

К. И. ИВАНОВ, В. К. САВИНОВА и В. П. ЖАХОВСКАЯ

**О НАПРАВЛЕНИИ ПЕРОКСИДАЦИИ ПРЯМОЙ АЛКАНОВОЙ ЦЕПИ.
ПЕРЕКИСЬ, ОБРАЗУЮЩАЯСЯ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ
НОРМАЛЬНОГО ГЕПТАНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 7 IV 1950)

Если направление атаки молекулярного кислорода на молекулы изоалкановых, циклановых, алкеновых, алкил-замещенных ароматических, а также нафтоароматических углеводородов в начальной стадии их автоокисления можно в настоящее время считать в значительной степени выясненным*, то вопрос о месте включения O_2 в простейшую углеводородную структуру — прямую алкановую цепь — остается пока неразрешенным.

Большинство предположений сходится на том, что окисление начинается с крайнего углерода (с метильной группы) цепи ($(2-5)$ и мн. др.). Сколько-нибудь надежных опытных доказательств в защиту этого взгляда, однако, не было получено. Результаты экспериментальных работ Поппа, Дикстра и Эдгара по парофазному окислению алканов, на которые обычно ссылаются, не могут, повидимому, рассматриваться как подтверждение этой точки зрения, так как они были получены с применением несовершенной методики разделения и анализа продуктов реакции и, в части состава этих продуктов, опровергнуты позднейшими, более точными исследованиями. Так, при окислении *n*-гептана в паровой фазе ⁽⁶⁾ было: 1) выделено до 30% перекисей от веса прореагировавшего углеводорода и 2) доказано образование большого количества кетонов, в частности, в начальной стадии процесса, в то время как перекиси и кетоны указанными авторами ⁽²⁾ вовсе не были обнаружены. Между тем кетоны, как известно, не могут возникать в результате окисления крайних С-атомов углеродной цепи. Учитывая эти соображения, а также установленный новейшими исследованиями факт, что автоокисление углеводородов при умеренных температурах всегда начинается с включения молекулярного кислорода по алифатической или алициклической С — Н-связи, и, наконец, то обстоятельство, что прочность первичной С — Н-связи ⁽¹⁾ больше, чем вторичной, следует считать более вероятным, что пероксидация прямой алкановой цепи должна начаться не на крайнем, а на одном из средних ее звеньев и сопровождается образованием вторичной гидроперекиси.

Для проверки этого предположения нами было исследовано окисление *n*-гептана в жидкой фазе при низкой температуре с целью выделения первоначально образующейся перекиси, строение которой

* Закономерности и свodka экспериментальных данных приведены в ⁽¹⁾.

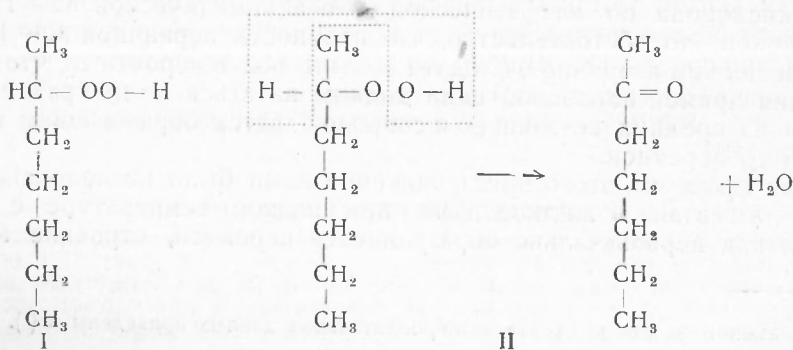
должно дать указание о направлении начальной стадии окислительного процесса.

