

На правах рукописи

МАРКОВ

Евгений Александрович

**МЕТИЛЭТИЛДИОКСИРАН И 1,2-ДИОКСА-СПИРО[2.5]ОКТАН.
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа – 2006



Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН.

Научный руководитель: кандидат химических наук
Грабовский С. А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Хурсан С. Л.
кандидат химических наук
Кзаков Д. В.

Ведущая организация: **Казанский государственный
технологический университет**

Защита состоится "1" декабря 2006 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71, зал заседаний. Телефакс: (3472) 355677. E-mail: chemorg@anrb.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан "1" ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Ф.А. Валеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Диоксираны находят применение в органической химии для окисления соединений различных классов. Наиболее полно изучены реакции диметил- и метил(трифторметил)диоксиранов. Работы, посвященные исследованию термической способности и кинетических закономерностей реакций других диоксиранов, практически отсутствуют. Эффективность использования диоксиранов в качестве окислительных реагентов в значительной степени определяется знанием механизма реакций с их участием. Поэтому изучение термолиза и реакционной способности метилэтилдиоксирана и 1,2-диокса-спиро[2.5]октана актуально и представляет научный и практический интерес.

Диссертационная работа является продолжением цикла исследований по химии диоксиранов, проводимого в Институте органической химии УНЦ РАН и выполнена в соответствии с планом НИР по теме «Реакционная способность молекул, содержащих активный кислород, в процессах окисления органических соединений природного и синтетического происхождения» (номер государственной регистрации 01.0.40 00 1411) и Программы Отделения химии и наук о материалах «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» в рамках Госконтракта № 1002-251/ОХНМ – 01/118 –160603 –687. Договор № 17141/9-03 от 1 апреля 2003 г.

Цель работы.

Исследование продуктов, кинетических закономерностей и механизма термического распада метилэтилдиоксирана (МЭДО) и 1,2-диокса-спиро[2.5]октана (ЦГДО), изучение их реакционной способности.

Научная новизна и практическая значимость.

Изучены продукты и кинетические закономерности термического разложения МЭДО и ЦГДО в атмосфере кислорода и инертного газа. Рассчитаны активационные параметры изомеризации диоксиранов и их реакции с кетонами. Термический распад изученных диоксиранов протекает по трем направлениям: изомеризация в сложные эфиры, внедрение атома кислорода по С-Н связи растворителя, отрыв атома водорода от молекулы растворителя. Показано, что наличие вторичной С-Н связи в молекуле растворителя приводит к реакции инициированного окисления растворителя кислородом, присутствующим в растворе. Рассчитан вклад радикальных процессов. Предложен механизм термолиза МЭДО и ЦГДО. Проведено сравнение реакционной способности диметилдиоксирана, метилэтилдиоксирана и 1,2-диокса-спиро[2.5]октана по отношению к алканам, спиртам и простым эфирам.

Апробация работы.

Результаты работы доложены и обсуждены на XXIV Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (пос. Паведники, Моск. обл., 2006 г.), Пятой юбилейной Всероссийской научной Internet-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2006 г.)

Публикации.

По результатам диссертационной работы опубликованы 2 статьи, тезисы 3 докладов в сборниках научных конференций.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 111 страницах (содержит 19 таблиц, 25 рисунков). Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (158 ссылок).

Автор выражает глубокую благодарность проф. Н.Н. Кабальной за внимание и помощь в работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Термический распад метилэтилдиоксирана

1.1. Продукты распада метилэтилдиоксирана

Состав продуктов термолиза метилэтилдиоксирана зависит от температуры и концентрации кислорода в растворе (табл. 1).

Таблица 1

Продукты термолиза МЭДО в метилэтилкетоне.

