

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЕЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ И ОЗОНОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Э. М. КУРАМШИН, У. Б. ИМАШЕВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ, Д. Л. РАХМАНКУЛОВ
Уфимский нефтяной институт, Уфа

М. БАРТОК и А. МОЛНАР
Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 20 декабря 1981 г.)

Рассмотрены и обобщены результаты экспериментального изучения кинетики и механизма жидкофазного окисления 1,1-диалкоксиалканов и родственных соединений молекулярным кислородом и озоном. Обсуждена связь строения и реакционной способности ацеталей по отношению к пероксирадикалам различной природы. Приведены сведения о количественных параметрах этих реакций. Рассматривается механизм озонолиза ацеталей и их производных, влияние структурных факторов и температуры на скорость и направление процесса. Выявлены некоторые особенности окисления ацеталей молекулярным кислородом и озоном.

Введение

Современные представления теории и практики жидкофазного окисления органических соединений, детально разработанные учеными школы Н. М. Эмануэля и др. являются самостоятельным разделом химической науки, включающим вопросы химической кинетики, органической химии и нефтехимического синтеза. Известные данные об окислении насыщенных кислородсодержащих соединений показывают, что при этом образуются ценные в практическом отношении полифункциональные соединения [1—3]. В настоящее время разработаны методы промышленного получения спиртов, альдегидов, окисей олефинов, низших жирных кислот и их ангидридов и т.д. путем окисления нефтяных углеводородов. Однако, процессы окисления, несмотря на всю их перспективность, не стали еще основными в нефтехимическом синтезе. Это объясняется главным образом сложностью протекания реакций окисления, в ходе которых получают неустойчивые соединения радикального и молекулярного типа, поэтому в большинстве случаев образуется большое число разнообразных соединений, что затрудняет выделение целевых индивидуальных продуктов и использование процессов окисления в промышленности. В последние годы внимание исследователей в этой области обращено на подбор условий позволяющих осуществить течение реакции по главному направлению, а также на поиск удобных и доступных объектов, окисление которых протекает гладко в мягких условиях с высокой селективностью. В качестве таких объектов можно рассматривать циклические и линейные ацетали, которые могут быть легко получены из дешевых и доступных продуктов нефтепереработки и нефтехимии. Процессы жидкофазного окисления ацеталей в последние годы привлекают пристальное внимание исследователей, поскольку основными продуктами

являются весьма важные гидропероксиды, моноэфиры гликолей и другие ценные органические соединения [4].

Цепное, инициированное окисление 1,3-диоксацикланов приводит к соответствующим гидропероксидам [5], содержание гидропероксида в оксидате достигает 80%, в качестве побочного продукта накапливаются моноэфиры гликолей [6, 7], образование которых, очевидно, происходит в результате термического распада гидропероксида. При автоокислении 2-алкенил-1,3-диоксацикланов накапливаются 2-алкенил-2-гидроперокси-1,3-диоксацикланы, которые претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием спироциклических перекисей [8]. Последние образуются также и при автоокислении 2-(2-оксипропил)-1,3-диоксолана [9]. Полученные результаты свидетельствуют о преимущественном вовлечении в реакцию связи С—Н, смежной с двумя атомами кислорода. Высокие температуры (паровая фаза) резко снижают селективность окисления. При этом одновременно образуются 2- и 4-гидропероксипроизводные. Экспериментально было показано [10], что раскрытие цикла в диалкоксиалкильных радикалах и присоединение кислорода являются конкурентными процессами, соотношение которых определяется температурой и концентрацией O_2 . Так в атмосфере чистого кислорода и при температуре ниже 100 °С перегруппировки не наблюдается, а в среде кислорода — аргон с ростом температуры наблюдается параллельное образование гидропероксида и сложного эфира. Отметим, что исследования, посвященные изучению кинетики и продуктов окисления линейных ацеталей молекулярным кислородом, в литературе практически отсутствуют.

Разработка удовлетворяющей современным требованиям технологии окислительных превращений линейных и циклических ацеталей немыслима без достоверных знаний их кинетики и механизма.

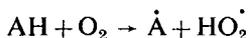
Проблема интенсификации процесса окисления ацеталей представляет не только научный, но и практический интерес. С этой точки зрения весьма перспективным представляется использование озона, который является энергичным окислителем. В литературе имеется несколько публикаций, посвященных исследованию реакции озона с циклическими и линейными ацеталами [11, 12]. Взаимодействие озона с ацеталами в основном изучали при -20 — 80 °С. В этих условиях при озонировании 1,1-диалкоксиалканов образуются спирты и сложные эфиры, озонлиз 1,3-диоксацикланов приводит к образованию соответствующих моноэфиров гликолей. Во всех работах предлагалось, что на первой стадии реакция протекает по молекулярному механизму с биполярным внедрением молекулы озона по углерод-водородной связи, смежной с двумя атомами кислорода, с образованием промежуточного гидротриоксида. В случае циклических ацеталей озон реагирует только со связью С—Н, для которой имеет место антиперипланарная ориентация орбиталей свободных пар электронов обоих атомов кислорода [11]. Недавно [12] опубликованы косвенные доказательства существования гидротриоксида при -50 °С. Отметим, что сведения о радикальных путях реакции озона с ацеталами в литературе практически отсутствуют. Отсутствие количественных данных о реакциях молекулярного кислорода и озона с ацеталами и характере процесса не позволяет комплексно оценить его теоретическое и прикладное значение.

Настоящий обзор рассматривает работы по кинетике и механизму жидкофазного окисления ацеталей и родственных соединений молекулярным кислородом и озонем, выполненные в основном в последние годы.

Окисление ацеталей молекулярным кислородом

Общая схема жидкофазного окисления органических соединений, как известно [1—3], состоит из последовательных и параллельных элементарных стадий зарождения, продолжения и обрыва цепей. Рассмотрим данные о каждой из этих стадий для процесса жидкофазного окисления линейных и циклических ацеталей.

Зарождение цепей в отсутствие иницирующих добавок может происходить при взаимодействии растворенного в системе кислорода с наиболее слабыми С—Н связями окисляющегося ацетала (АН) по бимолекулярной (первый порядок по обоим компонентам)



и тримолекулярной реакции (квадратичная зависимость по АН):



В зависимости от условий окисления и строения исходного вещества преобладает одна из двух реакций. По известным данным об энергиях связи в реагирующих и образующихся молекулах был сделан расчет тепловых эффектов для возможных в жидкой фазе би- и тримолекулярных реакций (табл. I). Зна-

Таблица I

Тепловые эффекты (q_0 , кДж/моль) реакции зарождения цепей в окисляющихся ацеталах

Тип реакции	Расчетная формула для q_0	Тепловой эффект, кДж/моль	
		$Q_{\text{A-H}}^{**}=328$ (min)	$Q_{\text{A-H}}^{**}=348$ (max)
АН+АН	$2 Q_{\text{A-H}}-437$	219	259
АН+O ₂	$Q_{\text{A-H}}-198$	130	150
	$Q_{\text{A-H}}^*-214$	114*	134*
2 АН+O ₂	$2 Q_{\text{A-H}}-580$	76	117
	$2 Q_{\text{A-H}}^*-612$	44*	84*

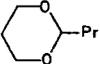
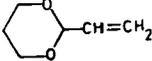
* с учетом полярности среды

** $Q_{\text{A-H}}$ — прочность разрываемой связи С—Н в ацеталах

чения теплот реакции (q_0) вычислены для возможных минимальных (~ 328 кДж/моль) и максимальных (~ 348 кДж/моль) значений прочности ацетальных углерод-водородных связей в изученных соединениях [13] как с учетом, так и без учета полярности среды [14]. Поскольку эндотермичность тримолекулярной реакции существенно меньше таковой для бимолекулярной реакции, то для органических соединений с прочностью связи С—Н, меньшей 378 кДж/моль, следует ожидать существенный вклад тримолекулярной реакции зарождения цепей. Экспериментально установлено [14, 15], что для большинства линейных и циклических ацеталей скорость зарождения цепей, определенная методом ингибиторов, линейно зависит от концентрации кислорода и квадрата кон-

Таблица II

Кинетические параметры реакции зарождения цепей при окислении линейных и циклических ацеталей

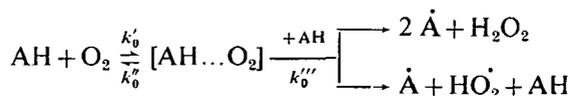
Соединение	$k_0 \cdot 10^9, л^2/моль^2 \cdot сек$					E кДж/моль	lg A
	100°	110°	120°	130°	140°		
$H_2C(OC_4H_9)_2$	—	7,1	14,2	25,8	50,0	65,0	0,98
$CH_3CH(OC_4H_9)_2$	—	17,2	45,0	130,0	250	86,0	4,02
	4,6	—	12,0	23,0	—	60,0	0,47
	—	10,0	15,0	30	—	75,0	2,59
	154	371	580	1170	—	85,0	5,07

центрации субстрата: $w_0 = k_0[AN]^2[O_2]$, т. е. цепи зарождаются по тримолекулярной реакции. Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для изученных соединений представлены в табл. II.

Следует отметить, что энергия активации и предэкспоненциальный множитель связаны линейной зависимостью, наблюдается компенсационный эффект — рост предэкспоненциального множителя с увеличением энергии активации ($\Delta \lg A \sim \Delta E$). Низкие значения предэкспоненциального множителя объясняется, видимо, более высокой степенью сольватации переходного состояния по сравнению с исходными молекулами. Энергия активации приблизительно равна эндотермичности реакции, если допустить $Q_{с-н} \approx 336$ кДж/моль.

Из сравнения величины констант k_0 для линейных и циклических ацеталей при одной температуре (табл. II), следует, что введение заместителя, способного стабилизировать свободную валентность на C^2 -атоме цикла, увеличивает его активность. Производные уксусного, масляного альдегида значительно более активнее производных формальдегида, если сравнивать парциальные константы скорости k_0^H , а π -электронный заместитель в 1,3-диоксане увеличивает активность более, чем на порядок.

Вполне вероятно, что тримолекулярный механизм зарождения цепей осуществляется через стадию образования промежуточных комплексов:



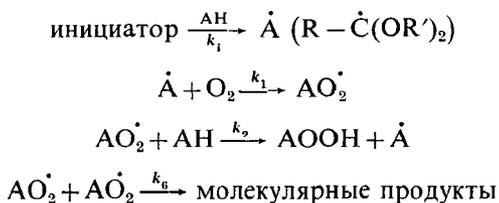
В пользу предложенного механизма свидетельствует образование комплексов с переносом заряда, характерное для циклических эфиров и ацеталей [16]. Если считать скорость распада комплекса лимитирующей, то константа скорости

реакции образования радикалов, измеряемая на опыте, имеет следующий вид:

$$k_0 = k_0''' \cdot k_0'/k_0''.$$

По-видимому, отношение k_0'/k_0'' является весьма малой величиной, что не позволяет кинетически обнаружить изменение порядка по субстрату от второго к первому.

Продолжение и обрыв цепей. Окисление циклических и линейных ацеталей ускоряется инициаторами и тормозится ингибиторами. Скорость инициированного окисления не зависит от парциального давления кислорода в интервале $(0,2-1,0) \cdot 10^5$ Па, прямо пропорционально концентрации субстрата и корню квадратному из концентрации инициатора [17]. Эти данные указывают, что инициированное окисление АН подчиняется известным закономерностям [1-3], а процесс описывается общеизвестной схемой:



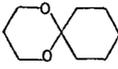
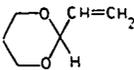
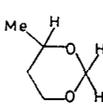
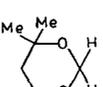
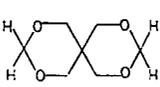
В этих условиях $[AO_2\dot{O}] \gg [\dot{A}]$ и $w = k_2 \cdot k_6^{-1/2} \cdot [AH] \cdot w_i^{-1/2}$.

