

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАЦИКЛАНОВ В РЕАКЦИИ С ОЗОНОМ

Э. М. КУРАМШИН, Л. Г. КУЛАК, С. С. ЗЛОТСКИЙ, Д. Л. РАХМАНКУЛОВ
Уфимский нефтяной институт, г. Уфа

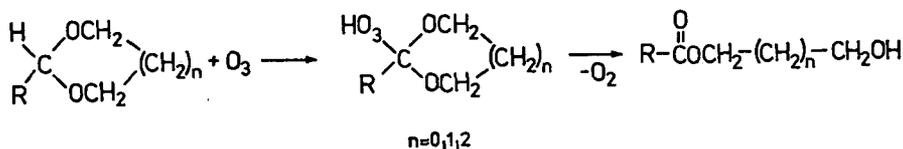
Й. ЦОМБОШ, М. БАРТОК

Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 6 декабря 1982 г.)

При изучении кинетики реакции пяти- и шестизвенных формалей, ацеталей и кеталей с озоном установлено, что заместители при C^4 , C^5 , C^6 — атомах цикла практически невли-
яют на активность формалей, увеличивают реакционную способность ацеталей на ~30—70%,
а кеталей — в 6—10 раз. Во всех случаях максимальный эффект наблюдается для 1,3-диокс-
анов. Найдено, что в пятизвенных кеталах активность третичной связи $C-H$ находящийся
в α -положении к атому кислорода более чем на порядок ниже таковой для $C-H$, смежной
с двумя гетероатомами.

Известно, что циклические ацетали под действием озона превращаются
в соответствующие моноэфиры гликолей с количественным выходом [1, 2].
Предполагается, что озонлиз ацеталей протекает по механизму 1,3-диполяр-
ного внедрения молекулы озона по ацетальной $C-H$ связи с образованием
лабильного гидротриоксида [1, 3, 4], последующий распад которого приводит
к образованию продуктов реакции [5]:



Ранее нами подробно изучено влияние природы заместителей при C^2 -
атоме цикла на реакционную способность ацеталей [6]. Найдено, что электро-
нодонорные группы увеличивают скорость реакции [4, 7], а электроноакцеп-
торные группы приводят к ее снижению [1, 4]. Продолжая эти исследования
мы изучили влияние заместителей при C^4 , C^5 , C^6 — атомах цикла на реакцион-
ную способность 1,3-диоксацикланов.

Экспериментальная часть

Синтез изученных соединений (I—XV) осуществляли по известной методике [8], взаимодействием параформальдегида (либо ацетальдегида, ацетона) с этилен-, пропиленгликолем и их производными. Физико-химические константы синтезированных соединений (I—XV) соответствовали литературным значениям [9].

Кинетику озонолиза 1,3-диоксацикланов изучали в статических условиях спектрофотометрически по расходу озона в растворе CCl_4 при 18° . Опыты проводили в кварцевой термостатируемой ячейке, помещенной в кюветную камеру спектрофотометра «Вебсман—5260». Содержание ацетала в исходной реакционной смеси $[\text{АН}]_0$ изменяли от $0,2 \cdot 10^{-3}$ до $0,1$ моль/л, начальную концентрацию озона $[\text{O}_3]_0$ от $0,4 \cdot 10^{-4}$ до $16,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворы: (O_3 — CCl_4) и (ацеталь— CCl_4) готовили раздельно. После термостатирования эти растворы смешивали в ячейке и следили за расходом озона при $\lambda = 270$ — 280 нм. Регистрация изменения оптической плотности во времени осуществлялась автоматически.