Атмосфера	T, °C	Продукт	Выход, %*
O₂	10	Этилацетат	85
		Метилпропионат	11
O₂	50	Этилацетат	58
		Метилпропионат	5
		3-Гидроксипропанон-2	49
		Бутандион	10
		Ацетальдегид	1
		2-Бутанон-3-илгидропероксид **	50
N₂	50	Этилацетат	30
		Метилпропионат	2
		Метилацетат	4
		Этилпропионат	8
		3-(ацетокси)-бутанон-2	41
		3-(пропиокси)-бутанон-2	11

* - Выход приведен на израсходованный диоксиран;

** - Выход гидропероксида при 30 °C.

Результаты изучения продуктов термического разложения в растворах, насыщенных кислородом, свидетельствуют о параллельном протекании нерадикального превращения МЭДО в сложные эфиры и взаимодействия диоксирана с метилэтилкетон (МЭК). При комнатной температуре скорость изомеризации диоксирана в эфиры преобладает над реакцией окисления растворителя. Повышение температуры приводит к вовлечению растворителя в процесс, который может протекать как по механизму внедрения атома кислорода (без участия радикалов), так и с участием свободных радикалов. В этом случае наблюдается инициированное окисление МЭК кислородом. Показано, что при термолизе МЭДО в растворах МЭК насыщенных кислородом образуется 2-бутанон-3-илгидропероксид, выход которого при 30°C на израсходованный МЭДО составляет 50%.

1.2. Кинетические закономерности термоллиза МЭДО в атмосфере кислорода

Термическое разложение МЭДО в растворах МЭК насыщенных кислородом протекает с небольшими скоростями. Так, при 30°C за 3 ч конверсия составляет 13%. Кинетический порядок по диоксирану – первый. Эффективная константа скорости термоллиза МЭДО (k_{eff}) не зависит от его концентрации. Продувка раствора диоксирана инертным газом в течение 1 минуты вызывает снижение концентрации кислорода, что приводит к уменьшению индукционного периода (рис. 1). Однако до излома на кинетической кривой скорость реакции остается такой же, как в экспериментах, в которых присутствие кислорода поддерживали на всем протяжении кинетического эксперимента.

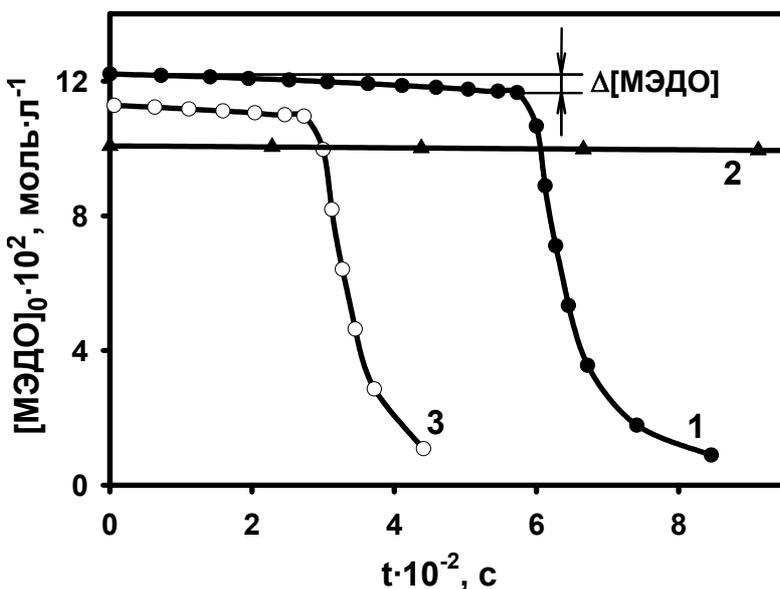


Рис. 1. Кинетические кривые термоллиза метилэтилдиоксирана при 59 °С в растворе метилэтилкетона (1 – однократная продувка раствора кислородом в течение 2 мин.; 2 – постоянная продувка кислородом; 3 – продувка инертным газом в течение 1 мин).