Значения кинетического параметра $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$, характеризующие окислительную активность ацеталей, приведены в табл. III. Из сопоставления величин $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$ для 1,3-диоксациклянов следует, что 1,3-диоксан близок по активности к семизвенному аналогу (1,3-диоксепану) и значительно инертнее пятизвенного (1,3-диоксолана). Вероятно, это связано с повышенной прочностью С—Н связи шестизвенного ненапряженного цикла. Сравнение окисляемости ацеталей и кеталей убедительно показывает, что преимущественной атаке в ацеталях подвергается C^2 —Н связь, и с этим связана важнейшая особенность их окислительных превращений. По этой причине наиболее существенное влияние на реакционную способность циклических ацеталей оказывает заместитель при C^2 -атоме цикла. Влияние заместителя связано с определенной стабилизацией образующегося радикала за счет делокализации неспаренного электрона. Это особенно характерно для π -электронных заместителей (винил-, фенил-), более чем на порядок увеличивающих реакционную способность C^2 —Н связи (табл. III).

Метильная группа в четвертом положении шестизвенного цикла незначительно изменяет способность к окислению соответствующих соединений по сравнению с незамещенными аналогами. В то же время 4-фенил-1,3-диоксан в 4—5 раз активнее незамещенного 1,3-диоксана, очевидно, в этом случае реакционным центром является углеродный атом кольца в положении 4. Величина $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$ для 4,4-диметил-1,3-диоксана в 2 раза больше таковой для незамещенного 1,3-диоксана, поскольку гем-диметильная группа вызывает стерические затруднения в акте рекомбинации соответствующих пероксирадикалов, что приводит к падению значения k_6 и, следовательно, некоторому увеличению $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$. Spiро-1,3-диоксаны (производные пентаэритрита) окисляются в два

Таблица III

Кинетические параметры окисления 1,3-диоксацикланов

Соединение	T, °C	$(k_2 \cdot k_6^{-1/2}) \cdot 10^3$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$E_2 - \frac{1}{2} E_6$ кДж/моль	lg A (л/моль·сек) ^{1/2}
	30 70	0,3 1,6	32,6	2,18
	30 70	0,2 1,8	42,2	3,68
	30	11,2	32,6	3,30
	30 70	0,1 0,7	45,0	3,76
	30 70	0,9 4,7	35,6	3,10
	30 70	7,2 20,0	27,4	3,45
	30 70	1,8 7,2	30,2	2,48
	30 70	0,5 3,6	43,2	4,11
	30 70	1,3 6,9	37,4	3,54
	30 70	0,6 3,6	38,6	2,39
	70	3,7	34,5	2,79
	30 70	0,4 2,4	41,2	3,65
	30 70	0,3 1,2	34,1	2,33

раза быстрее соответствующих моноциклических соединений, т. е. сохраняется постоянно однотипных парциальных констант связей С-Н. Отсюда следует, что группы в пятом положении цикла практически не влияют на скорость окисления, очевидно, в следствии их удаленности от реакционного центра.

Окисляемость 2-метокситетрагидропирана близка к таковой для 2-пропил-1,3-диоксана. Это свидетельствует о том, что скорость окисления практически полностью определяется наличием в молекуле углерод-водородной связи, смежной с двумя атомами кислорода.

Значения параметра $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$, характеризующего окислительную активность линейных ацеталей (1,1-диалкоксиалканов) приведены в табл. IV. Из сопоставленных величин $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$ видно, что в ряду диалкоксиметанов и 1,1-диалкоксиэтанов склонность к окислению близка, но производные формаль-

Таблица IV

Кинетические параметры окисления 1,1-диалкоксиалканов
и некоторых родственных соединений

Соединение	T, °C	$(k_2 \cdot k_6^{-1/2}) \cdot 10^3$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$E_2 - \frac{1}{2} E_6$ кДж/моль	lg A
H ₂ C(OCH ₃) ₂	30	0,10	—	—
H ₂ C(OC ₂ H ₅) ₂	30	0,13	45,6	3,95
	70	1,0		
H ₂ C(OC ₃ H ₇) ₂	30	0,11	46,0	3,87
	70	0,83		
H ₂ C(OC ₄ H ₉) ₂	30	0,21	46,0	4,01
	70	1,1		
H ₂ C(OCH ₂ CH(CH ₃) ₂) ₂	30	0,18	47,0	4,09
	70	1,6		
H ₂ C(OC ₆ H ₁₁) ₂	30	0,23	47,8	4,6
	70	2,1		
CH ₃ CH(OCH ₃) ₂	30	0,33	—	—
	70	2,9	35,0	2,76
CH ₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂	30	0,37		
	70	2,9		
CH ₃ CH(OC ₃ H ₇) ₂	30	0,27	45,6	4,32
	70	2,3		
CH ₃ CH(OC ₄ H ₉) ₂	30	0,24	46,0	4,47
	70	2,1		
CH ₃ CH(OCH ₂ CH(CH ₃) ₂) ₂	30	0,29	41,0	3,42
	70	1,9		
CH ₂ [N(CH ₃) ₂] ₂	30	0,26	48,6	4,80
	70	2,5		
CH ₂ [N(C ₂ H ₅) ₂] ₂	30	0,48	44,0	4,38
	70	4,7		
CH ₂ [N(C ₄ H ₉) ₂] ₂	30	0,58	53,6	6,01
	70	7,0		

дегида в 2—4 раза менее активны производных уксусного альдегида. Из этого следует, что реакционная способность в жидкофазном окислении определяется строением углеродного фрагмента, смежного с двумя гетероатомами, т. е. ацетальпероксирадикалы с высокой селективностью атакуют C^1-H углерод-водородную связь, а размер и степень разветвления алкильного заместителя в алкоксигруппе слабо сказываются на окисляемости ацетала. Диалкоксиметаны примерно в 2—3 раза менее активны, чем 1,3-диоксан ($k_2 \cdot k_6^{-1/2} = 0,3 \cdot 10^{-3} (\text{л/моль} \cdot \text{сек})^{1/2}$, 30°, табл. III). В то время как близкие по строению линейные и циклические эфиры обладают примерно одинаковой склонностью к окислению [3].

Азотистые аналоги линейных ацеталей окисляются активнее 1,1-диалкок-сиалканов. Ранее аналогичный вывод был сделан при сравнении активности эфиров с первичными и вторичными аминами [18]. Интересно, что изучение N, N' -тетраалкилметилеи-бис-амины близки по активности к линейным и циклическим вторичным аминам (для дибутил- и циклогексиламина $k_2 \cdot k_6^{-1/2} = 0,82 \cdot 10^{-3}$ и $0,25 \cdot 10^{-3} (\text{л/моль} \cdot \text{сек})^{1/2}$, 50 °С) и на полтора порядка уступают по реакционной способности тетраметилэтилендиамину ($k_2 \cdot k_6^{-1/2} = 3,1 \cdot 10^{-2} (\text{л/моль} \cdot \text{сек})^{1/2}$, 50 °С) [19].

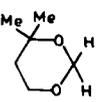
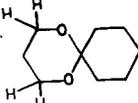
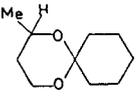
Для более подробного изучения влияния структурных факторов на реакционную способность ацеталей были отдельно определены величины k_2 и k_6 . Для этой цели использовался известный метод прерывистого освещения [1], позволивший определить средние времена жизни соответствующих пероксирадикалов. Полученные в работе [20] абсолютные значения k_6 и вычисленные значения k_2 приведены в табл. V.

В 1,3-диоксацикланах соответствующим пероксирадикалам преимущественно атакуется связь C^2-H . Введение заместителя во второе положение ослабляет прочность третичной связи C^2-H , что в свою очередь должно привести к возрастанию реакционной способности вещества по отношению к AO_2 . Однако, экспериментальные данные указывают на обратное, значение k_2 для 2-метил-1,3-диоксолана, 2-пропил-1,3-диоксана меньше, чем для 1,3-диоксолана и 4,4-диметил-1,3-диоксана (табл. V). По-видимому, при наличии такого мощного активирующего фактора, как кислородные атомы цикла, дополнительная активация C^2-H связи метильной группой мало существенно по сравнению со стерическими затруднениями, создаваемыми появлением заместителя, поэтому, атака третичной связи радикалом AO_2 идет медленнее по сравнению со вторичной. Подтверждением этого предложения являются данные по окислению этил- и изопропилбензола [21], согласно которым, один и тот же пероксирадикал быстрее разрывает вторичную $C-H$ связь этилбензола, чем третичную $C-H$ связь изопропилбензола. В этом случае активатором гомолитического разрыва $C-H$ связи выступает фенильное кольцо, а метильный заместитель, практически не увеличивая активность $C-H$ связи, создает стерические затруднения для атаки пероксирадикала.

Как известно, в парафиновых углеводородах метильная группа у третичной $C-H$ связи выступает активатором её гомолитического разрыва, а стерические препятствия, создаваемые ею отступают на второй план, благодаря чему парафиновые углеводороды преимущественно окисляются по третичной связи $C-H$. Подобное наблюдается для 1,3-диоксацикланов только в том случае, когда

Таблица V

Кинетические параметры реакций продолжения (k_2) и обрыва (k_6) цепей при окислении 1,3-диоксацикланов

Соединение	T, °C	$(k_2 \cdot k_6^{-1/2}) \cdot 10^3$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$k_6 \cdot 10^{-6}$ (л/моль·сек)	k_2	E_6	E_2	lg A ₆	lg A ₂
	30 70	0,34 1,58	80 200	3,0 22,4	20,2	41,6	9,2	7,7
	30	0,91	2,4	1,4	—	—	—	—
	30 70	0,26 1,23	2,1 5,0	0,37 2,75	19,3	44,0	9,6	7,2
	30 70	0,66 3,63	14,0 23,0	2,5 17,4	9,4	42,0	8,7	7,7
	70	0,70	11,0	2,3	—	—	—	—
	30 70	0,28 1,74	1,1 2,4	0,3 2,7	17,6	36,9	8,0	5,8
	30	11,2	10,0	35,4	—	—	—	—
	30	22,4	1,7	30,0	—	—	—	—
	30	0,42	2,0	0,59	—	—	—	—

заместитель находится в четвертом положении цикла, вероятно по этой причине k_2 (2-циклогексил-4-метил-1,3-диоксан) $>$ k_2 (2-циклогексил-1,3-диоксан). Активность 1,3-диоксацикланов существенно зависит от размера цикла и убывает в ряду 1,3-диоксолан $>$ 1,3-диоксан $>$ 1,3-диоксепан. Большая активность 1,3-диоксолана связана, как и в случае циклических эфиров и алканов, с пониженной прочностью С—Н связи пятизвенного напряженного цикла.

Как и в случае окисления углеводов со вторичной С—Н связью, энергия активации и предэкспонент в константе k_2 для 1,3-диоксацикланов связаны друг с другом известным выражением: $\lg A_2 = B + \beta E_2$ [1]. Коэффициент $\beta = 0,5$,

если A_2 выражено в $л/моль \cdot сек$, E_2 в $ккал/моль$. Если принять значение коэффициента $B=2$, то для 1,3-диоксацикланов $\lg A_2=7$, что удовлетворительно согласуется с экспериментально наблюдаемыми значениями (табл. V).

В отсутствие заместителей рекомбинация вторичных перекисных радикалов AO_2 протекает быстро (табл. V). Полученное значение k_6 для 1,3-диоксана, равное $8 \cdot 10^7 л/моль \cdot сек$, сравнимо со значением $5 \cdot 10^7$ для 1,4-диоксана [22]. В окисляющихся углеводородах сходного строения рекомбинация осуществляется медленнее. Так, для циклогексана и циклогексена величина $k_6=(1,8-5,2) \cdot 10^6 л/моль \cdot сек$ ($30^\circ C$) [21, 22]. При наличии у C^2 атома углерода заместителя, величины k_6 резко уменьшаются и составляют $(1-2) \cdot 10^2 л/моль \cdot сек$ (табл. V). Они близки к аналогичным константам для эфиров с третичными углерод-водородными связями [21, 22]. В этом случае проявляется специфическое влияние атомов кислорода, поскольку значение k_6 для углеводородов с третичными связями $C-H$ на порядок меньше [21, 22]. По этой же причине высокое значение $k_6=1,1 \cdot 10^7 л/моль \cdot сек$ для 2-циклогексил-1,3-диоксана ($70^\circ C$) не является неожиданным, т. к. она близка к величинам k_6 для тетрагидрофурана и тетрагидропирана $(2,1-3,1) \cdot 10^7 л/моль \cdot сек$ ($30^\circ C$) [22]. Уменьшение величины k_6 для замещенных 1,3-диоксанов, по-видимому, обусловлено влиянием метильных групп, расположенных у атома C^4 (стерические факторы и перекрестная рекомбинация).

