0,52, а транс-изомер — 0,32 и 0,68. С радикалами Б и цис-изомером — 0,43 и 0,57, а с транс-изомером — 0,29 и 0,71 соответственно.

Путем несложных рассуждений можно прийти к выводу, что отношение парциальных скоростей атаки 3- и 1-положений в транс-изомере к таковым в цис-изомере должно быть равно отношению констант экранирования цис- α -СН-связей фенильной и метильной группами. Например, для радикалов А имеем: $(0,68/0,32) : (0,52/0,48) = 1,96$, т.е. фенил почти в 2 раза замедляет по сравнению с метилом скорость отрыва водорода пероксирадикалами в цис-положении к ним. Используя константу экранирования метилом, найденную в работе [6] равной 2,3, вычислим, что константа экранирования фенилом равна 4,51 ($1,96 \cdot 2,3$). Обе константы могут быть найдены и непосредственно, если известны относительные реакционные способности 1- и 3-положений в цис- и транс-изомерах. Для этого воспользуемся данными о совместном окислении 1-метил-3-фенилиндана и 1,1-диметил-3-фенилиндана в 50-кратном избытке углеводородо-доноров радикалов А и Б. Для простоты рассуждений и вычислений реакционную способность 1,1-диметил-3-фенилиндана примем за 1. Тогда с радикалами А реакционные способности α -водородов в 1- и 3-положениях цис-изомера будут равны 1,63 и 1,80, а в этих же положениях транс-изомера 0,373 и 0,776. С радикалами Б для цис-изомера 1,114 и 1,449, а для транс-изомера 0,267 и 0,663 соответственно. Поделив 1,800 на 0,776 и 1,445 на 0,663, найдем, что константа экранирования, характеризующая уменьшение скорости атаки цис- α -СН-связи метилом для радикалов А, равна 2,32, а для радикалов Б — 2,19. Аналогично вычислим константы экранирования фенилом. С радикалами А она равна 4,37 ($1,630 : 0,373$), а с радикалами Б — 4,17 ($1,114 : 0,267$).

В заключение рассмотрим влияние строения и электрофильности радикалов А и Б на реакционную способность различных α -СН-связей. Нетрудно заключить, что радикал А обладает большими пространственными требованиями и вследствие наличия электроотрицательной фенильной группы более электрофилен, чем радикал Б. Поэтому в 3-положение, где электронная плотность также понижена фенилом, быстрее должна происходить атака ради-

калами Б, что и наблюдается на практике. Этот полярный эффект маскирует действительное влияние фенила на делокализацию свободной валентности. По отношению к радикалам Б 3-СН-связь активнее 1-СН-связи в 1,3 раза ($1,449 : 1,114$), а по отношению к радикалам А в 1,1 раза ($1,800 : 1,630$). Именно пространственные эффекты, большой размер радикала А, сильное отталкивание между фенилами и, наконец, полярный эффект — наличие у радикала А электроотрицательности и пониженной электронной плотности вблизи с электроотрицательным фенилом (в положении 3) приводит к этому. Абсолютное же влияние фенила на рассредоточение свободной валентности и увеличение возможности образования более плоского радикала (пирамиды с тупыми углами), видимо, довольно существенно.

Чтобы еще наглядней продемонстрировать влияние полярного фактора на реакционную способность углеводородов, было определено отношение констант скоростей реакций радикалов А и Б с 1,1,3-триметилинданом и 1,1-диметил-3-фенилинданом. Оказалось, что имеющий более высокую плотность электронов на α -СН-связи триметилиндан взаимодействует с электрофильными радикалами А в 1,19 раза быстрее, чем 1,1-диметил-3-фенилиндан. С радикалами Б оба углеводорода реагируют практически с одинаковыми скоростями. При этом замена водорода в транс-изомере 1-метил-3-фенилиндана на метил приводит к возрастанию реакционной способности оставшейся 3- α -СН-связи в 1,5 раза, как в случае превращения транс-1,3-диметилиндана в 1,1,3-триметилиндан [6]. И это несмотря на то, что конформация транс-изомеров подвижна [1, 3, 5] и в них метил в среднем находится дальше от экранируемого цис- α -водорода.

В 1,1,3-тризамещенных инданах единственный α -водород аксиален и, возможно, это имеет не меньшее значение, чем изменение экранирования метилом в зависимости от подвижности или неподвижности конформации. Уместно вспомнить, что при переходе от углеводородов с открытой цепью к индановым наблюдается резкое возрастание реакционной способности.

Так, 1,1-дифенилэтан в 3,3—3,8 раза медленней взаимодействует с пероксирадикалами, чем 1,1-диметил-3-фенилиндан с (а) водородом, где молекула лучше подготовлена к радикальной реакции. Для принятия же 1,1-дифенилэтаном выгодного для взаимодействия состояния требуется время и дополнительная затрата энергии для вращения вокруг ковалентных связей [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цыбин Ю. С., Кессених А. В., Волков Р. Н.* ЖОрХ, 1969. Т. 5. С. 806.
2. *Волков Р. Н., Цыбин Ю. С.* Мономеры. Химия и технология СК. Труды лабор. хим. высококомал. соедин. 1964. Воронеж, вып. 3. С. 50 и 105.
3. *Волков Р. Н., Цыбин Ю. С., Янчук В. А.* ЖОрХ, 1971. Т. 7. С. 1040.
4. *Волков Р. Н., Янчук В. А.* Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 341.
5. *Янчук В. А.* Кандидатская диссертация. Москва, 1975. ГПИ им. Крупской. С. 98—101.
6. *Федорова Т. А., Селеменев В. Ф., Славинская Г. В.* Конденсированные среды и межфазовые границы. 2005. Т. 7, №1. С. 64.
7. *Волков Р. Н., Янчук В. А.* Нефтехимия. 1971. Т. 11, №5. С. 665.
8. *Волков Р. Н., Цыбин Ю. С., Янчук В. А.* Тезисы докладов четвертой Всесоюзной конференции по реакционной способности и превращениям перекисей. Ереван. 1968. С. 13—16.

Федорова Татьяна Александровна — к.х.н., доц. каф. физики и химии Военного авиационного инженерного университета

Fedorova Tatyana Aleksandrovna — Dr.Ph., associate-Professor, department of physics and chemistry, Military Aviation Engineering University