Влияние температуры на k_{eff} было изучено в диапазоне 20° ÷ 60°C (рис. 2); вычислены брутто активационные параметры распада МЭДО (растворитель – МЭК):

$$\lg k_{\text{eff}} = (7.7 \pm 0.5) - (17.4 \pm 0.7)/\theta, r = 0.996; \theta = 2.303RT, \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

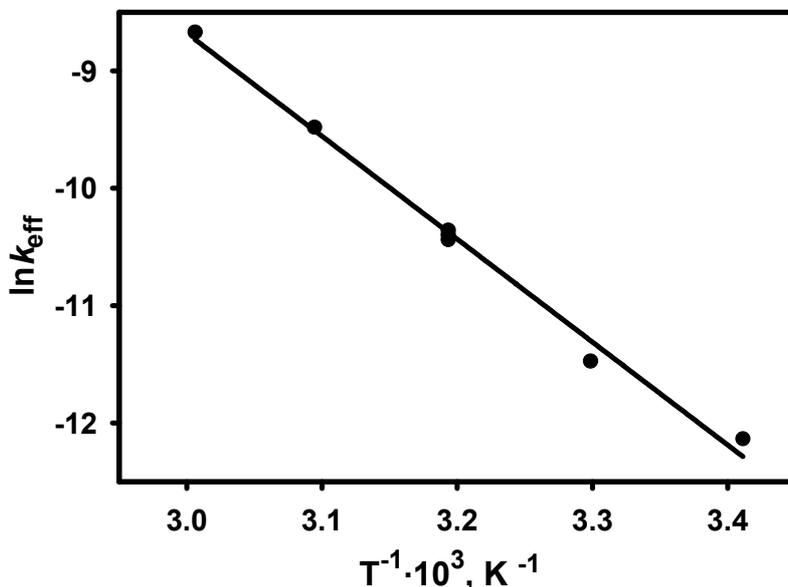


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости термоллиза МЭДО в МЭК от температуры.

Для изучения влияния МЭК на механизм термического разложения МЭДО был исследован его термолиз в смеси МЭК-CCl₄. Увеличение концентрации МЭК приводит к возрастанию k_{eff} (рис. 3). Это согласуется с выводом о конкуренции моно- и бимолекулярных каналов расщепления МЭДО, сделанным на основании анализа продуктов. Из зависимостей k_{eff} от концентрации МЭК при разных температурах вычислены константы скорости изомеризации МЭДО (k_{iso}) и его реакции с МЭК (k_r) (табл. 2).

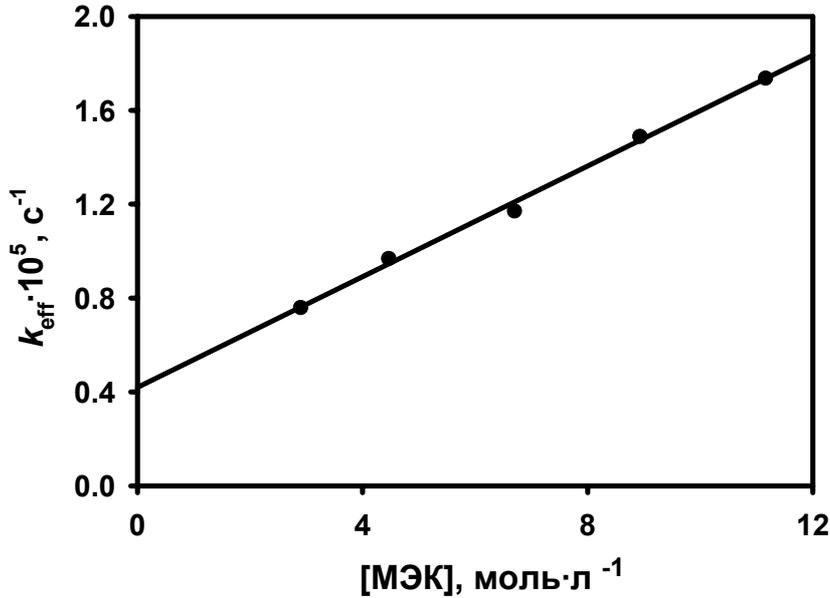


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости термолиза метилэтилдиоксирана при 35.3 °С от концентрации метилэтилкетона.