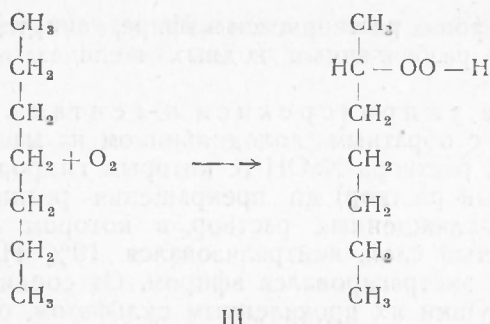
Первые же опыты показали необычайную устойчивость в этих условиях *n*-гептана, который в паровой фазе окисляется легче и при более низкой температуре, чем ароматические и циклановые углеводороды с тем же числом С-атомов (7). Применение окислительных катализаторов (органические соли Mn, CrO₃ и др.) не дало эффекта. Облучение ультрафиолетовым светом, успешно использованное нами при получении перекисей трудно окисляющихся изоалканов и цикланов (1), весьма мало ускорило процесс. При этом концентрация перекисей в реакционной смеси сперва медленно возрастала и, достигнув через 150 час. 0,5—0,6%, оставалась почти постоянной при дальнейшем окислении (в течение 400 и более часов). Эта особенность кинетики окисления гептана, зависящая, повидимому, от тормозящего процесс действия продуктов частичного распада перекиси (результат длительности опыта окисления), а также трудности извлечения перекиси из продуктов реакции при столь малой ее концентрации и присутствии примесей (разгонкой разделить эту смесь не удастся), крайне осложнили выделение ее в чистом виде в количестве, достаточном для исследования. Тем не менее, используя установленную нами способность перекиси гептана селективно поглощаться водным раствором щелочи, удалось извлечь ее из окисленного углеводорода, накопить некоторое количество и, после заключительной вакуумной разгонки, получить в общей сложности около 4,5 г чистой перекиси *n*-гептана.

Последняя представляет собой прозрачную, довольно подвижную, бесцветную жидкость с приятным запахом, лишь отчасти напоминающим запах гептана, отвечающую, согласно данным определения элементарного состава и молекулярного веса, формуле C₇H₁₆O₂. Содержание активного кислорода, соответствующее наличию одной перекисной группы, и энергичная реакция с тетраацетатом свинца характеризуют ее как одноатомную гидроперекись.

Для определения положения —OO—H-группы гидроперекись была разложена кипячением со щелочью, в результате чего установлен переход ее в основном (на 70%) в гептанон-2 и в незначительной части (около 30%) в гептанол-2. Тот же кетон в несколько меньшем количестве, образуется при действии на гидроперекись Pb(O·CO·CH₃)₄ или FeSO₄.

Отсюда следует, что перекись, образующаяся в начальной стадии окисления *n*-гептана молекулярным кислородом, является гидроперекисью (I) с —OO—H-группой, находящейся у II С-атома молекулы гептана (гептан-гидропероксид-2), что распад ее под действием щелочи протекает преимущественно по схеме II, характерной для вторичных гидроперекисей, и что направление первоначальной реакции окисления *n*-гептана в исследованных условиях может быть выражено схемой III.





Получение перекиси *n*-гептана. Исходным материалом служил чистый эталонный *n*-гептан, кипящий при 98,4° (760 мм); температура застывания —90,65°, $d_4^{20} = 0,6838$ и $n_D^{20} = 1,3877$. Навески по 120—150 г этого углеводорода окислялись при 80° в кварцевых колбах емкостью 300—350 мл, снабженных мощными змеевиковыми обратными холодильниками, барботированием кислородом со скоростью 5 мл/мин. при облучении ультрафиолетовым светом в течение 120—150 час. в аппарате, описанном ранее (1). Затем от продукта реакции отгонялась при 4—10 мм и комнатной температуре основная часть непрореагировавшего гептана. Соединенные концентраты (6—8 порций), содержащие 6—7% перекиси, трижды обрабатывались 0,5 объемами 7% водного раствора NaOH. Объединенные щелочные вытяжки тотчас же насыщались серноокислым натром и экстрагировались (4 раза) перегнанным эфиром*. От эфирных экстрактов после сушки их прокаленным сульфатом отгонялся под уменьшенным давлением растворитель. Остаток выдерживался 2 часа в токе азота при 1 мм рт. ст. при комнатной температуре и затем разгонялся в глубоком вакууме из колбочки Клейзена молибденового стекла с широкой отводной трубкой (температура обогревающей водяной бани не поднималась выше 58°, приемники охлаждались до —50°). Основная фракция, перегоняющаяся при 38° при 0,08 мм рт. ст., является перекисью *n*-гептана (выход 0,2—0,3% от исходного углеводорода); $d_4^{20} = 0,9072$; $n_D^{20} = 1,4305$; δ (удельная дисперсия) = $\frac{n_F - n_C}{d} 10^4 = 86,6$.

0,2584 г вещества: 0,5958 г CO₂; 0,2714 г H₂O

Найдено %: С 62,89; Н 11,76

C₇H₁₆O₂. Вычислено %: С 63,59; Н 12,20

0,0716 г вещества: 22,65 г бензола, $\Delta t = 0,119^\circ$ (криоскопия)

Найдено $M = 130,9$

C₇H₁₆O₂. Вычислено $M = 132,2$

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом (1), отвечает расходу 19,5 мл 0,1N раствора FeCl₃ на 1 мм перекиси; для C₇H₁₆O₂ вычислено 20 мл 0,1N раствора FeCl₃ на 1 мм. Найденная $MR_D = 37,68$; вычисленная $MR_D = 38,24$.