Для изученных 1,3-диоксацикланов оценочная энергия активации рекомбинации пероксирадикалов $E_6 \approx 9,4-20 кДж/моль$, $\lg A_7=8,0-9,6$.

Отметим, что величины E_6 для радикалов RO_2 вторичных углеводородов лежат в интервале $9,4-25 кДж/моль$, а для третичных углеводородов значения E_6 достигают значения $42 кДж/моль$ [21, 22]. Известно, что механизм рекомбинации вторичных и третичных RO_2 протекает различными путями [23, 24], это, по-видимому, и обуславливает весьма широкий интервал изменяемой энергии активации рекомбинации пероксирадикалов.

Значения парциальных констант скорости k_2^H при переходе от диалкоксиметанов к 1,1-диалкоксиэтанам возрастают в 3-6 раз (табл. VI). Величины k_2^H для диэтокси-, дипропокси- и дибутокси-метанов близки, следовательно, размер и строение алкоксильной группы линейных ацеталей не определяют активности АН по отношению к соответствующему пероксирадикалу.

Рекомбинация пероксирадикалов 1,1-диалкоксиалканов протекает быстро; значения k_6 для вторичных радикалов AO_2 линейных и циклических ацеталей практически совпадают (табл. V и VI) и на порядок превосходят аналогичную величину для циклогексана (60° , $k_6=0,5 \cdot 10^7 л/моль \cdot сек$ [2]). Константы скорости рекомбинации третичных пероксирадикалов в 2-3 раза меньше таковых для вторичных AO_2 и значительно (на $\sim 2-3$ порядка) больше значений, характерных для RO_2 углеводородов [23].

В целом, величина k_2 более чувствительна к строению субстрата и пероксирадикала. В этой связи было необходимо изучить активность ацеталей в реакции с однотипными пероксирадикалами [25, 26]. Реакционную способность ацеталей в реакции продолжения цепи оценивали методом Ингольда [27, 28]. Для определения констант скорости взаимодействия кумилперокси-радикалов с циклическими и линейными ацеталами (k_2') измеряли скорость поглощения

Таблица VI.

Кинетические параметры окисления 1,1-диалкоксиалканов и родственных соединений

Соединение	Т, °С	$(k_2 \cdot k_6^{-1/2}) \cdot 10^{-3}$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$k_6 \cdot 10^{-7}$		
			$k_6 \cdot 10^{-7}$	k_2	k_2^H
			л/моль·сек		
CH ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	30	0,13	5,0	0,9	0,45
	60	0,63	7,8	5,6	2,8
CH ₂ (OC ₃ H ₇) ₂	30	0,11	5,0	0,8	0,7
	60	0,52	7,7	4,6	2,3
CH ₂ (OC ₄ H ₉) ₂	30	0,21	5,0	1,5	0,75
	60	0,71	7,5	6,2	3,1
CH ₃ CH(OCH ₃) ₂	30	0,33	2,7	1,7	1,7
	40	0,61	2,9	3,3	3,3
CH ₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂	30	0,57	1,8	2,5	2,5
	40	0,92	1,9	4,0	4,0
	60	1,8	3,3	8,4	8,4
 (C ₃ H ₇) ₂ O	30	0,42	1,6	1,7	1,7
	50	1,05	2,2	7,9	4,9
(C ₃ H ₇) ₂ O	30	0,13	4,5	0,8	0,2
	70	0,93	7,8	8,2	2,0

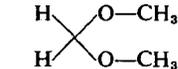
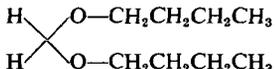
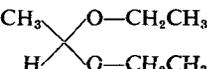
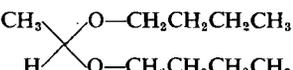
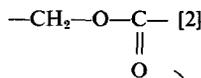
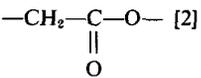
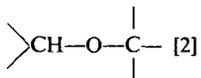
кислорода (w_{O_2}) в условиях, когда в системе преобладают кумилперокси-радикалы. Константу скорости k_2 рассчитывали по уравнению: $k_2' = \frac{w_{O_2} (k_6')^{1/2}}{[АН](w_i)^{1/2}}$, где k_6' —константа скорости рекомбинации кумилперокси-радикалов; $[АН]$ —концентрация ацетала; w_i —скорость иницирования. Значения констант скорости отрыва атома водорода от молекулы ацетала кумилперокси-радикалами представлены в табл. VII. Сравнение полученных значений парциальных констант скорости $k_2^{(H)}$ показывает, что с ростом числа метиленовых групп в алкоксильном остатке величина $k_2^{(H)}$ практически не изменяется и это однозначно указывает на то, что радикалы ROO атакуют метиленовую (метиновую) группу, смежную с двумя гетероатомами. Значение k_2^H для 1,1-диалкоксиэтанов в 5 раз выше, чем для диалкоксиметанов. Полученные значения k_2^H для линейных ацеталей позволили оценить парциальную константу скорости взаимодействия кумилперокси-радикалов с метиленовой группой алкоксильного остатка:

$$k_{-CH_2-}^H = \frac{1,5-1,2}{4} \approx \frac{3,6-3,4}{4} \approx 0,07-0,05 \text{ л/моль} \cdot \text{сек (70}^\circ\text{C)}$$

Следовательно, вклад СН₂-групп алкоксильной части ацетала в общую реакционную способность незначителен и не превышает 10%. При сравнении значений k_2^H для ацеталей с соответствующими значениями для некоторых эфиров (табл. VII) следует отметить, что реакционная способность С—Н связи в ацеталах мало отличается с таковой в α-метиленовых группах спиртового остатка и на ~2 порядка превосходит реакционную способность α-метилено-

Таблица VII

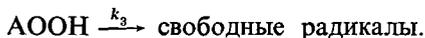
Реакционная способность C—H связей ацеталей и эфиров по отношению к кумилпероксирадикалам (70 °С)

Соединение	k_2	k_2^H	E , кДж/моль	lg A
	л/моль·сек			
	1,2	0,6	—	—
	1,5	0,75	—	—
	3,4	3,4	35	5,9
	3,6	3,6	37	6,3
	3,6	1,8	37	6,2
	1,0	1,0	35	6,8
	1,6	0,8	31	4,9
	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	61	7,5
	1,4	1,4	48	7,6

вых групп в кислотном остатке. Полученные данные также указывают на предпочтительность образования радикалов с неспаренным электроном при атоме углерода, смежном с одним и двумя атомами кислорода. 1,3-Диоксан активнее линейных формалей в ~ 3 раза, тогда как 2-метил-1,3-диоксан во столько же уступает в реакционной способности 1,1-диалкоксиэтанам. Вероятно, алкильные группы во втором положении гетероцикла из-за дополнительных стерических препятствий снижают активность C^2-H связи, тогда как для линейных соединений наиболее существенным является ослабление аналогичной связи α -углеродным заместителем.

Разветвление цепей. В развившемся процессе окисления главным источником образования свободных радикалов становятся реакции вырожденного разветвления цепей, скорости которых значительно превышают скорость зарождения цепей. При окислении 1,1-диалкоксиалканов в отсутствие инициатора

кинетические кривые накопления гидропероксидов (АООН) носят автоускоренный характер и спрямляются в координатах $[\text{АООН}]^{1/2}-t$, что указывает на первый порядок по гидропероксиду в реакции вырожденного разветвления:



Зная величину $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$ по результатам инициированного окисления ацеталей вычисляли эффективные константы скорости распада АООН на радикалы (k_3 , сек^{-1}). Значение k_3 (табл. VIII) в ряду гидропероксидов диалкоксиметанов

Таблица VIII

Кинетические параметры радикального (k_3) и термического брутто-распада (k_p) гидропероксидов (70 °C)

Гидропероксид	$k_3 \cdot 10^6$ сек ⁻¹	E_3 кДж/моль	lg A_3	$k_p \cdot 10^6$ сек ⁻¹	E_p кДж/моль	lg A_p
CH(OOH)(OC ₂ H ₅) ₂	0,29	85,0	6,5	9,7	82,5	7,43
CH(OOH)(OC ₃ H ₇) ₂	0,24	83,4	6,1	2,9	96,0	9,04
CH(OOH)(OCH ₂ CH(CH ₃) ₂) ₂	0,28	79,0	5,4	3,1	86,0	7,54
CH ₃ C(OOH)(OC ₂ H ₅) ₂	7,8	117,7	12,8	10,0	77,0	6,70
CH ₃ C(OOH)(OC ₄ H ₉) ₂	2,8	97,6	9,2	7,6	85,0	7,78

изменяются незначительно, тогда как гидропероксиды 1,1-диалкоксиэтанов реакционноспособнее более чем на порядок. Полученные низкие значения предэкспоненциальных множителей и энергии активации указывают на то, что измеряемые на опыте константы скорости разложения являются эффективными, а сам процесс разложения идет по сложному механизму.

Основные закономерности термического разложения АООН в среде окисленного субстрата изучены на примере гидропероксида 1,1-дибутоксигетана (АООН). Отдельно было показано, что в исследованных условиях (90°, [АН] = 4,6 моль/л, степень превращения АН ~ 10%) основными продуктами окисления 1,1-дибутоксигетана является соответствующий гидропероксид (0,25 моль/л), бутилацетат (0,14 моль/л), бутиловый спирт (0,12 моль/л) и в меньших количествах накапливаются карбоновые кислоты (0,08 моль/л), масляный альдегид (0,04 моль/л) и бутилетилловый эфир (0,03 моль/л). Образование межмолекулярных водородных связей между молекулами гидропероксида и спиртами, кислотами может оказывать значительное влияние на скорость образования радикалов [3]. Поэтому представлялось необходимым определить влияние состава реакционной среды на скорость радикального распада АООН (w_i). Действительно, величина w_i линейно зависит от концентрации АООН и практически не зависит от концентрации ацетала (табл. IX). Первый порядок по АООН очевидно объясняется тем, что молекулы гидропероксида ассоциированы с молекулами ацетала, а не друг с другом, что имеет место в чистом хлорбензоле, где w_i пропорциональна $[\text{АООН}]^2$. Для АООН не характерно образование свободных радикалов по реакции (АН + АООН), что и объясняет наблюдаемое постоянство w_i в интервале концентраций АН = 0,5—4,4 моль/л (90 °C).

Таблица IX

Влияние концентрации компонентов реакционной смеси* на скорость радикального разложения гидропероксида 1,1-дибутоксигтана (90 °С, растворитель—хлорбензол)

[АООН] · 10 ²	[АН]	[C ₄ H ₉ ОН] · 10 ²	[CH ₃ COОН] · 10 ²	w ₀ · 10 ⁶	w _i · 10 ⁷
		моль/л		моль/л · сек	
1,4	4,6	—	2,4	13,2	1,6
3,0	4,6	—	0,6	17,0	2,6
3,3	4,6	—	2,3	20,5	3,9
6,5	4,6	—	2,4	25,0	5,8
8,0	4,6	—	2,1	32,0	9,4
8,5	4,6	—	2,1	29,6	8,1
1,6	0,5	—	2,3	1,4	1,5
1,6	1,4	—	—	4,2	1,7
1,6	2,0	—	—	6,0	1,7
1,6	3,0	—	—	9,3	1,7
1,6	4,4	—	—	14,6	1,9
1,9	4,6	—	—	13,5	1,7
2,6	4,6	1,6	—	14,9	2,0
2,6	4,6	3,8	—	13,6	1,7
2,6	4,6	20	—	13,6	1,7
2,6	4,4	38	—	13,9	1,9
6,6	4,0	43	—	18,5	4,0
2,6	4,3	77	—	12,8	1,7

* [CH₃COOC₄H₉] = (0,6—6,0) · 10⁻², [АООН] = 2,2 · 10⁻², [АН] = 4,6 моль/л, w_i = 2,4 · 10⁻⁷ моль/л · с

Весьма неожиданным и противоречащим известным результатам оказывается тот факт, что скорость образования радикалов не зависит от концентрации бутилового спирта. Объясняется это тем, что молекулы АООН практически нацело связаны в Н-комплексы с АН, которые не разрушаются спиртом ([ВuОН] = 0,01—0,8 моль/л). Присутствие в окисляющемся субстрате уксусной кислоты не влияет на w_i при 90 °С, хотя определенного роста этой величины следует ожидать при температурах 110—140 °С [29, 30].