Таблица 2

Значения k_{iso} и k_r при термолизе метилэтилдиоксирана.

t, °C	35.3	45.8	54.9	70.5
$k_{\text{iso}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	4.2 ± 0.6	15.5 ± 2.7	79.5 ± 9.3	270.1 ± 20.2
$k_r \cdot 10^6, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	1.18 ± 0.07	3.9 ± 0.3	10.7 ± 1.9	63.4 ± 8.8

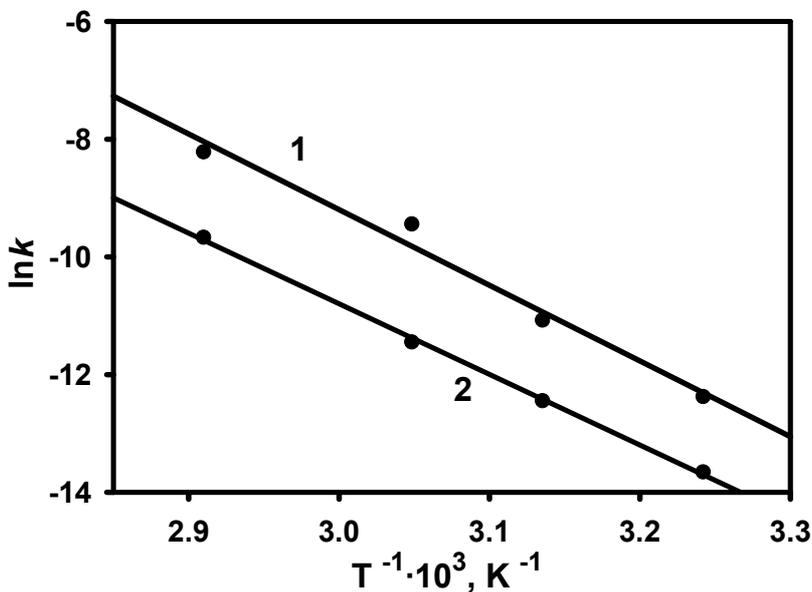


Рис. 4. Зависимость констант скорости изомеризации МЭДО (1) и его реакции с метилэтилкетона (2) от температуры.

Из температурной зависимости констант k_{iso} и k_r (рис. 4) рассчитаны активационные параметры отдельных направлений распада МЭДО:

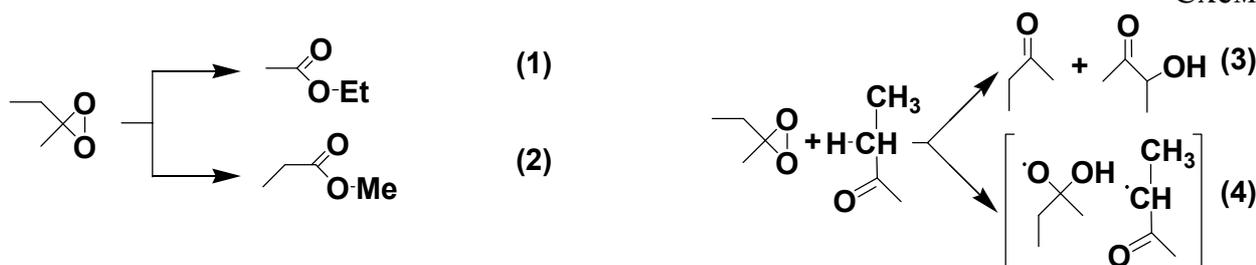
$$\lg k_{iso} = (12.8 \pm 1.7) - (25.5 \pm 2.6)/\theta, r = 0.99;$$

$$\lg k_r = (10.9 \pm 0.4) - (23.8 \pm 0.6)/\theta, r = 0.999; \theta = 2.303RT, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

