

Д.А.Писаненко, Ю.И.Смирнов-Замков, Ю.Е.Климко

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 3-АРИЛЦИКЛОПЕНТЕНОВ

Изучена кинетика жидкофазного окисления 3-фенил- и 3-(4-метокси-, этокси-, пропокси- и *n*-бутоксифенил)циклопентенов кислородом в замкнутой системе при 60—95 °С. Определены кинетические параметры реакции и рассчитаны энергии активации, установлены структуры первичных продуктов окисления.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что арилциклопентены в последнее время находят все большее применение в медицине [1, 2]. Однако при использовании этих соединений в медицинской практике следует учитывать их повышенную окисляемость кислородом воздуха, установленную ранее [3] на примере аутоокисления 3-(4-алкоксифенил)циклопентенов. При комнатной температуре и свободном доступе воздуха 3-(4-алкоксифенил)циклопентены превращаются в гидропероксиды, а 3-фенилциклопентен образует ди(3-фенил-2-циклопентенил)пероксид [4]. Особенностью аутоокисления этих циклоалкенов является простой метод препаративного выделения первичных продуктов окисления — кристаллических гидропероксидов, заключающийся в отделении их от оксидатов фильтрованием в вакууме и очистке перекристаллизацией из смеси бензол—петролейный эфир при умеренном нагревании [3], в то время как многочисленные примеры показывают, что при окислении других углеводородов выделить нестойкие гидропероксиды часто затруднительно [5].

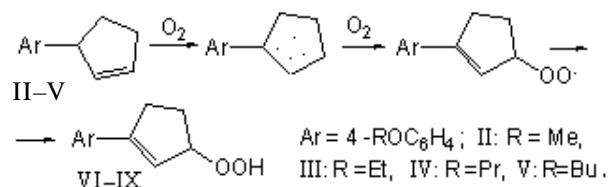
Цель настоящей работы — изучение кинетики окисления 3-арилциклопентенов кислородом и определение кинетических параметров этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Необходимый для окисления 3-фенилциклопентен (I) синтезировали реакцией фенилмагнибромидом с 3-хлорциклопентеном, полученным насыщением 1,3-циклопентадиена сухим HCl [6]. Циклоалкены (II–V) синтезировали O-алкилированием алкилбромидом в присутствии этилата натрия 4-(2-циклопентенил)фенола, который получали по описанной методике [7] и очищали перекристаллизацией из петролейного эфира. Индивидуальность циклоалкенов

I–V проверяли с помощью ГЖХ-анализа на приборе Цвет-102 (5% апиэзона L на носителе Inerton N-AW-HMDS, газ-носитель — гелий).

ИК-спектры записывали на приборе UR-20, ПМР-спектры снимали в CCl₄ на спектрометре TESLA BS-487 (80 МГц), внутренний стандарт ГМДС, химические сдвиги измеряли в δ-шкале. Кинетические исследования реакции окисления проводили в замкнутой системе [8], поглощение кислорода контролировали по уменьшению его объема в бюретке. Для каждого опыта использовали 2 мл циклоалкена, степень окисления определяли по количеству поглощенного кислорода в миллимолях на моль циклоалкена.

Отмеченная ранее повышенная реакционная способность 3-арилциклопентенов в реакции окисления может быть связана с тем, что в структуре этих олефинов присутствуют одновременно ароматическое ядро и двойная связь в α-положении к третичному C-атому. В условиях окисления расщепление C–H-связи у этого атома приводит к образованию резонансно стабилизированного радикала планарной конфигурации, повышенная устойчивость которого связана с тем, что π-электроны ароматического ядра и двойной связи цикла делокализуются с участием частично вакантной орбитали третичного C-атома. Последующая реакция с кислородом приводит к образованию гидропероксидов (VI–IX), как показано на схеме:



Физико-химические константы гидроперок-

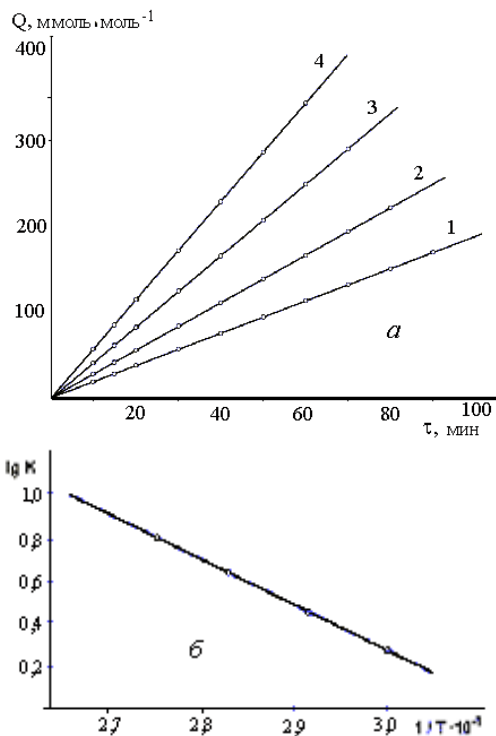
сидов VI–IX приведены в работе [3], а строение, в отличие от ранее приписанного им, установлено с помощью ИК- и ПМР-спектрии. В ИК-спектрах этих гидропероксидов присутствуют характерные полосы поглощения при 870–880 ($\nu\text{O-O}$), 1630–1635 ($\nu\text{C=C}$) и 3340 (νOH) см^{-1} . Синглет протона гидропероксигруппы в спектре ПМР проявляется при 10.55 м.д., сигнал олефинового протона — при 6.12, метинового протона — при 5.48 м.д., а мультиплеты двух типов метиленовых протонов 5-членного цикла — при 2.15 и 2.75 м.д.