В целом, скорость инициирования цепного окисления 1,1-дибутоксигтана за счет распада на радикалы собственного гидропероксида АООН в изученных условиях (70—95 °С) определяется выражением:

$$w_i = k_i[\text{АООН}], \text{ где } k_i = (1,2 \pm 0,1)10^{10} \exp(-105\,000 \pm 8300/RT), \text{ сек}^{-1}.$$

В интервале температур 85—110 °С термический (брутто-) распад АООН представляет собой реакцию первого порядка [31]. Выражение для скорости реакции имеет вид w_p = k_p [АООН], где k_p = (6,3 ± 0,6) · 10⁷ exp(-84 600 ± ± 8300/RT), сек⁻¹.

При 110—140 °С зависимость начальной скорости брутто-распада w₀ от концентрации АООН имеет более сложный характер и описывается следующей эмпирической формулой: w₀ = k_p[АООН] + k_n[АООН]^{3/2}. По-видимому, первый член есть скорость нацепного разложения АООН, а второй — скорость

инициированного свободными радикалами распада АООН. Для доказательства этого предположения был изучен распад АООН в присутствии ингибиторов, подавляющих реакцию АООН с радикалами (ионол, 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензил)-бензол). Установлено, что при концентрации ингибиторов $[InH] \cong 10^{-2}$ моль/л удельная скорость брутто-распада $w_0/[A\dot{O}O\dot{H}]_0$ постоянна и удовлетворительно согласуется с найденной константой цепного распада АООН $-k_p$. Скорость образования радикалов w_i при разложении АООН линейно зависит от концентрации гидропероксида и $w_i = k_i \cdot [A\dot{O}O\dot{H}]_0$. Полученные кинетические характеристики процесса позволили вычислить вероятность выхода радикалов в объем ($e = k_i/2k_p$), длину цепи индуцированного распада ($v = w_n/w_i$) (табл. X).

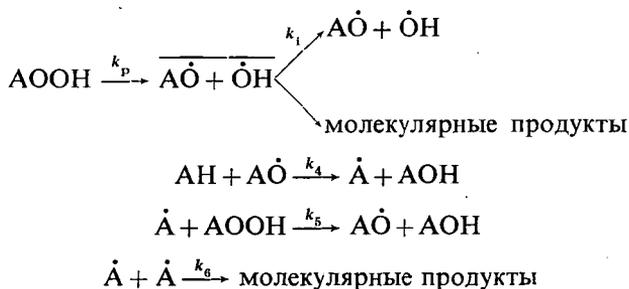
Таблица X

Кинетические характеристики термического разложения гидропероксида 1,1-дибутоксигтана

T, °C	$w_0^{\Sigma} \cdot 10^4$	$w_0^p \cdot 10^4$	$w_0^H \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^4$	$k_n \cdot 10^4$	$k_i \cdot 10^5$	v	e
	моль/л·сек			сек ⁻¹	(л/моль) ^{1/2} сек ⁻¹	сек ⁻¹		
100	0,52	0,14	0,38	0,9	5,3	2,5	16	0,14
110	0,75	0,26	0,49	1,8	6,7	6,3	8,2	0,18
120	0,96	0,45	0,51	2,6	7,0	10,5	5,3	0,20
130	1,3	0,70	0,60	4,0	8,2	22,4	4,0	0,28
E (кДж) (моль) lg A				67,0 ± 2,9		87,4 ± 5,5		26,8 ± 7,4
				5,3		7,7		2,4

Низкие значения вероятности выхода радикалов в объем при разложении АООН ($e = 0,14-0,28$), по-видимому, связаны с образованием Н-связей между молекулами ацетала и образующимися радикалами. Для выхода радикалов в объем необходимо затратить энергию, равную энергии образования Н-связей (20—31 кДж/моль [3]). Отметим, что экспериментальное значение энергии активации выхода радикалов в объем E_e составляет ~ 27 кДж/моль (табл. X).

В целом, полученные кинетические данные и известные сведения из литературы о разложении алкилгидропероксидов [31] позволили предположить следующую схему цепного распада АООН:

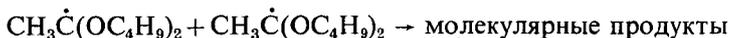
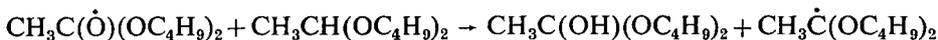
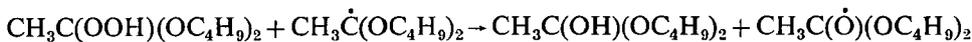
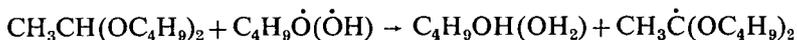
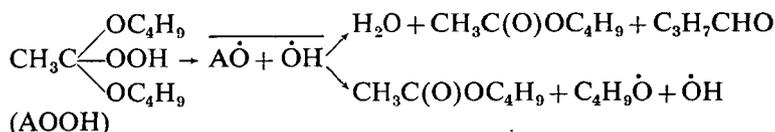


В стационарном режиме скорость разложения АООН описывается выражением:

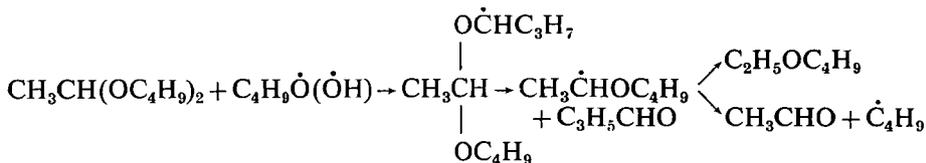
$$w_0 = k_p[\text{АООН}] + \frac{k_5 \cdot k_1^{1/2}}{k_6^{1/2}} [\text{АООН}]^{3/2}$$

Это выражение при $\frac{k_5 \cdot k_1^{1/2}}{k_6^{1/2}} = k_{ii}$ совпадает с эмпирическим уравнением и позволяет вычислить k_5 . Полагая, что $k_6 = 2 \cdot 10^9$ л/моль·сек [21], определена константа скорости реакции 1,1-дибутоксильных радикалов с гидропероксидом 1,1-дибутоксидана $k_5 = 4,6 \cdot 10^3$ л/моль·сек.

Продуктами превращений АООН в среде АН в инертной атмосфере [31] является бутилацетат, бутиловый спирт и в меньших количествах — масляный альдегид, уксусная кислота и бутилэтиловый эфир. Например, при полной конверсии АООН (120° , $[\text{АООН}]_0 = 0,25$ моль/л) получено 0,15 моль/л бутилацетата, 0,21 моль/л бутилового спирта, 0,01 моль/л масляного альдегида, 0,08 моль/л уксусной кислоты, и 0,02 моль/л бутилэтилового эфира. Эти соединения могут образовываться по следующей схеме:



Уксусная кислота, по-видимому, образуется при гидролизе бутилацетата и окисления уксусного альдегида. Последний и бутилэтиловый эфир при 120°C могут образоваться из моноалкоксиалкильного радикала:



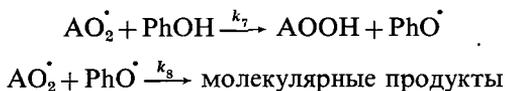
Судя по низкому выходу бутилэтилового эфира роль этой реакции в суммарном процессе невелика. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что состав продуктов разложения гидропероксидов 1,1-диалкоксиалканов и гидропероксидов алифатических простых эфиров во многом схож. Так, например, в продуктах окисления диэтилового эфира обнаружены [3] этиловый спирт, ацетальдегид, уксусная кислота, этилацетат и этилформиат. Этиловый

спирт и ацетальдегид образуются примерно в одинаковых количествах, больше всего обнаружено этилацетата.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных и известных литературных данных можно утверждать о сходстве путей образования продуктов окисления 1,1-диалкоксиалканов и алифатических простых эфиров, однако отсутствие кинетических закономерностей накопления продуктов реакции не позволяет предложить аргументированный механизм процесса.

Окисление 1,1-диалкоксиалканов в присутствии ингибиторов. Одной из важнейших проблем, стоящих при изучении жидкофазного радикально-цепного окисления органических соединений, имеющих большое практическое значение, является разработка эффективных методов торможения (ингибирования) реакции и определение возможностей использования для этой цели определенного класса ингибиторов.

Окисление и термоокислительная деструкция ацеталей тормозится соединениями фенольного ряда [32]. Особенности ингибированного окисления линейных ацеталей и эффективность ингибиторов различного строения были исследованы на примере 1,1-дибутоксизтана. Объектом испытаний служили широко распространенные ингибиторы: фенол, α -нафтол, 2,6-ди-*трет*-бутилфенол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, а также специально синтезированные по методу [33] производные 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил-2,4-диокса-3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)-1,3-дитиоциклопентан, 6,8-дифенил-7-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)-тридекан. Торможение окисления 1,1-дибутоксизтана происходит при добавлении ингибиторов фенольного ряда (PhOH), но не подавляется полностью даже при сравнительно больших концентрациях PhOH (при $[\text{PhOH}] \cong 10^{-2}$ моль/л), скорость окисления w стремится к пределу w_{∞} . Скорость окисления $w \sim w_i / [\text{PhOH}]_0$ и не зависит от давления кислорода при $p_{\text{O}_2} = (0,1 \div 1,0) \cdot 10^5$ Па. Найденные стехиометрические коэффициенты ингибирования для всех изученных соединений близки к 2 ($f = \tau w_i / [\text{PhOH}] \approx 2$, где τ — период индукции). Приведенные результаты согласуются с обрывом цепей последующим реакциям:



Линейная зависимость параметра $w_0/w - w/w_0$ от $[\text{PhOH}]$ [15] указывает на справедливость известного выражения для скорости ингибированного окисления:

$$w_0/w - w/w_0 = 2k_7[\text{PhOH}](w_i \cdot k_6)^{-1/2}$$

где $w = w_0$ при $[\text{PhOH}] = 0$. Это позволило определить для изученных PhOH величину отношения $k_7 \cdot k_6^{-1/2}$ и с учетом известного значения k_6 [37] вычислить константы скорости отрыва атома водорода от молекулы PhOH радикалами AO_2^{\cdot} (табл. XI).

Найденные значения k_7 близки к таковым для циклических ацеталей [13] и значительно ниже, чем для углеводов [1]. Очевидно, что в среде 1,1-дибутоксизтана молекулы PhOH находятся в ассоциированном состоянии

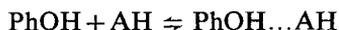
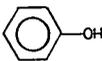
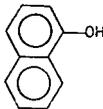
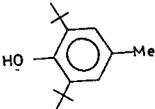
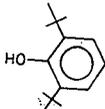
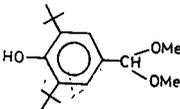
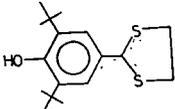
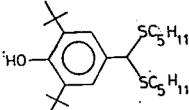


Таблица XI

Константы скорости реакции ингибиторов фенольного типа
с пероксирадикалами 1,1-дибутоксизтана
(60 °C, $w_1 = 4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л·сек, $k_6 = 2,3 \cdot 10^7$ л/моль·сек)

Ингибитор	$k_7 \cdot k_6^{-1/2}$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$k_7 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек	
		эффективная	истинная
	0,12	0,04	0,6
	3,56	1,63	24,1
	0,97	0,46	2,6
	0,86	0,41	—
	0,42	0,19	—
	0,97	0,46	—
	1,53	0,73	—

вследствии чего их наблюдаемая активность в реакции с радикалами $\text{AO}_2\cdot$ резко уменьшается. В условиях ингибированного окисления ($[\text{PhOH}] \ll [\text{АН}]$) концентрация мономерной формы PhOH^* равна:

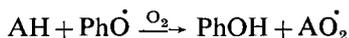
$$[\text{PhOH}] = [\text{PhOH}]_0 / (K[\text{АН}] + 1).$$

Вследствие этого значения k_7 (табл. XI) занижены в $(K[\text{АН}] + 1)$ раз. Для количественной оценки влияния сольватационных факторов на ингибирующую

способность PhOH методом ИК-спектроскопии была определена константа ассоциации (K), которая для пространственно-затрудненного фенола—2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола ≈ 1 л/моль, а для фенола и α -нафтола—2,7 и 3,0 соответственно. Это позволило найти истинные величины k_7 и сопоставить их с таковыми для окисляющегося этилбензола [15].