Было установлено, что кинетические кривые для всех исследованных соединений (I—XV) имеют одинаковый вид и спрямляются в координатах: $\ln([\text{O}_3]_0/[\text{O}_3])$ — время (Рис. 1). В этих условиях озон расходуется псевдомономолекулярно с константой скорости $k' = V_{\text{O}_3}/[\text{O}_3]_0$. С увеличением концентрации ацетала в растворе константа скорости k' линейно возрастает (Рис. 2). Следовательно, начальная скорость расходу озона V_{O_3} подчиняется уравнению второго порядка:

$$V_{\text{O}_3} = k [\text{АН}][\text{O}_3]$$

Константы скорости реакции озона с 1,3-диоксацикланами (I—XV) приведены в таблице I.

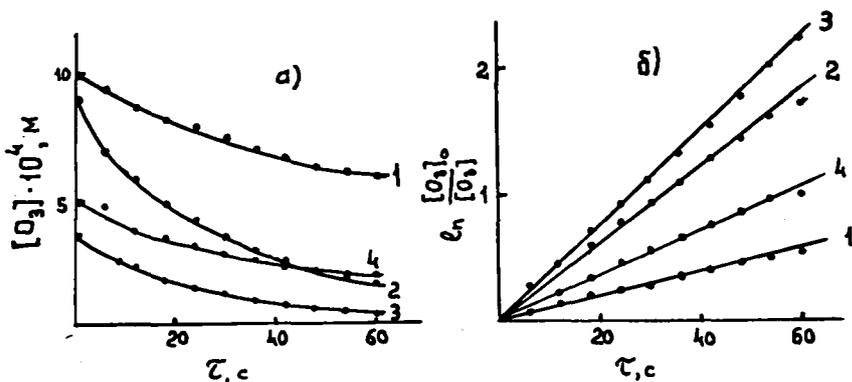


Рис. 1. Типичные кривые расходования озона в реакции с ацеталами (а) и их полулогарифмические анаморфозы (б), 18°C , CCl_4 :
 1 — 2,2,4-триметил-1,3-диоксолан ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л);
 2 — 4,4,5,5-тетраметил-1,3-диоксолан ($2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
 3 — 2,4,4,5,5-пентаметил-1,3-диоксолан ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
 4 — 2,4,4-триметил-1,3-диоксолан ($5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Результаты и обсуждение

Различия в активности циклических ацеталей по отношению к озону (Табл. I) связаны с размером кольца. Пятизвенные формали (I, II), и ацетали (III—X) в 6—10 раз активнее шестизвенных аналогов (IX, X) и (XI—XIII). Наблюдаемое может быть объяснено большей напряженностью пятизвенного кольца [10]. Заместители при атомах C⁴ и C⁵ 1,3-диоксацикланового цикла не оказывают заметного влияния на константу скорости озонирования формалей (II, X). Это объясняется тем, что эти группы вследствие удаленности от реакционного центра не определяют прочности связей C²—H [11]. Производные уксусного альдегида III, V и XI, XIII в реакции с озоном значительно активнее соответствующих формалей (I, II) и (IX, X) ($k_{II}/k_I \approx 2,6$, $k_V/k_{II} \approx 3,5$; $k_{XI}/k_{IX} = 4,3$, $k_{XIII}/k_X \approx 6$), наблюдаемый эффект максимален для 1,3-диоксанов. В работах [1, 12] было показано, что при озоноллизе 1,3-диоксацикланов в переходном состоянии на ацетальном углероде возникает дефицит электронной плотности, причем стабилизация промежуточной катионоидной частицы осуществляется как неподеленными электронными парами атомов кислорода, так и алкильными заместителями, причем стабилизирующее действие алкильного заместителя максимально в случае 1,3-диоксанов. Следовательно, увеличение реакционной способности при замещении атома водорода у ацетального углерода на метильную группу связано с увеличением стабилизации промежуточной частицы.

