

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.722.3

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЦЕТАЛЕЙ В РЕАКЦИИ  
 С КУМИЛПЕРОКСИРАДИКАЛАМИ

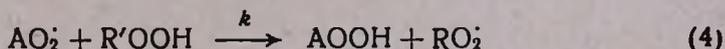
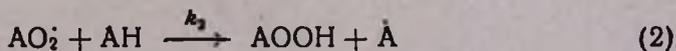
Г. Я. ЭСТРИНА, С. А. АГИШЕВА, Э. М. КУРАМШИН, У. Б. ИМАШЕВ,  
 Р. А. КАРАХАНОВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ и Д. Л. РАХМАНКУЛОВ

Уфимский нефтяной институт

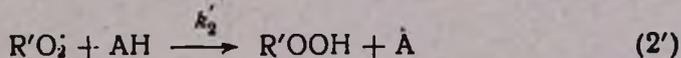
Поступило 8 III 1979

Известно [1], что константа скорости реакции перекисных радикалов с окисляющимся веществом ( $k_2$ ) является важнейшей количественной характеристикой его реакционной способности.

В настоящей работе впервые измерены относительные константы скорости реакции кумилпероксирадикалов с рядом линейных и циклических ацеталей и вычислены абсолютные константы скорости этих реакций. Реакционную способность ацеталей различного строения с одним и тем же перекисным радикалом изучали по методу [2]. Окисление проводили в растворе хлорбензола при 60—80°. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (АИБН). Гидроперекись кумила ( $R'OON$ ) служила источником перекисных радикалов  $R'O_2$ . В присутствии  $R'OON$  перекисные радикалы субстрата  $AO_2$  расходуются в реакциях (2) и (4).



Константа скорости реакции  $k_4$  больше, чем  $k_2$  [2], поэтому при  $[R'OON] \geq 0,5$  моль/л в системе в наших условиях преобладают радикалы  $R'O_2$  и скорость окисления определяют реакции с участием только этих радикалов.



Скорость цепного окисления при  $[R'OON] \rightarrow \infty$  достигает своего предела

$$W' = (k_2/\sqrt{k_6}) [AH] \sqrt{W_i}$$

$$W_i = k_i [AIBN] + k_2 [R'OOH]^2$$

Для вычисления  $k_2'$  были использованы следующие значения констант скорости  $\lg k_6' = 8,28 - 5960/4,57 \cdot T$  [3],  $k_i = 2ek$ ,  $\lg k = 15,00 - 30450/4,57 \cdot T$ ,  $e = 0,5 + 0,7$  [4]. Радикальный распад  $R'OOH$  в хлорбензоле происходит бимолекулярно с константой  $\lg k_3 = 2,38 - 16400/4,57 \cdot T$  [5].

Таблица 1

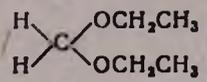
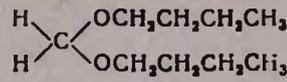
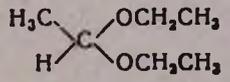
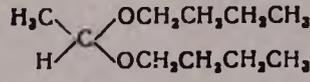
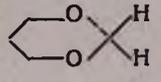
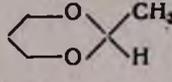
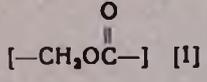
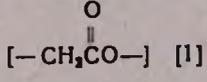
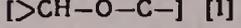
Константы скорости реакции кумилпероксирадикалов с линейными и циклическими ацетальми

| T, °C                    | [AH]   | [R'OOH] | W' · 10 <sup>7</sup> | W <sub>i</sub> ' · 10 <sup>8</sup> | v = $\frac{W'}{W_i}$ | k <sub>2</sub> '<br>л/моль·сек |
|--------------------------|--------|---------|----------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------|
|                          | моль/л |         | моль/л·сек           |                                    |                      |                                |
| 1,1-Дизтоксиметан (I)    |        |         |                      |                                    |                      |                                |
| 70                       | 0,32   | 0,76    | 1,3                  | 0,7                                | 18                   | 1,2                            |
| 80                       | 0,32   | 0,76    | 3,6                  | 2,8                                | 13                   | 1,7                            |
| 1,1-Дибутоксиметан (II)  |        |         |                      |                                    |                      |                                |
| 70                       | 0,34   | 0,76    | 1,7                  | 0,7                                | 24                   | 1,5                            |
| 80                       | 0,34   | 0,76    | 4,4                  | 2,8                                | 15                   | 2,1                            |
| 1,1-Диметоксиметан (III) |        |         |                      |                                    |                      |                                |
| 60                       | 0,6    | 0,76    | 10,3                 | 2,6                                | 40                   | 2,3                            |
| 65                       | 0,6    | 0,76    | 16,5                 | 5,1                                | 32                   | 2,8                            |
| 70                       | 0,6    | 0,76    | 26,0                 | 11,0                               | 24                   | 3,4                            |
| 75                       | 0,6    | 0,76    | 29,3                 | 10,6                               | 27                   | 4,0                            |
| 80                       | 0,6    | 0,76    | 24,6                 | 5,6                                | 44                   | 4,8                            |
| 1,1-Дибутоксиметан (IV)  |        |         |                      |                                    |                      |                                |
| 60                       | 0,4    | 0,76    | 6,0                  | 1,7                                | 35                   | 2,6                            |
| 65                       | 0,4    | 0,76    | 6,6                  | 3,4                                | 19                   | 2,9                            |
| 70                       | 0,4    | 0,76    | 15,4                 | 7,2                                | 21                   | 3,7                            |
| 75                       | 0,4    | 0,76    | 17,5                 | 7,0                                | 25                   | 4,5                            |
| 80                       | 0,4    | 0,76    | 13,0                 | 3,7                                | 35                   | 5,4                            |
| 1,3-Диоксан (V)          |        |         |                      |                                    |                      |                                |
| 60                       | 0,4    | 0,76    | 5,8                  | 1,7                                | 34                   | 2,4                            |
| 70                       | 0,4    | 0,76    | 14,8                 | 7,2                                | 20                   | 3,6                            |
| 80                       | 0,4    | 0,76    | 26,2                 | 14,3                               | 18                   | 5,2                            |
| 2-Метил-1,3-диоксан (VI) |        |         |                      |                                    |                      |                                |
| 60                       | 0,3    | 0,72    | 1,3                  | 1,7                                | 8                    | 0,7                            |
| 70                       | 0,3    | 0,72    | 3,2                  | 7,3                                | 4                    | 1,0                            |
| 80                       | 0,3    | 0,72    | 8,8                  | 13,6                               | 7                    | 1,4                            |