Перекись дает интенсивные качественные реакции на активный кислород (выделение иода из нейтрального раствора KJ, окрашивание раствора тиоцианата) и на гидроперекисную группу (энергичная реакция с тетраацетатом свинца); будучи подожжена, сгорает спокойно коптящим пламенем. Гидроперекись *n*-гептана устойчива при хранении. При действии Pb(O·CO·CH₃)₄ или нагревании с раствором закисного железа либо с водными щелочами она образует гептанон-2 (с максимальным выходом в последнем случае) и некоторое количество гептанола-2.

* Присутствующие в небольшом количестве в окисленном гептане органические кислоты, извлекающиеся одновременно с перекисью, отделяются при этом от последней, оставаясь в виде солей в щелочном растворе.

Гидроперекись хорошо растворяется в эфире, спирте, бензоле, петролейном эфире и в разбавленных водных щелочах; в воде нерастворима.

Разложение гидроперекиси *n*-гептана. 0,8 г гидроперекиси нагревались с обратным холодильником на масляной бане при 110° с 21 мл 10% раствора NaOH (с которым гидроперекись дала на холоду однородный раствор) до прекращения реакции с HI и крахмалом (2 часа). Охлажденный раствор, в котором появился теперь верхний маслянистый слой, нейтрализовался 10% H₂SO₄, насыщался Na₂SO₄ и трижды экстрагировался эфиром. От соединенных эфирных вытяжек, после сушки их прокаленным сульфатом, отгонялся растворитель. К жидкому остатку (выход 0,66 г; титрованием NH₂OH·HCl в нем найдено 75% карбонильного соединения, считая на C₇H₁₄O), растворенному в 2 мл этанола, добавлены 2,5 мл раствора семикарбазида. Выпавший (не сразу) из стоявшего сутки раствора после разбавления его водой обильный осадок семикарбазона после трехкратной перекристаллизации из этанола плавился при 119°. В табл. 1 приведены температуры плавления проб, составленных смешением полученного семикарбазона с семикарбазами синтетически приготовленных чистых карбонильных соединений, появления которых можно было бы ожидать при осторожном разрушении —OO—H-группы у гидроперекиси *n*-гептана, если приписать ей последовательно каждую из четырех возможных структур (положение —OO—H-группы у I, II III и IV C-атомов молекулы гептана).

Таблица 1

№№ по пор.	Исходное карбонильное соединение	Т. пл. в °С			Депрессия т. пл. в °С
		семикарбазонов		смеси (1:1) семикарбазона с карбонильн. соединения № 1 (т. пл. 119°)	
		по литературн. данным	наших препаратов		
1	Полученное при разложениях гидроперекиси <i>n</i> -гептана .	—	119	—	—
2	Энантол	109	111	94,5	16,5
3	Гептанон-2	123, 127	124	120,2	нет
4	Гептанон-3	102	103	93	10,0
5	Гептанон-4	133	136	97	22,0

Таким образом, только проба смешения с семикарбазоном гептанона-2 не дала депрессии, что, вместе с данными титрования гидроксиламином, служит исчерпывающим доказательством образования гептанона-2 в качестве главного продукта разложения гидроперекиси *n*-гептана при нагревании ее с раствором щелочи. Тем же путем (отсутствие депрессии температуры плавления пробы смешения семикарбазонов) было установлено образование гептанона-2 при разрушении —OO—H-группы гидроперекиси *n*-гептана с помощью тетраацетата свинца и сернокислой соли закиси железа.

Всесоюзный теплотехнический
научно-исследовательский институт
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило
17 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, М., 1949. ² J. Pope, F. Dykstra and G. Edgar, Journ. Am. Chem. Soc., **51**, 1875, 2203, 2213 (1929). ³ A. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **152**, 354 (1935). ⁴ G. Elbe and B. Lewis, Combustion, Flames and Explosions of Gases, Cambridge, 1938. ⁵ G. Damköhler u. W. Eggersglüss, Zs. phys. Chem., B **51**, 178 (1942). ⁶ К. И. Иванов, Acta Physicochim. URSS, **9**, 421 (1938). ⁷ К. И. Иванов и В. К. Савинова, ЖПХ, **8**, № 1, 64 (1935).