Истинные значения k_7 в 1,1-дибутоксигтане близки к таковым для этилбензола [1], который комплексов с PhOH не образует. Пространственно-затрудненные фенолы активнее незамещенного и в их ряду максимальную реакционную способность проявляют серусодержащие производные. Учитывая, что последние обладают способностью эффективно разлагать гидропероксиды без образования свободных радикалов [33], они представляются весьма интересными и перспективными антиоксидантами для полярных мономеров и полимеров.

В целом, рассмотренные ингибиторы не способны полностью подавить цепное окисление даже в условиях $[\text{PhOH}] \gtrsim 10^{-2}$ моль/л, что обусловлено протеканием реакции:



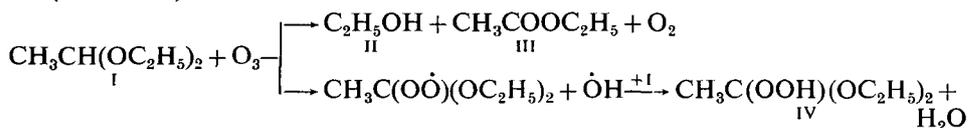
по которой в системе генерируются пероксирадикалы.

Добавки ароматических аминов сильно тормозят окисление ацеталей и при больших концентрациях подавляют окисление полностью. Из спектроскопической оценки комплексообразующих свойств 1,3-диоксацикланов [4] следует, что они образуют менее прочные ассоциаты с ароматическими аминами (неозон, $K=0,14$, 30°C) по сравнению с фенолами (α -нафтол, $K=11,3$, 30°C). Следовательно, для стабилизации ацеталей предпочтительнее ингибиторы класса ароматических аминов.

Кинетика и механизм реакции ацеталей и родственных соединений с озоном

Поиск путей интенсификации процесса окисления ацеталей представляет не только научный, но и практический интерес. Известно, что озон является эффективным окислителем, способным в мягких условиях быстро реагировать с органическими соединениями, в том числе и с ацетальями. Однако, исследования, посвященные изучению кинетики этой реакции, практически отсутствуют, вследствие чего механизм процесса не ясен. В настоящем разделе обзора рассмотрены основные результаты по изучению кинетики и механизма озонолиза линейных и циклических ацеталей.

Основными продуктами озонолиза 1,1-диэтоксигтана (I) при -20 — 60°C являются этиловый спирт (II), этилацетат (III), соответствующая гидроперекись (IV) и вода, которые на начальном периоде реакции накапливаются параллельно (табл. XII):



Выход этилового спирта и этилацетата на израсходованный ацеталь (I) незначительно увеличивается с ростом температуры от -20 до 60°C : $[\text{II}]/[\text{I}] = 0,7-0,8$, $[\text{III}]/[\text{I}] = 0,8-1$. При этом наблюдается накопление несколько больших количеств этилацетата, что, по-видимому, связано с озонированием части образующегося спирта (II), поскольку реакционная способность спиртов и ацеталей по отношению к озону близка, а глубина реакции по ацеталю (I) составила более 50% (табл. XII). С увеличением температуры от -20 до 60°C выход этилового спирта и этилацетата на израсходованный озон увеличивается \sim в 2 раза ($[\text{II}]/[\text{O}_3] = 0,8-1,6$, $[\text{III}]/[\text{O}_3] = 0,9-2$); в этих же условиях выход гидроперекиси (IV) и воды на израсходованный озон увеличивается в 20—36 раз ($[\text{IV}]/[\text{O}_3] = 0,01-0,36$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 0,02-0,40$) (табл. XII). Сопоставление

Таблица XII

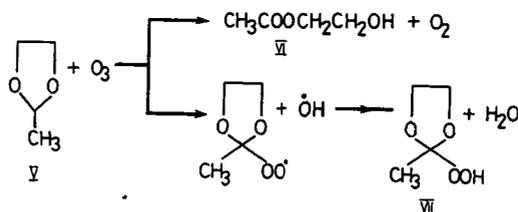
Влияние температуры на состав продуктов озонирования 1,1-диэтокситана (I) и 2-метил-1,3-диоксолана (V) на глубоких соединениях превращения^a

Исходный ацеталь	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Прореагировало, ммоль			Получено, ммоль					
		O_3	I	V	II	III	IV	H_2O	VI	VII
I	60	5,0	11,4		8,0	11,1	1,8	2,1		
	40	5,0	10,5		8,2	10,2	1,2	2,0		
	20	10,0	17,5		14,2	16,6	1,7	2,2		
	5	10,0	12,8		10,2	11,8	0,6	0,7		
	-20	10,0	10,8		8,5	9,0	0,2	0,1		
V	40	5,0		10,4				1,4	10,0	1,3
	20	5,0		6,1				0,9	5,7	0,9
	5	10,0		10,8				0	10,6	0
	-20	10,0		10,4				0	10,1	0

^a Озонирование проводится без растворителя; количество исходного вещества (I) и (V) 20 ммоль; конверсия 30—90%

этих результатов показывает, что с изменением температуры изменяется относительное содержание и суммарный выход продуктов реакции в расчете на израсходованный озон.

При озонировании 2-метил-1,3-диоксолана (V) ($-20-40^\circ\text{C}$) параллельно накапливаются моноацетат этиленгликоля (VI), соответствующая гидроперекись (VII) и вода; при температуре $\lesssim 5^\circ\text{C}$ соединение (VI) является практически единственным продуктом реакции (табл. XII).



В интервале $-20-40^{\circ}\text{C}$ выход ацетата (VI) на израсходованный ацеталь (V) изменяется слабо ($[\text{VI}]/[\text{V}]=0,93-0,98$); выход гидроперекиси (VI) и воды по отношению к израсходованному озону меняется следующим образом: $[\text{VII}]/[\text{O}_3]=0-0,28$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_3]=0-0,26$ (табл. XII).

Наличие значительных количеств воды и гидроперекисей (IV) и (VII) в продуктах озонирования соединений (I) и (V) при температурах выше 20°C свидетельствует об образовании радикалов в первичной реакции озона с ацетальными (I, V), подобное отмечали при озонировании тетрадекана [34].

Полученные экспериментальные результаты в совокупности с литературными данными о механизме реакции озона с насыщенными [34] и алкилароматическими [35] углеводородами, а также кислородсодержащими соединениями (эфирами, альдегидами) [36] позволяют выдвинуть предположение о двух направлениях озонлиза ацеталей—молекулярном и радикальном. В условиях, когда вклад реакций озона с продуктами пренебрежимо мал (конверсия ацетала $\lesssim 15\%$), а соответствующая гидроперекись не накапливается цепным путем (концентрация ацетала в $\text{CCl}_4=1\text{ M}$), выход воды и гидроперекиси на израсходованный озон является критерием доли радикального направления в первичной реакции озона с ацеталем. Для количественного учета вклада радикальных реакций в суммарный процесс проведены опыты, в которых анализировалось количество образующихся гидроперекиси и воды (при $-20-60^{\circ}\text{C}$) (табл. XIII).

Таблица XIII

Влияние температуры на образование гидроперекиси (IV, VI) и воды на начальной стадии озонирования ацеталей (I, V,) в CCl_4^a

Исходный ацеталь	Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	Получено, ммоль			Соотношение количеств		
		IV	VI	H_2O	IV/ O_3	VII/ O_3	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$
I	60	5,7		6,1	0,48		0,51
	50	3,6		4,2	0,38		0,42
	40	4,5		5,0	0,30		0,35
	20	2,3		2,2	0,19		0,19
	5	0,8		0,7	0,07		0,06
	-20	0		0	0		0
V	50		4,0	4,3		0,33	0,36
	40		3,0	3,3		0,25	0,27
	20		2,1	2,2		0,18	0,19
	5		0	0		0	0
	-20		0	0		0	0

^a Количество исходного ацетала (I, V) 100 ммоль ($c=1\text{ M}$); количество прореагировавшего озона 12 ммоль, конверсия ацеталей (I, V) 15%

Из анализа результатов, приведенных в табл. XIII следует, что радикальные процессы более характерны для линейных ацеталей (в нашем случае для соединения (I) при 60°C , $\sim 50\%$). Однако при температурах ниже 5°C доля радикального пути в суммарном процессе озонирования становится пренебрежимо малой. Для более строгого количественного учета образования свободных радикалов

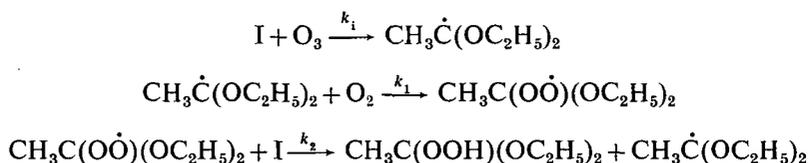
Таблица XIV

Скорость накопления гидроперекиси (IV) (w_{IV}), расходования озона (w_{O_3}) и инициирования (w_i) в зависимости от концентрации озона в газовой смеси $[O_3]$ при озонировании ацетала (I)^a

$c_{O_3} \cdot 10^5$, М	$w_{O_3} \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹	$w_{IV} \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹	$w_i \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹	w_i/w_{O_3}
4,0	2,2	0,7	0,7	0,3
6,6	3,7	1,1	1,3	0,4
11,7	8,5	1,7	3,4	0,4
32,1	23,2	3,3	13,0	0,6
55,8	15,5	2,2	6,0	0,4
84,2	34,6	3,3	13,5	0,4

^a 50 °С, исходная концентрация ацетала (I) 6,9 М

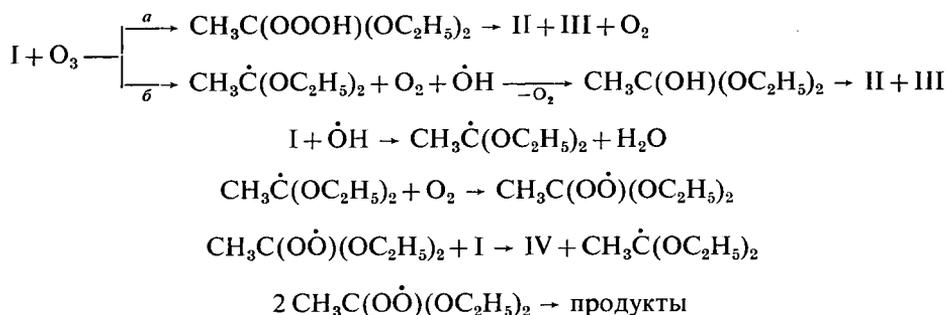
в реакции озона с ацеталами исследовалось озонированное окисление соединения (I) в условиях (50 °С), когда возможно цепное жидкофазное окисление [37]. При непрерывной подаче смеси озон-кислород в системе определяли начальные скорости накопления гидроперекиси w_{IV} и расходования озона w_{O_3} . В изученных условиях величина w_{O_3} прямо пропорциональна концентрации озона в газовой смеси $[O_3]$, а значения w_{IV} линейно зависят от величин $\sqrt{w_{O_3}}$, причем соотношение $w_{IV}/w_{O_3} \cong 1$ (табл. XIV). Полученные результаты удовлетворительно объясняются в рамках известного механизма цепного окисления ацеталей [4]:



$2 CH_3C(O\dot{O})(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{k_3}$ нерадикальные продукты озонированного окисления. Согласно этой схеме гидроперекись (IV) образуется цепным путем и скорость ее накопления $w_{IV} = k_2 \cdot k_3^{-1/2} \cdot [I] \cdot w_i^{1/2}$, где w_i — скорость образования радикалов в системе на стадии инициирования за счет реакции O_3 с ацеталем (I). При 50 °С значение $k_2 \cdot k_3^{-1/2} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ (л·моль⁻¹·сек⁻¹)^{1/2} [37], что позволило определить отношение w_i/w_{O_3} . Отношение w_i/w_{O_3} , характеризующее долю озона, пошедшего на образование свободных радикалов, слабо зависит от начальной концентрации озона и имеет невысокое значение ($0,45 \pm 0,15$) (табл. XIV). Полученный результат удовлетворительно согласуется с данными, приведенными в табл. XIII, при 50 °С отношение количества образовавшейся воды к израсходованному озону, характеризующее долю радикального направления в суммарном процессе, составляло 0,42.