В табл. 1 приведены результаты вычисления  $k_2'$ , ошибка в определении которой составляет  $\pm 15\%$ . В табл. 2 приведены значения  $k_2'$ ,  $k_H$ ,  $E$  и  $\lg A$  ( $k_H$  — парциальная константа скорости отрыва атома водорода от молекулы ацетала).

Таблица 2

Реакционная способность С—Н связей ацеталей и эфиров по отношению к кумилпероксирадикалам

| Соединение | Соединение  | $k_2'$ (70°)        | $k_H$ (70°)         | $E$ ,<br>кДж/моль | $\lg A$ |
|------------|---|---------------------|---------------------|-------------------|---------|
|            |   | л/моль·сек          |                     |                   |         |
| I          |    | 1,2                 | 0,6                 | —                 | —       |
| II         |    | 1,5                 | 0,75                | —                 | —       |
| III        |    | 3,4                 | 3,4                 | 35                | 5,9     |
| IV         |    | 3,6                 | 3,6                 | 37                | 6,3     |
| V          |    | 3,6                 | 1,8                 | 37                | 6,2     |
| VI         |    | 1,0                 | 1,0                 | 35                | 6,8     |
| VII        |   | 1,6                 | 0,8                 | 31                | 4,9     |
| VIII       |  | $2,1 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | 61                | 7,5     |
| IX         |  | 1,4                 | 1,4                 | 48                | 7,6     |

В соединениях I—VI наибольшую активность в реакции с перекисными радикалами проявляет углерод-водородная связь при атоме углерода, смежном с двумя атомами кислорода [1]. Значение  $k_H$  при переходе от 1,1-диалкоксиметанов к 1,1-диалкоксиэтанам увеличивается в 5 раз. Полученные экспериментальные данные согласуются с данными работы [6] и свидетельствуют о том, что наличие заместителя ослабляет прочность С—Н связи и в целом увеличивает активность молекулы в радикально-цепных процессах. Увеличение числа метиленовых групп в алкоксильной части ацетала приводит лишь к незначительному увеличению значения  $k_2'$ . Предположение о том, что  $k_2'$  — сумма парциальных

констант взаимодействия кумилпероксирадикалов с различными метиленовыми группами, позволяет вычислить  $k_2^*$  для  $\text{CH}_2$  групп.

$$k_2^*(\text{—CH}_2\text{—}) = k_2^*(\text{II}) - k_2^*(\text{I})/4 \approx 0,07 (70^\circ).$$

Следовательно, вклад парафиновых  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  групп в общую реакционную способность молекул незначителен и составляет  $\sim 10\%$ . 1,3-Диоксан превосходит по активности соответствующие формали (I—II)  $\sim$  в 3 раза. Введение заместителя во второе положение цикла понижает активность, что связано со стерическими затруднениями, создаваемыми заместителем, в то время как дополнительное ослабление соответствующей углерод-водородной связи  $\alpha$ -алкильной группой мало существенно.

При сравнении  $k_n$  для ацеталей (I—VI) с соответствующими значениями для некоторых эфиров (VII, VIII, IX) (табл. 2) следует отметить, что реакционная способность С-Н связи в ацеталах мало отличается от таковой в  $\alpha$ -метиленовых группах спиртового остатка и на  $\sim 2$  порядка превосходит реакционную способность  $\alpha$ -метиленовых групп в кислотном остатке. Полученные данные указывают на предпочтительность образования радикалов с неспаренным электроном при атоме углерода, смежном с одним и двумя атомами кислорода.

Ацетали (I—VI) были получены по методикам [7, 8]. Гидроперекись кумола очищали до 99%. Чистоты по методике [9]. Хлорбензол очищали согласно [10].

Скорости окисления измерены на газометрической установке по поглощению кислорода.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, Изд. «Наука и техника», Минск, 1975.
2. J. A. Howard, W. S. Schwalm, K. U. Ingold, *Advanc. Chem. Ser.*, 75, 6 (1968).
3. D. G. Hendry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 5433 (1967).
4. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971.
5. В. Л. Антоновский, Е. Т. Денисов, Л. В. Солнцева, *Кин. и кат.*, 6, 815 (1965).
6. J. A. Howard, *Advanc. Rd. Ch.*, 4, 49 (1971).
7. Г. Либ, В. Шенигер, Синтез органических препаратов из малых количеств вещества, Госхимиздат, М., 1957, стр. 69.
8. И. А. Альок, М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 2354.
9. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Туис, *Органические растворители*, ИЛ, М., 1958.
10. И. Губен-Вейль, *Методы органической химии, Методы анализа*, Изд. «Химия», М., 1963, стр. 579.