В ряду 2-метил-1,3-диоксоланов (III—V) появление метильных заместителей при атомах C⁴ и C⁵ цикла приводит к увеличению активности молекул на 20—30%. При введении заместителей в четвертое и пятое положение цикла в 2-метил-1,3-диоксанах (XI—XIII) увеличение реакционной способности достигает ~ 70%. Наблюдаемое может быть объяснено конформационными особенностями рассматриваемых молекул. В работе [1] показано, что реакция озона с ацетальями имеет место только при антиперипланарном расположении атакуемой C—H связи к неподеленным парам электронов α-атомов кислорода цикла. Введение заместителей в 2-метил-1,3-диоксан приводит к закреплению конформации кресла [13] таким образом, что атакуемая C—H связь находится в благоприятной для реакции конформации [1]. Пятичленный цикл не имеет столь ярко выраженного конформационного минимума [14], поэтому введение алкильных заместителей лишь увеличивает время пребывания молекулы в благоприятной конформации.

Полное замещение атомов водорода в молекуле 1,3-диоксолана на

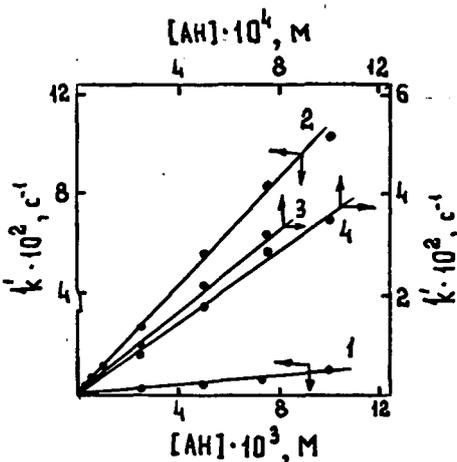


Рис. 2. Зависимость псевдомолекулярной константы скорости от начальной концентрации ацетала (CCl₄, 18 °C):
 1 — 2,2,4-триметил-1,3-диоксолан;
 2 — 4,4,5,5-тетраметил-1,3-диоксолан;
 3 — 2,4,4,5,5-пентаметил-1,3-диоксолан;
 4 — 2,4,4,4-триметил-1,3-диоксолан.

Таблица I

Константы скорости реакции озона с циклическими формальми (I—II, IX—X), ацетальми (III—V, XI—XIII), кетальми (VI—VIII, XIV—XV), (k) при 18 °C

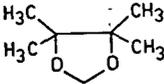
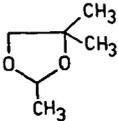
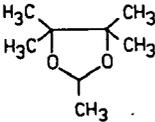
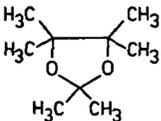
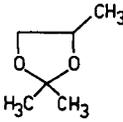
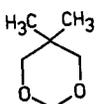
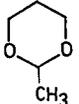
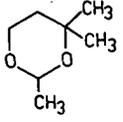
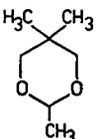
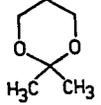
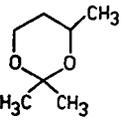
1,3-диоксациклян (ДН)	[O ₃] ₀ · 10 ⁴	[ДН] · 10 ³	k' · 10 ² , с ⁻¹	k л/моль · с
	моль/л			
1	2	3	4	5
I 	16,6	10,0	9,6	11,5
	7,1	10,0	13,0	
	7,8	7,5	12,2	
	9,1	5,0	5,0	
	5,5	2,5	3,2	
	0,9	1,0	2,0	
II 	2,7	10,0	8,8	11,7
	7,2	10,0	10,3	
	7,6	7,5	8,3	
	6,4	5,0	5,7	
	9,1	2,5	2,9	
	4,7	2,5	2,6	
	3,8	1,0	1,1	
	3,5	0,5	0,7	
	4,2	0,2	0,4	
	3,4	0,2	0,4	
III 	3,6	1,0	3,1	30,0
	4,7	0,7	2,5	
	3,3	0,5	1,4	
	3,1	0,2	0,7	
IV 	6,1	1,0	3,5	36,5
	5,6	0,8	2,9	
	5,0	0,5	1,8	
	5,0	0,2	0,8	
V 	3,7	1,0	3,7	41,0
	3,1	0,7	3,2	
	2,2	0,5	2,2	
	1,6	0,2	1,0	
	3,1	0,2	0,9	
VI 	6,2	100,0	0,1	0,01
	7,5	100,0	0,15	
	6,4	75,0	0,09	
	5,0	50,0	0,07	
	7,0	25,0	0,01	
VII 	6,4	10,0	0,13	0,13
	4,0	7,5	0,1	
	1,4	5,0	0,07	
	1,6	2,5	0,03	