Полученная величина эффективности инициирования озоном радикальных процессов свидетельствует о том, что наряду с образованием свободных радикалов, озон расходуется также при молекулярном взаимодействии с ацеталем

и суммарная схема озонированного окисления ацеталей имеет следующий вид:



При температурах ниже 5 °С доля озона, расходуемого на образование свободных радикалов (направление б) пренебрежимо мала и реакция протекает через стадию образования неустойчивого гидротриоксида (направление а). С ростом температуры (выше 5 °С) увеличивается доля озона, идущая на образование свободных радикалов, и в системе реализуется цепное жидкофазное окисление.

Стехиометрия реакции озона с ацетальями зависит от условий проведения процесса таких, как температура, концентрация ацетала и др. При проведении реакции в чистом субстрате с изменением температуры стехиометрия реакции (O_3 : ацеталь) меняется от 1:1 (-20—20 °С) до 1:2 (40—60 °С); полученные результаты указывают, что при повышенных температурах ацеталь расходуется в цепных процессах (табл. XII). При концентрациях субстрата, сравнимых с концентрацией озона, такого расходования ацетала практически не наблюдается, и стехиометрическое соотношение реагирующих веществ равно 1:1 (табл. XV). Это позволило количественно оценить реакционную способность

Таблица XV

Стехиометрия реакции озона с ацетальями (I, V)

Исходный ацеталь (с, M)	Температура реакции, °С	$c_{O_3} \cdot 10^3, M$		Стехиометрическое отношение O_3 /ацеталь
		начальная	конечная	
I ($1 \cdot 10^{-3}$)	5	1,4	0,40	0,98
	20	1,4	0,39	1,00
	40	1,4	0,38	1,00
V ($7 \cdot 10^{-4}$)	5	1,0	0,31	1,00
	25	1,0	0,32	1,00
	40	1,0	0,30	1,00

ацеталей различного строения по отношению и озону при помощи спектрофотометрического метода контроля за расходованием озона в статических условиях [38]. Кинетические кривые расходования O_3 имеют одинаковый вид для всех изученных соединений и удовлетворительно спрямляются в координатах $\ln ([O_3]_0/[O_3]) - \tau$, что указывает на первый порядок реакции по озону [39].

Псевдомономолекулярная константа скорости расщепления озона прямо пропорциональна начальной концентрации ацеталь и выражение для скорости озонирования изученных соединений имеет следующий вид:

$$w = k[O_3] \text{ [ацеталь].}$$

Величина k отражает суммарную реакционную способность ацеталь по отношению к озону, причем при 25 °С процесс более чем на 80% протекает молекулярным путем.

Таблица XVI

Бимолекулярные константы скорости реакции ацеталей с озоном (25 °С, CCl₄, [O₃] = (0,16 – 1,6) · 10⁻³, [АН] = (0,1 – 1) · 10⁻² моль/л)

Соединение	k л/моль·сек	Соединение	k л/моль·сек
$H_2COCH_2CH_2O$	10,1	$H_2C(OC_2H_5)_2$	0,7
$H_2COCH_2CH_2CH_2O$	0,9	$H_2C(OC_4H_9)_2$	0,8
$H_2COCH_2CH_2CH_2CH_2O$	4,7	$H_2C(OCH_2CH(CH_3)_2)_2$	0,9
$CH_3HCOCH_2CH_2O$	22,8	$H_2C(OC_5H_{11})_2$	1,0
$CH_3HCOCH_2CH_2CH_2O$	3,9	$H_2C(O-C_6H_{10})_2$	2,1
$CH_3HCOCH_2CH_2CH_2CH_2O$	11,5	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	3,1
$C_6H_5HCOCH_2CH_2O$	56,3	$CH_3CH(OC_5H_{11})_2$	2,3
$C_6H_5HCOCH_2CH_2CH_2O$	19,5	$C_3H_7CH(OC_4H_9)_2$	4,1

Из сравнения бимолекулярных констант скорости реакции 1,3-диоксацикланов с озоном (табл. XVI) видно, что активность ацеталей убывает в ряду 1,3-диоксолан > 1,3-диоксепан > 1,3-диоксан. Графический вид зависимости $\lg(k_n/k_6)$ от n (где $n = 5, 6, 7$) [39] аналогичен таковой для сольволиза хлорциклоалканов [40], и термического разложения циклических азоалканов [41]. Это указывает на то, что при озонлизе 1,3-диоксацикланов в переходном состоянии на циклоацетальном фрагменте возникает дефицит электронной плотности, причем C²-углеродный атом кольца переходит из sp^3 в sp^2 -гибридизованное состояние. Стабилизация возникающей положительно заряженной частицы осуществляется как неподеленными электронными парами атомов кислорода, так и заместителями у C² углеродного атома цикла. С этим связано повышение реакционной способности при введении во второе положение цикла алкильного и, особенно, фенильного заместителей. Наблюдаемый эффект максимален для 1,3-диоксанов, т. к. шестичленные циклы наименее напряжены, вследствие чего сбразующиеся из них промежуточные частицы обладают плоской структурой и p_z -орбиталь планарна неподеленным электронным парам атомов кислорода и π -орбиталь фенильного заместителя. Переходное состояние

с тригональным C^2 атомом углерода в случае семи- и, особенно, пятизвенных 1,3-диоксациклов в большей степени отклонено от плоской структуры, вследствие чего стабилизирующее сопряжение заместителя с p_z -орбиталью менее эффективно.

1,3-Диоксаны, содержащие метильные группы при C^4 -атоме, в 2—3 раза активнее незамещенного аналога, что связано с их большей конформационной устойчивостью. Метильные группы в пятом положении не влияют на величину константы скорости реакции с озоном, и активность спиродиоксана хорошо совпадает с удвоенной способностью 5,5-диметил-1,3-диоксана.

Из рассмотрения активности 1,1-диалкоксиалканов различного строения (табл. XVI) следует, что с увеличением молекулярной массы алкоксильной группы реакционная способность ацеталей при озонировании возрастает.

Известно [12], что реакции ацеталей с озоном благоприятствует антиперипланарное расположение связи $C-N$ ацетальной функции к неподеленным электронным парам атомов кислорода. Поэтому увеличение объема спиртовой части молекулы, по-видимому, вызывает снижение скорости вращения молекулы вокруг связей $C-O$ и приводит к увеличению времени пребывания молекулы в благоприятной конформации.

Производные уксусного и масляного альдегидов существенно активнее соответствующих формалей. Очевидно, алкил увеличивает положительный заряд на атоме C^1 в переходном состоянии, тем самым понижая энергию активации лимитирующей стадии.

Особенностью озонированного окисления циклических ацеталей первично-вторичных и первично-третичных диолов-1,3 является параллельное образование двух изомерных моноэфиров [42]. На примере 4-метил-, 4,4-диметил- и 2,4-диметил-1,3-диоксанов было установлено, что суммарный выход моноэфиров составляет 80—95% (табл. XVII).

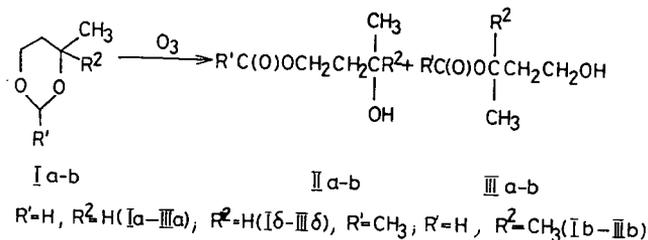
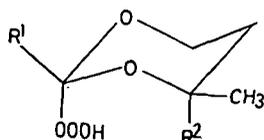


Таблица XVII
Озонирование 4-метил-1,9-диоксанов (Ia-в)

Исходные соединения	Т, °С	Время, ч	O ₃ , ммоль		Количество ацетала, ммоль		Суммарное количество окси эфиров, ммоль	Количество гидроперексидов, ммоль
			пропущено	прореагировало	начальное	конечное		
Ia	-50	27	2,1	1,3	2,9	1,3	1,3	—
	15	25	1,9	1,5	2,9	1,4	1,2	0,2
	50	15	1,3	1,2	2,9	1,4	1,3	0,4
Ib	15	17	1,3	1,2	2,8	1,2	1,1	—
	15	22	1,7	1,5	2,8	1,3	1,3	—

В соответствии с [42] моноэфир образуется в результате конкурентного распада гидротриоксида



с разрывом C^2-O^1 либо C^2-O^3 связей. В температурном интервале $-50-50^\circ C$ основными продуктами являются моноэфиры диолов-1,3 с ацилированной первичной гидроксильной группой (табл. XVIII). Более селективный распад

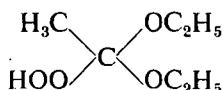
Таблица XVIII

Состав продуктов озонлиза 1,3-диоксациклянов при различных температурах

Исходные соединения	Соотношение изомеров (II)/(III)		
	$-50^\circ C$	$+15^\circ C$	$+50^\circ C$
Ia	2,0:1,0	2,0:1,0	2,0:1,0
Iб	2,5:1,0	2,0:1,0	2,0:1,0
Iв	7,0:1,0	3,0:1,0	2,0:1,0

гидротриоксида 4,4-диметил-1,3-диоксана ($-50^\circ C$ и $+15^\circ C$) может быть объяснен наличием стерической декомпресси между 1,3-*син*-аксиальными группами O_3H и CH_3 . Косвенным подтверждением этому может служить то, что величина $E_{III} - E_{II} \approx 2,0$ ккал/моль (табл. XVIII) хорошо совпадает с величиной энергии 1,3-диоксиального отталкивания в *цис*-3-метилциклогексаноле (2,4 ккал/моль [43]). Постоянство отношения (II)/(III) для 4-метил- и 2,4-диметил-1,3-диоксанов легко объясняется тем, что в соответствующих гидротриоксидах 1,3-диоксальное взаимодействие отсутствует.

Как было показано выше (табл. XII), на начальных стадиях озонирования окисления ацеталей при $T \geq 25^\circ C$ в заметных количествах образуются соответствующие гидропероксиды (АООН). Этим была продиктована необходимость изучения основных закономерностей реакции АООН с O_3 . В качестве модельного АООН был выбран гидропероксид 1,1-диэтокситана



выделенный из продуктов цепного окисления в виде натриевого производного. Строение АООН было доказано ИК- и ПМР-спектроскопией [44].