Исследования по кинетике жидкофазного окисления 3-арилциклопентенов I–V кислородом проводили в замкнутой системе, изучая влияние температуры и строения этих олефинов на кинетику процесса. С целью устранения индукционного периода и окисления 3-арилциклопентенов только до гидропероксидов реакцию проводили в присутствии инициатора — гидропероксида 1,1-дифенилэтана в пределах температур 60–95 °С. Один из характерных опытов по исследованию влияния температуры на кинетику окисления представлен на рисунке, а. Кинетические кривые в определенных пределах приближаются к прямым, то есть реакция по поглощенному кислороду описывается нулевым порядком. Константы скорости окисления 3-арилциклопентенов I–V, рассчитанные по экспериментальным данным, приведены в таблице. На основе этих данных были построены графики зависимости $\lg K$ от величины $1/T$ (рисунок, б). Энергии активации, рассчитанные по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K=f(1/T)$, представлены в таблице.

Из таблицы видно, что введение алкокси-

Кинетические характеристики окисления 3-(4-RC₆H₄)циклопентенов I–V

Соединение	R	K, ммоль·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ при температуре, °С						E, кДж/моль
		60	70	80	85	90	95	
I	H	6.211	9.019	12.523	—	17.212	—	33.049
II	MeO	1.852	2.921	4.178	—	6.268	—	43.191
III	EtO	—	2.907	4.558	—	6.717	8.258	43.806
IV	PrO	—	—	3.604	4.736	5.399	7.438	49.453
V	BuO	—	—	3.173	4.096	5.385	6.957	56.341



Влияние температуры на скорость поглощения кислорода (Q) при окислении 3-(4-метоксифенил)циклопентена (а) и зависимость $\lg K=f(1/T)$ (б). Температура, °С: 1 — 60, 2 — 70, 3 — 80, 4 — 90.

группы в структуру 3-фенилциклопентена в 3–4 раза снижает скорость окисления, что можно объяснить уменьшением I -эффекта фенильного радикала, под влиянием которого осуществляется диссоциация $\alpha\text{-C-H}$ -связи цикlopентенильного фрагмента. Энергия активации реакции окисления 3-(4-алкоксифенил)циклопентенов II–V зависит от строения алкильного радикала алкоксигруппы, что также можно связать с изменением ее I - и M -эффектов [9]. Кроме того, низкая энергия активации окисления 3-фенилциклопентена, равная 33 кДж/моль, по сравнению с энергией активации реакции окисления фенилциклопентена, составляющей 104 кДж/моль [8], подтверждает взаимное влияние фенильного радикала и двойной связи цикlopентенильного фрагмента на диссоциацию $\alpha\text{-C-H}$ -связи и образование резонансно стабилизированного радикала на первой стадии реакции, что заметно влияет на скорость окисления.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику рідкофазного окислення 3-феніл- та 3-(4-метокси-, етокси-, пропокси- та *n*-бутоксифеніл)циклопентенів киснем при температурах від 60 до 95 °С і визначено кінетичні параметри реакції. Методами ІЧ- та ПМР-спектрометрії встановлено будову первинних продуктів окислення.

SUMMARY. The kinetics of the liquid phase oxidation of 3-phenyl- and 3-(4-methoxy-, ethoxy-, propoxy- and *n*-butoxyphenyl)cyclopentenes by oxygen at 60—95 °С is studied. The kinetic parameters of this reaction were determined. The structures of primary products of oxidation were determined by IR- and NMR-spectroscopy.

Национальный технический университет Украины
“Киевский политехнический институт”

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pat.7713968 US.A61 K31/5377, C07C69/76.* -Publ. 11.05.2010.
2. *Pat.7803797 US. A61 K31/5377, C07C69/76.* -Publ. 28.09.2010.
3. *Сребродольская И.И., Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И. // Журн. орган. химии. -1973.-9, № 3. -С. 637.*
4. *Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И. // Там же. -1985. -21, № 12. -С. 2620—2621.*
5. *Хавкинс Э.Дж. Органические перекиси. -М.:Л.: Химия, 1964.*
6. *Braun J., Kuhn M. // Ber. -1927. -60. -S. 2551—2557.*
7. *Bader A. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -75, № 23. -P. 5967—5969.*
8. *Писаненко Д.А., Овчинникова Г.К. // Изв. вузов. Химия и хим.технол. -1983. -26, вып. 6. -С. 660—663.*
9. *Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. -М.: Мир, 1977.*

Поступила 10.10.2012