Таблица 1 продолжение цлгем

1,3-диоксациклав (ДН)	[O ₃] ₀ · 10 ⁴	[ДН] · 10 ³	k' · 10 ² , с ⁻¹	k л/моль · с
	моль/л			
1	2	3	4	5
VIII 	9,9	10,0	0,9	0,8
	6,2	10,0	0,6	
	10,6	7,5	0,5	
	10,8	5,0	0,4	
	4,9	2,5	0,2	
	6,0	2,5	0,2	
IX 	10,0	16,0	1,5	0,9
	10,0	12,0	1,0	
	10,0	10,0	0,9	
	4,6	10,0	0,9	
	10,0	8,0	0,7	
	10,0	4,0	0,4	
X 	10,0	18,0	2,1	1,1
	10,0	14,0	1,6	
	10,0	10,0	1,1	
	4,8	10,0	1,1	
	10,0	8,0	0,9	
	10,0	4,0	0,5	
XI 	10,0	10,0	3,9	3,9
	10,0	7,0	2,7	
	10,0	5,0	1,9	
	5,2	5,0	1,9	
	10,0	3,0	1,2	
	10,0	1,0	0,4	
XII 	10,0	10,0	4,8	4,8
	10,0	7,0	3,4	
	10,0	5,0	2,4	
	5,2	5,0	2,4	
	10,0	3,0	1,4	
	10,0	1,0	0,5	
XIII 	10,0	10,0	6,6	6,6
	10,0	6,0	3,9	
	10,0	4,0	2,7	
	4,8	4,0	2,6	
	10,0	2,0	1,3	
	10,0	1,0	0,7	
XIV 	12,6	100,0	2,1	0,2
	9,4	75,0	1,6	
	9,3	50,0	1,1	
	10,4	25,0	0,6	
XV 	3,0	10,4	2,1	2,5
	3,1	7,8	1,8	
	2,7	5,2	1,4	
	2,9	2,6	0,8	
	2,6	0,8	0,2	

СН₃-группы (VI) приводит к резкому (на ~3 порядка) снижению реакционной способности 1,3-диоксациклана ($k_{VI}/k_I=10^{-3}$) и константа скорости озонирования становится близка к таковой для алифатических углеводородов (для циклогексана, при 22°, $K = 1 \cdot 10^{-2}$ л/моль · с [15]). Это связано с отсутствием в соединении VII С—Н связей, активированных атомами кислорода в α -положении.

Реакционная способность циклических кеталей (VII, VIII) и (XIV, XV) значительно уступает таковой для формалей (I, IX) и ацеталей (III, XI) и приближается к спиртам (С₂Н₅ОН, $k = 0,35$, 25 °С [16]). Отношения констант скорости озонирования кеталей и формалей диоксолановой и диоксановой структуры соответственно составляют: $k_{VII}/k_I=0,01$, $k_{XIV}/k_{IX}=0,30$, а кеталей и ацеталей — $k_{VII}/k_{III}=0,004$, $k_{XIV}/k_{XI}=0,06$ (без учета числа активных атомов водорода в молекуле). Из этого следует, что в кеталах озон преимущественно атакует углеродводородные связи, смежные с одним атомом кислорода. Поскольку прочность этих связей значительно превосходит прочность связи С²—Н, это является причиной понижения реакционной способности кеталей.