В реакции АООН с O_3 параллельно образуются этиловый спирт (EtOH) и этилацетат (CH_3COOEt). В условиях $\sim 100\%$ конверсии АООН ($12^\circ C$, $[АООН]_0 \approx 0,07$ моль/л) образуются: $[EtOH] = 0,06$ моль/л, $[CH_3COOEt] = 0,06$ моль/л. Из зависимости скорости расходования озона w_{O_3} от начальной концентрации O_3 и АООН (табл. XIX) следует, что бимолекулярная константа k (л/моль·сек)

Таблица XIX

Зависимость скорости (w_{O_3}) и эффективной бимолекулярной константы скорости (k) расходования озона от температуры и состава реакционной смеси

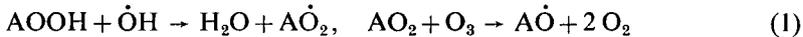
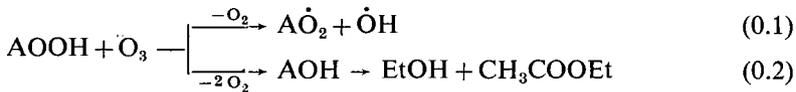
$[O_3] \cdot 10^3$ моль/л	$[AOOH] \cdot 10^3$ моль/л	$w_{O_3} \cdot 10^6$ моль · сек	$k = \frac{w_{O_3}}{[AOOH][O_3]}$ л/моль · сек	$\sqrt{\frac{[O_3]_0}{[AOOH]}}$
9 °C				
8,8	5,9	6,4	1,2	0,39
9,9	3,7	4,6	1,3	0,52
19,5	5,9	15,0	1,3	0,57
20,6	2,9	7,1	1,2	0,84
24,0	4,4	12,1	1,1	0,74
24,6	2,0	5,6	1,1	1,1
29,5	4,4	16,0	1,2	0,82
22 °C				
9,4	0,3	6,4	22,7	1,77
11,4	1,5	19,2	11,2	0,87
12,0	1,3	21,8	14,0	0,96
16,3	3,0	58,0	11,9	0,74
18,0	1,3	41,4	17,7	1,18
21,7	0,25	18,0	33,2	2,95
22,0	0,65	28,0	19,6	1,84

при 9 °C постоянна, а при 22 °C возрастает прямо пропорционально величине $\sqrt{[O_3]_0/[AOOH]_0}$. В целом, эмпирическое выражение для скорости расходования озона имеет вид:

$$w_{O_3} = k'[AOOH][O_3] + k_v[AOOH]^{1/2}[O_3]^{3/2}$$

и при 22 °C $k' = 4,5$ л/моль · сек, $k_v = 9,6$ л/моль · сек.

Сложный процесс взаимодействия AOOH с O_3 можно представить схемой:



Принимая, согласно [45], вероятность выхода радикалов в объем в реакции гидропероксида с O_3 равной $\sim 0,5$, т. е. $k_{0.1} \approx k_{0.2}$; $k_0 = 2k_{0.1}$, в стационарном режиме имеем:

$$w_{O_3} = k_0[AOOH][O_3] + \frac{k_1}{\sqrt{k_3}} [O_3] \sqrt{k_{0.1}[AOOH][O_3]}$$

Это выражение хорошо совпадает с эмпирически найденным при $k'_1 = k_0 = 2k_{0,1}$ и позволяет вычислить значения констант скорости реакции АООН с $O_3(k_0)$ и $AO_2 + O_3(k_1)$ $k_0 = 1,2$ л/моль·сек при 9 °С; $k_0 = 4,5$ л/моль·сек, $k_1 = 1,9 \cdot 10^4$ л/моль·сек при 22 °С. Интересно, что по известным данным величины констант скорости реакций пероксирадикалов цикло- $C_6H_{11}O_2$, CH_3O_2 и $C_6H_5C(CH_3)_2O_2$ с O_3 лежат в пределах $2 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$ л/моль·сек [43—47].

В результате изучения реакции озона с циклическими и линейными ацетальми установлено, что их высокая реакционная способность обусловлена наличием С—Н связи, смежной с двумя атомами кислорода, причем реакция затрагивает углерод-водородную связь, расположенную антиперипланарно по отношению к неподеленным электронным парам соседних атомов кислорода [12]. Рассматривая ортоэфир (триалкоксиметан) в качестве производных линейных формалей (диалкоксиметанов), в которых атом водорода замещен на алкоксигруппу, представлялось важным изучить поведение связи С—Н, смежной с тремя атомами кислорода, по отношению к озону и возможность использования этой реакции в препаративных целях.

Основными продуктами озонирования этилортоформиата являются диэтилкарбонат (II) и этиловый спирт (III), которые накапливаются параллельно (табл. XX):

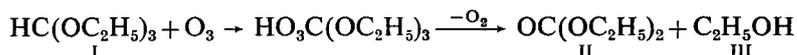


Таблица XX

Озонирование этилортоформиата (I) (исходное количество I = 6,8 ммоль)

Т, °С	Время реакции, мин	Озон, ммоль		I, ммоль		Продукты, ммоль			
		пропущено	прореагировало	прореагировало	превращение	II	III	IV	V
-50	5	0,45	—	0,1	—	0,10	0,10	—	—
	25	2,15	0,5	0,4	5,9	0,20	0,30	0,05	—
	40	3,85	1,0	0,8	11,8	0,60	0,65	0,15	0,01
0	5	0,45	—	0,15	2,2	0,13	0,15	0,05	—
	25	2,15	1,2	1,0	14,8	0,60	0,85	0,30	0,03
20	5	0,45	—	0,25	3,7	0,18	0,25	0,05	—
	25	2,15	0,9	0,9	13,3	0,60	0,70	0,30	0,06

В меньших количествах образуются этилформиат (IV) и при 0—20 °С, пероксидные соединения (V). В специальных опытах, проведенных на большую глубину, в продуктах реакции идентифицирована уксусная кислота (VI). На начальных стадиях процесса соединения II и III накапливаются приблизительно в равных количествах, при увеличении глубины реакции наблюдается увеличение выхода спирта. В изученном интервале температур выход диэтилкарбоната и этилового спирта на израсходованный ортоэфир и озон ниже единицы и соответственно составляет: $II/I = 0,7 \pm 0,1$, $II/O_3 = 0,6 \pm 0,1$, $III/I \approx III/O_3 \approx 0,8$. Выход этилформиата на израсходованные реагенты (O_3, I) несколько ниже:

$IV/O_3=IV/I \approx 0,15-0,33$. Отношение содержания пероксидных соединений в продуктах реакции к израсходованному озону может служить мерой доли цепного окисления в общем балансе превращения. В условиях опыта при $0-20^\circ\text{C}$ это отношение не превышало величины $0,07$, (табл. XX), т. е. цепная реакция в заметной степени не протекала.

С увеличением конверсии ортоэфира выход диэтилкарбоната на израсходованный ортоэфир падает, так в одном из опытов при 0°C и глубине превращения $I \approx 90\%$ состав продуктов следующий: II = 1,5, III = 5,5 IV = 2,0, V = 0,02, VI = 0,3 ммоль (начальное количество ортоэфира составило 6,8 ммоль). Низкое значение отношения $II/I \approx 0,2$ может свидетельствовать о том, что часть образующегося диэтилкарбоната вовлекается во вторичные реакции.

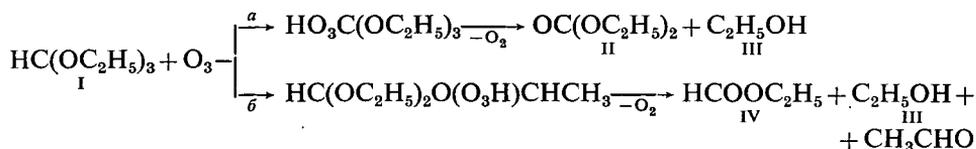
Кинетические закономерности реакции этилортоформиата с озоном изучали в растворе CCl_4 , опыты проводили при $[I]_0 \gg [O_3]_0$, где $[I]_0$ и $[O_3]_0$ — исходные концентрации ортоэфира и озона соответственно. Как видно, озон расходуется псевдомономолекулярно с константой скорости $k' = k[I]_0$. С увеличением $[I]$ псевдомономолекулярная константа скорости линейно возрастает, т. е. порядок реакции по I также первый. Следовательно, начальные скорости расходования озона подчиняются уравнению второго порядка $w = k[I][O_3]$. Зависимость константы скорости реакции k от температуры приведена ниже:

Температура, $^\circ\text{C}$	10	20	35	50
k , л/моль·сек	0,42	0,60	2,8	5,4

Энергия активации озонлиза этилортоформиата $E = 13,0 \pm 1,6$ ккал/моль и $k = 3 \cdot 10^9 \exp. (-13\,000/RT)$ л/моль·сек. Из сравнения бимолекулярных констант скорости реакции озона со спиртами [48], линейными ацетальдами [49] и ортоэфиром при 20°C (k , л/моль·сек) следует, что активности этилортоформиата и диэтоксиметана близки и примерно вдвое превосходят активность этилового спирта и значительно уступают 1,1-диэтоксигтану:

$$k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} : k_{\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3} : k_{\text{H}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2} : k_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2} = 0,35 : 0,60 : 0,70 : 3,1.$$

Схему процесса можно представить как результат взаимодействия озона с ортоэфиром по двум направлениям:



Для оценки вклада направления a и b в суммарный процесс (при конверсии $I \leq 15\%$) использовали отношения количества образовавшегося продукта II и IV к израсходованному ортоэфиру I. В интервале $-50-20^\circ\text{C}$ значения отношений изменяются слабо и соответственно равны: $II/I = 0,60-0,75$, $IV/I = 0,26-0,33$. Следовательно, атака озоном C—H связи, смежной с тремя атомами кислорода, является преимущественным направлением процесса озонлиза и составляет $\sim 60-75\%$.

Наличие в продуктах реакции соединений перекисного характера, по-видимому, связано с протеканием в системе радикально-цепного окисления, что известно для гем-диалкоксиялканов [37].

Однако в изученных условиях выход пероксисоединений на израсходованный этилортоформиат не превышает 7%, следовательно, эффективность инициирования радикальных процессов при озонлизе ортоэфира ($-50-20^{\circ}\text{C}$) имеет довольно низкое значение, и озон в основном, расходуется на реакцию, протекающую по нерадикальному механизму.

Таким образом, в ряду алканы, простые эфиры, 1,1-диалкоксиалканы и 1,1,1-триалкоксиметаны, доля молекулярного направления расходования озона возрастает.

Сравнение реакционной способности алканов, моно- и диалкоксиалканов линейной и циклической структуры

Результаты проведенного исследования показали, что инициированное окисление ацеталей молекулярным кислородом—сложный радикально цепной процесс, обладающий рядом особенностей, отличающих его от окисления и углеводов, и близких по строению алифатических и циклических эфиров.

Установлено, что зарождение цепей в окисляющихся линейных и циклических ацетялях протекает по тримолекулярной реакции, при этом наблюдается первый порядок по кислороду и второй—по субстрату. Доказано, что образование свободных радикалов на начальных стадиях окисления ацеталей преимущественно происходит в результате отрыва атома водорода от С—Н связи при атоме углерода, смежного с двумя атомами кислорода.

Из сопоставления скоростей зарождения цепей при окислении диалкоксиалканов (1,1-дибутоксидэтана— w_0^I , дибутоксиметана— w_0^{II}) и алканов (н-декан— w_0^{III} , гексан— w_0^{IV}) следует, что замена двух метиленовых групп в алкане на атомы кислорода приводит к значительному увеличению активности молекул в реакции с кислородом ($w_0^I : w_0^{II} : w_0^{III} : w_0^{IV} = 70 : 13 : 2,6 : 1,6$; 150°C). Наблюдаемое нельзя объяснить лишь уменьшением энергии разрыва атакуемой С—Н связи. По-видимому, имеет место существенное влияние структуры переходного состояния при взаимодействии O_2 с полярными молекулами ацеталей и неполярным углеводородом на величину k_0 .

Ацетали, как большинство углеводов и кислородсодержащих соединений, окисляются по свободнорадикальному цепному механизму с квадратичным обрывом цепей на пероксирадикалах, содержащих ацетальный фрагмент, окисляемость ацеталей близка к окисляемости простых эфиров и существенно выше таковой для насыщенных углеводов (табл. XXI). На основании измеренных значений констант скорости продолжения (k_2) и обрыва цепей (k_6) окисления наблюдаемое можно объяснить влиянием ацетального фрагмента на реакционную способность ацетальпероксирадикалов.

