

АКТИВНОСТЬ АЦЕТАЛЕЙ В РЕАКЦИИ ОТРЫВА  
 ВОДОРОДА АЛКИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Н. А. БАТЫРБАЕВ, В. В. ЗОРИН, У. Б. ИМАШЕВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ,  
 Р. А. КАРАХАНОВ и Д. Л. РАХМАНКУЛОВ

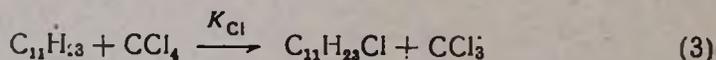
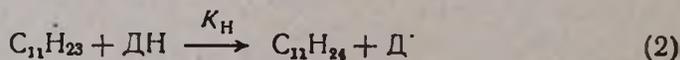
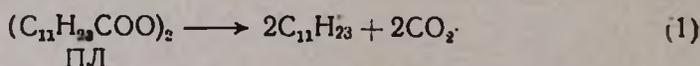
Поступило 8 II 1979

Уфимский нефтяной институт

В различных цепных гомолитических жидкофазных процессах с участием циклических ацеталей, например, в реакциях изомеризации [1, 2], теломеризации [3, 4], присоединения [5], приводящих к весьма ценным продуктам, труднодоступным другими способами, важную роль играют реакции алкильных радикалов с субстратом.

В настоящей работе впервые изучена реакционная способность ацеталей (I—VIII) в реакции отрыва атома водорода ундециальными радикалами.

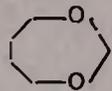
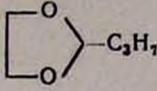
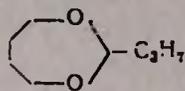
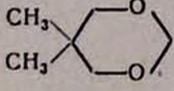
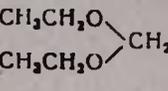
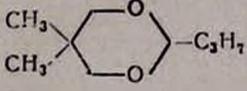
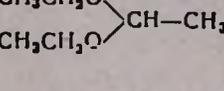
Отношение констант скорости отрыва атома водорода от ацетала (ДН) и атома хлора от четыреххлористого углерода ( $K_H/K_{Cl}$ ), являющееся мерой реакционной способности ацеталей по отношению к ундецильным радикалам, определяли методом конкурирующих реакций [6]. Ундецильные радикалы, генерируемые термическим ( $80^\circ$ ) распадом перекиси лауроила (ПЛ) в среде ДН и  $CCl_4$ , расходятся по двум направлениям.



При условии  $[ПЛ]_0 \ll [ДН]_0$  и  $[ПЛ]_0 \ll [CCl_4]_0$  ( $[ПЛ]_0 = 0,05$ ,  $[ДН]_0 \geq 1,0$ ,  $[CCl_4]_0 \geq 1,0$  моль/л) конверсия субстрата и  $CCl_4$  не превышает 10% и в соответствии с (2) и (3) справедливо выражение (4)

$$\frac{K_H}{K_{Cl}} = \frac{[C_{11}H_{24}]}{[C_{11}H_{23}Cl]} \cdot \frac{[CCl_4]}{[ДН]} \quad (4)$$

Значения относительных констант скорости отрыва атома водорода от ацеталей ундецильными радикалами.  $[ПЛ]_0 = 0,05$  моль/л, температура  $80^\circ$ , время реакции 10 час.

Соединение	Ацеталь	$K_H/K_{Cl}$	Соединение	Ацеталь	$K_H/K_{Cl}$
I		0,70	V		0,35
II		0,98	VI		0,54
III		0,22	VII		0,17
IV		0,35	VIII		0,37

Значение параметра ( $K_H/K_{Cl}$ ) (табл.) определяли из линейной зависимости (рис. 1)  $[C_{11}H_{24}]/[C_{11}H_{23}Cl]$  от  $[ДН]/[CCl_4]$ . Экспериментальные результаты (табл.) показывают, что реакционная способность циклических ацеталей зависит от размера цикла. По возрастанию активности в зависимости от размера цикла 1,3-диоксацикланы располагаются в ряд: 1,3-диоксациклогексаны < 1,3-диоксациклопептаны < 1,3-диоксациклопентаны (рис. 2). Полученный результат соответствует данным по влиянию размера цикла на активность циклических ацеталей в реакции свободнорадикальной изомеризации, в лимитирующей стадии которой отрыв атома водорода от  $C^2$ -углеродного атома субстрата осуществляется ацилоксиалкильными радикалами [7]. Подобная зависимость активности от размера цикла в гомолитических реакциях характерна для случая, когда переходное состояние близко к конечным продуктам [8]. Изменение  $sp^3$ -гибридизации  $C^2$ -углеродного атома кольца до  $sp^2$ , происходящее в реакции отрыва атома водорода, наименее выгодно для шестичленного цикла, что находит свое отражение в падении параметра ( $K_H/K_{Cl}$ )<sup>80°</sup> для III по сравнению с I и V (рис. 2). Увеличение активности 1,3-диоксациклатов при введении во второе положение алкильного заместителя является общим для пяти-, шести- и семичленных ацеталей. Однако введение алкильного заместителя во второе положение пятичленного цикла увеличивает его реакционную способность меньше, чем в случае шести- и семичленных 1,3-диоксациклатов ( $K_H/K_{Cl}$ )<sub>II</sub>/ $(K_H/K_{Cl})_I \approx 1,4$ ; ( $K_H/K_{Cl}$ )<sub>IV</sub>/ $(K_H/K_{Cl})_{III} \approx 1,75$ , ( $K_H/K_{Cl}$ )<sub>VI</sub>/ $(K_H/K_{Cl})_V \approx 1,7$ . Последнее, очевидно, связано с тем, что образующиеся 2-алкил-1,3-диокса-2-циклопентильные радикалы являются менее плоскими по сравнению с 2-алкил-1,3-диокса-2-циклогексильными и 2-алкил-1,3-диокса-2-

циклогептильными радикалами [9, 10], и стабилизация их за счет алкильного заместителя осуществляется в меньшей степени.