Введение метильного заместителя в четвертое положение цикла значительно повышает активность кеталей (VIII, XV) по сравнению с незамещенными аналогами (VII, XVI) ($k_{VIII}/k_{VII}=6$, $k_{XV}/k_{XIV}=10$). Однако по сравнению с 2-метил-1,3-диоксоланом (III) подобная кеталь (VIII) значительно менее активна ($k_{VIII}/k_{III}=0,026$), следовательно в пятизвенных кеталах реакционная способность третичной связи С—Н, находящейся в α -положении к атому кислорода, в ~40 раз ниже таковой для С—Н смежной с двумя атомами кислорода.

В то время как при переходе от шестизвенного ацетала (XI) к кеталу XV понижение реакционной способности крайне незначительно ($k_{XV}/k_{XI}=0,64$). Наблюдаемый эффект является неожиданным, поскольку ацетальная С—Н связь, как правило, на порядок и более активнее любой связи в 1,3-диоксациклане.

Литература

- [1] *Delongchamps, P., P. Atlani, D. Frehel, A. Malaval, C. Moreau*: Can. J. Chem. **52**, 3651 (1974).
- [2] *Брудник, Б. М., С. С. Злотский, У. Б. Имашев, Д. Л. Рахманкулов*: ЖПХ, **51**, 2125 (1978).
- [3] *Брудник, Б. М., Спирихин Л. В., Э. М. Курамшин, У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов*: Ж. Орг. Хим. **16**, 1281 (1980).
- [4] *Taillefer, R. J., S. E. Tomas, J. Ladeau, S. Fliszar, H. Henry*: Can. J. Chem. **58**, 1138 (1980).
- [5] *Kovac, F., V. Plesnicar*: Comm. 122 (1978), J. Am. Chem. Soc. **101**, 2677 (1979).
- [6] *Брудник Б. М.*: Канд. дисс., Уфа, 1980.
- [7] *Брудник, Б. М., Э. М. Курамшин, У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов*: Ж. Орг. Хим. **17**, 700 (1981).
- [8] *Альок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин*: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1968**, 2357.
- [9] *Рахманкулов Д. Л., А. М. Сыркин, Е. А. Кантор, С. С. Злотский*: Физико-химические константы кислородсодержащих гетероциклических соединений, Уфа, 1974.
- [10] *Рюхардт, Х.*: Успехи химии **47**, 2014 (1978).
- [11] *Рахманкулов, Д. Л., Р. А. Караханов, С. С. Злотский, Е. А. Кантор, У. Б. Имашев, А. М. Сыркин*: Итоги науки и техники. Технология органических веществ. Т.5. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов, Москва, 1979.
- [12] *Брудник, Б. М., С. С. Злотский, У. Б. Имашев, Д. Л. Рахманкулов*: Докл. АН СССР **241**, 129 (1978).

- [13] *Eliel, E. L.*: *Angew. Chem.* **84**, 779 (1972).
[14] *Willy, W. E., G. Binsth, E. L. Eliel*: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5394 (1970).
[15] *Галимова Л. Г., В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов*: *Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1973**, 307.
[16] *Герчиков А. Я., В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов, Г. Б. Кочемасова*: *Кинетика и катализ.* **13**, 1126 (1972).

REACTIVITY OF POLYMETHYL-1,3-DIOXACYCLOALKANES TOWARDS OZONE

E. M. Kuramshin, L. G. Kulak, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov, J. Czombos and M. Bartók

In the reactions of five- and six-membered formals, acetals and ketals with ozone it was found that the substitution of the C(4), C(5) and C(6) atoms had practically no influence on the activity of the formals, whereas the reactivity of the acetals was increased by 30—70%, and that of the ketals by a factor of 6—10. In every case the maximum effect was obtained for the 1,3-dioxanes. It was found that in the case of the five-membered ketals, the activity of the *tert*-C—H bond in the α position to the O atom was more than one order lower than that of the C—H bond between the two hetero-atoms.