Парциальные константы скорости продолжения цепей для ацеталей в ~ 200 раз превосходят таковые для углеводов (табл. XXI). Специфика взаимодействия ацеталей с молекулярным кислородом и пероксирадикалами связана с наличием двух атомов кислорода, значительно ослабляющих соседние С—Н связи. Поскольку, при этом происходит преимущественный отрыв атома водорода от углерод-водородной связи, смежной с двумя атомами кислорода, с образованием диалкоксиалкильного радикала, свободная валентность которого частично стабилизирована за счет взаимодействия свободного электрона с

Таблица XXI

Кинетические параметры окисления некоторых соединений молекулярным кислородом (60°)

Соединение	$(k_2 \cdot k_6^{-1/2}) \cdot 10^3$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$k_6 \cdot 10^{-7}$	k_2 л/моль·сек	k_2^H
CH ₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂	1,8	2,3	8,4	8,4
H ₂ C(OC ₂ H ₅) ₂	0,63	7,8	5,6	2,8
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OSCH ₂ CH ₂ CH ₃	0,56	6,7	4,5	1,1
ц-C ₆ H ₁₂	0,2	0,5	0,5	0,04

p-электронами атомов кислорода. Аналогичная стабилизация имеет место в кислородсодержащих соединениях (спиртах, сложных эфирах) [2].

Окислением ацеталей в присутствии гидропероксида кумила, как источника однотипных пероксирадикалов, определены константы скорости реакции ацеталей с кумилпероксирадикалами (k_2'). Установлено, что все метиленовые группы ацетала атакуются кумилпероксирадикалами, однако наибольшей реакционной способностью обладает С—Н связь атома углерода, смежного с двумя атомами кислорода. Значения констант k_2' увеличиваются ~5–7 раз при переходе от формальдегида к ацетальям, а увеличение числа метиленовых групп в молекуле ацетала лишь незначительно изменяет величину k_2' . На основании сопоставления полученных результатов с известными из литературы значениями k_2' для углеводов [21] выявлено значительное увеличение реакционной способности молекул при наличии в углеводородной цепи двух гетероатомов (70 °С, k_2'/H (декан): k_2'/H (дибутоксиметан) = 1:200).

В результате изучения ингибированного окисления ацеталей установлен механизм реакции, найденные стехиометрические коэффициенты ингибирования близки к двум. При окислении ацеталей фенолы и нафтолы являются слабыми ингибиторами. Эффективные константы скорости ингибирования $k_7^{\text{эф}}$ примерно на порядок меньше, чем в углеводородах. Большое различие этих величин, как было установлено, связано с образованием ассоциата между молекулами ацетала и ингибитора. Наиболее прочные ассоциаты образуют фенолы, что определяет предпочтительность использования в качестве антиоксидантов пространственно-затрудненных ароматических аминов. На основании измеренных величин констант скорости обрыва цепей и термодинамических параметров Н-связи между молекулами ацетала и ингибитора были рассчитаны значения констант скорости ингибирования. Они оказались сравнимыми со значениями констант в окисляющихся углеводородах (этилбензол [1]).

Установлено, что первичным молекулярным продуктом окисления ацеталей является гидропероксид. В развившемся окислении, наряду с гидропероксидом, параллельно накапливаются спирты, сложные эфиры, альдегиды и карбоновые кислоты. Брутто-распад и распад гидропероксидов ацеталей на радикалы происходит по мономолекулярной реакции. Экспериментально найдено, что образование радикалов с участием молекул гидропероксида и исходного ацетала, а также продуктов его окисления незначительно, поскольку происходит образование кинетически неактивного комплекса: АООН... ацеталь. Доказано, что

вклад радикально-цепного процесса в брутто-распад гидропероксида в среде ацетала составляет $\sim 50\%$.

Результаты исследований реакции ацеталей с озоном [39, 42], а также известные литературные данные [12, 50] косвенно свидетельствуют об образовании в переходном состоянии ионной пары $[A^{\oplus} \dots HO_3^{\ominus}]$, которая затем рекомбинирует с образованием гидротриоксида. Подробное изучение состава продуктов в диапазоне температур $-20-60^\circ C$ показывает, что разложение гидротриоксида может осуществляться молекулярным и радикальным путем, причем при температуре ниже $5^\circ C$ радикальное направление процесса ничтожно.

Следует отметить, что радикальные процессы более характерны для линейных ацеталей (при $60^\circ C$, $\sim 50\%$), при повышенных температурах реализуется цепной процесс окисления 1,1-диалкокисалкана, инициированного O_3 , с образованием соответствующего гидротриоксида. В результате кинетического исследования гидропероксида с озоном выявлены два пути его расходования: цепной, протекающий со скоростью $w_{O_3} = k_v \cdot [AOOH]^{1/2} \cdot [O_3]^{3/2}$, и нецепной, $w_{O_3} = k_0 \cdot [AOOH] \cdot [O_3]$.

Полученные результаты позволили разработать селективные методы получения гидропероксидов, сложных эфиров, моноэфиров гликолей и диалкилкарбонатов окислением ацеталей и родственных соединений молекулярным кислородом и озоном. Конверсия реагентов близка к количественной и селективность образования целевых продуктов составляет $70-95\%$ [49].

Литература

- [1] Эмануэль, Н. М., Е. Т. Денисов, З. К. Майзус: Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. «Наука», Москва, 1965.
- [2] Денисов, Е. Т., Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков: Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. «Наука и техника», Минск, 1975.
- [3] Эмануэль, Н. М., Г. Е. Заиков, З. К. Майзус: Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. Москва, 1973.
- [4] Рахманкулов, Д. Л., Р. А. Караханов, С. С. Злотский, Е. А. Кантор, У. Б. Имашев, А. М. Сыркин: Технология органических веществ, том 5. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов. Москва, 1979.
- [5] Mitteil, H., H. E. Seyfarth, A. Hesse: Chem. Ber., **100**, 2491 (1967).
- [6] Wolpers, J., W. Ziegenbein: Tetrahed. Lett., **1971**, 3889.
- [7] Seyfarth, H. E., A. Rieche, A. Hesse: Chem. Ber., **100**, 624 (1967).
- [8] Ikeda, C. K., R. A. Braun, R. Sorenson: J. Org. Chem., **29**, 286 (1964).
- [9] Seyfarth, H. E.: Chem. Ber., **101**, 2069 (1968).
- [10] Seyfarth, H. E.: Z. Chem., **9**, 150 (1969).
- [11] Deslongchamps, P., P. Atlani, D. Féchel, A. Malaval, C. Moreau: Can. J. Chem., **52**, 3651 (1974).
- [12] Deslongchamps, P.: Tetrahedron, **31**, 2463 (1975).
- [13] Рахманкулов, Д. Л., С. С. Злотский, В. С. Мартемьянов, Р. А. Караханов, М. Барток: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **95**, 267 (1977).
- [14] Варданян, Р. Л., И. Г. Вернер, Е. Т. Денисов: Кинетика и катализ, **14**, 575 (1973).
- [15] Эстрина, Г. Я., С. А. Агишева, М. Р. Скурко, Э. М. Курамшин, У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. орг. хим., **17**, 2573 (1981).
- [16] Яновская, Л. А.: Докл. АН СССР, **241**, 129 (1978).
- [17] Рахманкулов, Д. Л., В. С. Мартемьянов, С. А. Агишева, В. А. Бродин, С. С. Злотский: Хим. гетероцикл. соед., **1975**, 1190.
- [18] Ковтун, Г. А., А. А. Казанцев, А. Л. Александров: Изв. АН СССР, Сер. хим., **1978**, 2635.
- [19] Саматов, У. Я., А. Л. Александров, И. Р. Ахунов: Изв. АН ССР, Сер. хим., **1978**, 2254.
- [20] Злотский, С. С., С. А. Агишева, А. Л. Александров: Нефтехимия, **15**, 742 (1975).
- [21] Денисов, Е. Т.: Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. «Наука», Москва, 1971.

- [22] *Howard, J. A.*: Adv. Free Radical Chem., **4**, 49 (1972).
- [23] *Денисов, Е. Т.*: Успехи химии, **39**, 62 (1970).
- [24] *Vennett, J. E., R. Summers*: Can. J. Chem., **52**, 1377 (1974).
- [25] *Эстрина, Г. Я., С. А. Агишева, Э. М. Курамшин, У. Б. Имашев, Р. А. Караханов, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов*: Арм. хим. ж., **32**, 975 (1979).
- [26] *Эстрина, Г. Я., С. А. Агишева, Э. М. Курамшин, У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов*: Нефтехимия, **20**, 273 (1980).
- [27] *Adamic, K., J. A. Howard, K. U. Ingold*: Can. J. Chem., **47**, 3804 (1969).
- [28] *Hendry, D. A.*: J. Amer. Chem. Soc., **89**, 5433 (1967).
- [29] *Привалова, Л. Г., З. К. Майзус*: Изв. АН СССР, Сер. хим., **1964**, 281.
- [30] *Антоновский, В. Л., Е. Т. Денисов, Л. В. Солнцева*: Кинетика и катализ, **7**, 409 (1966).
- [31] *Эстрина, Г. Я., Э. М. Курамшин, У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов*: Ж. орг. хим., **16**, 1598 (1980).
- [32] *Агишера, С. С., А. Л. Александров, В. С. Мартельянов, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов*: Ж. прикл. хим., **50**, 939 (1977).
- [33] *Скурко, М. Р., П. С. Белов, У. Б. Имашев, К. Бяшимов, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов*: Изв. АН Туркм. ССР, Сер. физ.-техн. хим. и геол. наук, **1979**, 123.
- [34] *Разумовский, С. Д., А. А. Кефели, Г. Б. Заиков*: Ж. орг. хим., **7**, 2044 (1971).
- [35] *Шерешовец, В. В.*: Канд. дисс., ОИХФ, Черногловка, 1978.
- [36] *Stary, F. E., D. E. Emge, R. W. Murray*: J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1880 (1976).
- [37] *Агишева, С. А., Эстрина Г. Я., У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов*: Ж. прикл. хим., **51**, 2304 (1978).
- [38] *Комиссаров, В. Д., А. Я. Герчиков*: Кинетика и катализ, **15**, 916 (1974).
- [39] *Брудник, Б. М., С. С. Злотский, У. Б. Имашев, Д. Л. Рахманкулов*: Докл. АН СССР, **241**, 129 (1978).
- [40] *Brown, H. C., M. Borkowski*: J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1894 (1952).
- [41] *Hinz, J., C. Rüchardt*: Liebigs Ann. Chem., **765**, 94 (1972).
- [42] *Брудник, Б. М., Л. В. Спирихин, Э. М. Курамшин, У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов*: Ж. орг. хим., **16**, 1281 (1980).
- [43] *Hanack, H.*: Conformation Theory, Acad. Press, N. Y., **3**, 16 (1980).
- [44] *Brudnik, V. M., I. N. Komissarova, E. M. Kuramshin, U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov*: React. Kinet. Catal. Lett., **13**, 97 (1980).
- [45] *Шерешовец, В. В., В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов*: Изв. АН СССР, Сер. хим., **1978**, 2482.
- [46] *Комиссаров, В. Д., Л. Г. Галимова, И. Н. Комиссарова, В. В. Шерешовец, Е. Т. Денисов*: Докл. АН СССР, **235**, 1350 (1977).
- [47] *Комиссаров, В. Д., И. Н. Комиссарова, Г. К. Фаррахова, Е. Т. Денисов*: Изв. АН СССР, Сер. хим., **1979**, 1205.
- [48] *Герчиков, А. Я., Е. П. Кузнецова, Е. Т. Денисов*: Кинетика и катализ, **15**, 509 (1974).
- [49] *Брудник, Б. М.*: Канд. дисс., УНИ, Уфа, 1980.
- [50] *Nangia, P. S., S. W. Benson*: J. Amer. Chem. Soc., **102**, 3105 (1980).

OXIDATION OF ACETALS WITH MOLECULAR OXYGEN AND OZONE IN LIQUID PHASE

*E. M. Kuramshin, U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov,
M. Bartók, Á. Molnár*

Kinetics and mechanism of oxidation of 1,1-dialkoxyalkanes and related compounds with molecular oxygen and ozone have been investigated in liquid phase. Connection of structure and reactivity of acetals in reaction with peroxyradicals of different kinds have been discussed. Interpretations of quantitative reaction parameters have been treated. Mechanism of ozonolysis of acetals and their derivatives as well as effects of structure and temperature on reaction rate and reaction directions have been interpreted. Some characteristics of the investigated transformations have been elucidated.