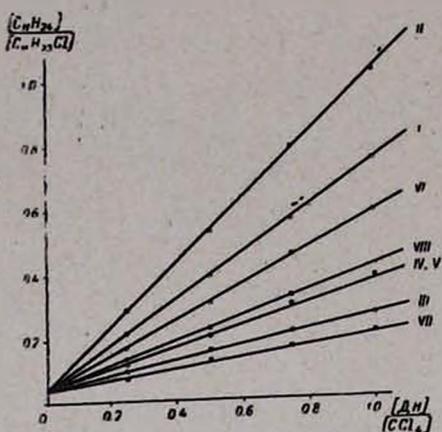


Рис. 1. Зависимость отношения  $[C_{11}H_{24}]/[C_{11}H_{23}Cl]$  от  $[DH]/[CCl_4]$  при  $80^\circ C$ ,  $[ПЛ] = 0,05$  моль/л.

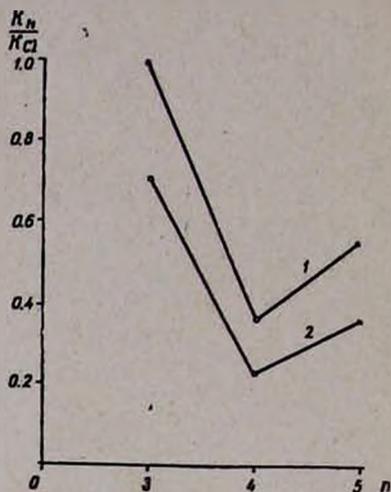


Рис. 2. Зависимость активности циклических ацеталей в реакции с радикалами  $C_{11}H_{23}$  от числа атомов углерода в цикле ( $n$ ). 1 —  $R = C_2H_5$ , 2 —  $R = H$ .

Реакционная способность линейных ацеталей (VII, VIII) сравнима с 1,3-диоксациклогексанами (III, IV). Замена атома водорода, смежного с двумя гетероатомами в 1,1-диэтоксиметане, на метильную группу увеличивает их активность больше, чем в случае 1,3-диоксациклов. Последнее, очевидно, связано с более плоским характером образующегося 1,1-диэтоксиэтильного радикала по сравнению с 1,3-диокса-2-циклоалкильными [9].

### Экспериментальная часть

Исходные 1,3-диоксацикланы I—VI получены ацетализацией диолов альдегидами по известной методике [11]. Полученные 1,3-диоксацикланы и четыреххлористый углерод очищали перегонкой над натрием и пятиокисью фосфора, соответственно. Чистоту реагентов контролировали хроматографически и спектрально (ИК, отсутствие полос поглощения групп  $>C=O$ ,  $OH$ ). Использовалась свежеприготовленная перекристаллизацией из хлороформа метанолом перекись лаурилола. Опыты по изучению направления распада перекиси лаурилола проводили в стеклянных ампулах, которые термостатировали в водяной бане при  $80^\circ$ . Температуру поддерживали при помощи лабораторного термостата. Точность поддерживаемой температуры  $\pm 0,1^\circ$ . Время реакции 10 час. (распад перекиси происходит более чем на 98%).

Анализ реакционной смеси осуществляли хроматографически на хроматографе ЛХМ-8МД при помощи заведомо построенной калибровочной зависимости. Режим анализа: неподвижная фаза ПМС-100 (10%) на хезосорбе AW GMDS, длина колонки 1 м, внутренний диаметр 3 мм, газ-носитель—гелий, расход газа 30 мл/мин, температура колонки 150°, температура испарителя 250°.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. S. Huysen, Z. Garcla, J. Org. Chem., 27, 2716 (1962).
2. Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский, ХГС, 1977, 1011.
3. В. П. Наянов, Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский, А. Б. Терентьев, Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 594 (1975).
4. В. П. Наянов, В. В. Зорин, С. С. Злотский, А. Б. Терентьев, Д. Л. Рахманкулов, ЖПХ, 48, 2773 (1975).
5. D. Elad, J. Rosental, J. Chem. Comm., 19, 684 (1966).
6. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971.
7. Э. Х. Кравец, С. С. Злотский, В. С. Мартемьянов, Д. Л. Рахманкулов, ЖПХ, 48, 2265 (1975).
8. Х. Рюхардт, Усп. хим., 47, 2014 (1978).
9. A. J. Dobbs, V. S. Gilbert, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., Ser. A., № 1, 124 (1971).
10. В. В. Зорин, С. С. Злотский, П. Ф. Шувалов, А. П. Моравский, Д. Л. Рахманкулов, Я. М. Паушкин, ДАН СССР, 236, 106 (1977).
11. И. Альок, М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин, Усп. хим., 38, 72 (1969).