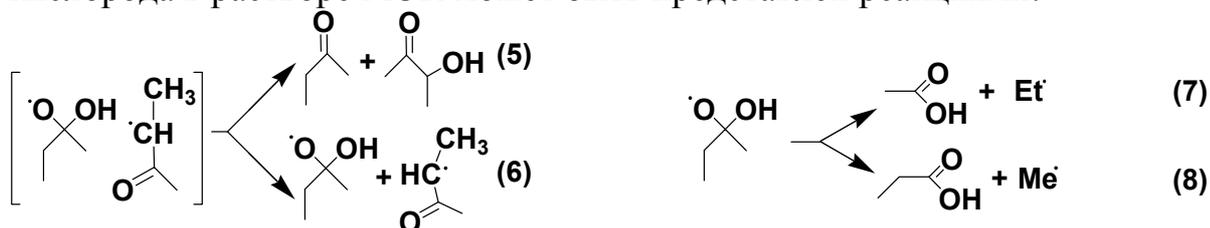
1.3. Механизм процесса

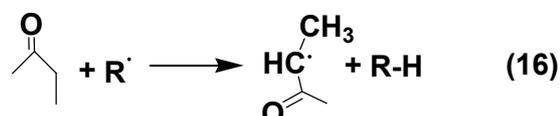
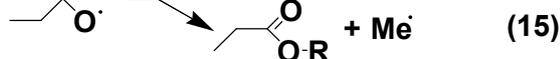
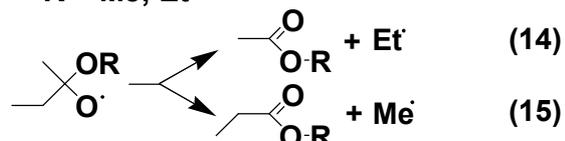
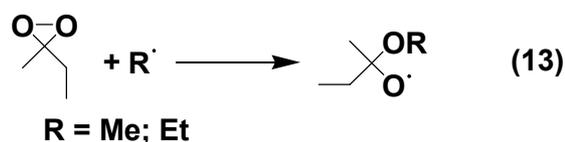
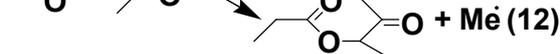
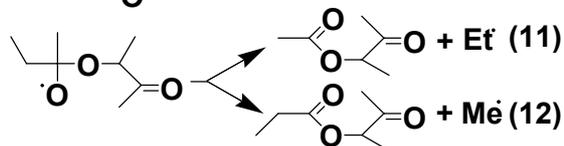
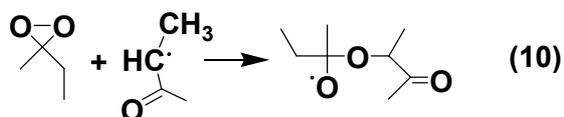
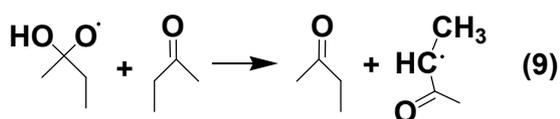
В присутствии кислорода, при небольшой конверсии, основная доля МЭДО расходуется молекулярно или без выхода радикалов из клетки растворителя. Мономолекулярное направление реакции представляет собой гомолиз O–O связи с образованием 2,2-бис(окси)бутилиден бирадикала и его дальнейшей изомеризацией. Бимолекулярный процесс – реакция окисления растворителя диоксираном – может протекать параллельно по двум направлениям. Первое приводит к образованию нерадикальных продуктов, второе к радикальной паре в клетке растворителя. Это предположение подтверждается результатами квантово-химических расчетов высокого уровня. Таким образом, процессы можно описать следующей последовательностью реакций:

Схема 1



Образовавшиеся в клетке растворителя радикалы выходят из клетки или рекомбинируют (реакция 5) с образованием нестабильной полуацетали, которая, распадаясь, приводит к продуктам идентичным нерадикальному окислению растворителя (реакция 3). Дальнейшие превращения радикальной пары протекают следующим образом: алкильные радикалы в отсутствие кислорода индуцируют разложение МЭДО, а в его присутствии превращаются в алкилпероксильные радикалы, которые гибнут в реакциях рекомбинации или приводят к образованию гидропероксидов. Кислородцентрированные радикалы претерпевают β -расщепление или отрывают Н-атом от растворителя. Реакцией 2-(2-оксобутан-3-илокси)-бутан-2-илоксильного, 2-этоксипутан-2-илоксильного и 2-метоксибутан-2-илоксильного радикалов с МЭК пренебрегли, ввиду отсутствия 3-гидоксибутанона, этанола и метанола в продуктах реакции распада диоксирана в обескислороженных растворах. С учетом описанных выше допущений, механизм дальнейшего превращения МЭДО в отсутствие кислорода в растворе МЭК может быть представлен реакциями:



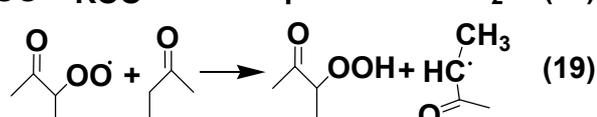
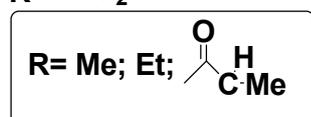


Радикально-цепное разложение диоксирана ведут радикалы Me^\bullet , Et^\bullet и $\text{MeC}(\text{O})\text{C}^\bullet(\text{H})\text{Me}$, которые гибнут в реакциях *гомо*- и/или *кросс*-рекомбинации. Ранее, на примере разложения диметилдиоксирана в ацетоне, было показано преобладание *кросс*-рекомбинации. Не исключено, что в данном случае этот процесс также является доминирующим.

В представленной последовательности реакций отметим реакцию (16), которая протекает с константой скорости $1.4 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (для реакции метильного радикала) и должна конкурировать с реакцией (13), константу скорости которой можно принять равной константе скорости реакции диметилдиоксирана с метильным радикалом $\sim 10^5$ - 10^6 л·моль⁻¹·с⁻¹. Таким образом, для метильного радикала $W_{13}/W_{16} = 10^{-1}$ - 10^{-2} в условиях опыта, что подтверждает низкий выход метиловых эфиров. Для этильного радикала отсутствуют данные о константах скорости. Однако, учитывая состав продуктов термолитиза, можно сделать вывод о необходимости учета обеих реакций.

По выходу продуктов термического разложения МЭДО в растворах МЭК, не содержащих кислорода, можно оценить отношение констант деструкции 2-(2-оксобутан-3-илокси)-бутан-2-илоксильного радикала. При 50°C отношение k_{11}/k_{12} составляет 3.7 ± 0.3 . Для остальных оксильных радикалов данный подход будет не вполне корректным, поскольку выход продуктов их превращения низок и определяется с большой погрешностью. Кроме того, этилацетат может образовываться при хранении растворов диоксирана и накапливаться в периоде индукции до полного расходования кислорода. Однако, из полученных данных можно заключить, что для таких оксильных радикалов отщепление этильной группы, по-видимому, более выгодно, чем метильной.

В присутствии кислорода обрыв цепей осуществляется на пероксильных радикалах.



В случае бутанон-2-ил-3 пероксильных радикалов, из-за низкой константы скорости рекомбинации, равной $1.5 \cdot 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹ при 35°C, возможно

протекание реакций продолжения цепи в присутствии кислорода (реакции 17, 19). Это согласуется с результатами по изучению продуктов реакции. Наблюдается образование продуктов иницированного окисления метилэтилкетона кислородом: этилацетат, ацетальдегид, и бутандион. Выход продуктов на израсходованный диоксиран более 100%, следовательно, кислород в данном случае участвует в окислении растворителя.

Метил- и этилпероксильные радикалы характеризуются высокой константой скорости рекомбинации и не участвуют в процессе продолжения цепи, поскольку константы скорости их квадратичной гибели на три порядка выше, а константа их *кросс*-рекомбинации с бутанон-2-ил-3 пероксильными радикалами, по аналогии с радикалами имеющими аналогичное строение, должна быть ниже константы скорости рекомбинации на ~2 порядка.

Можно оценить длину цепи с участием бутанон-2-ил-3 пероксильных радикалов.

$$\nu = k_{19}[ROO_2^*][MЭК]/(2k_t[ROO_2^*]^2) = k_{19}[MЭК]/(2k_t[ROO_2^*])$$

где k_t – константа скорости *гомо*-рекомбинации радикалов $CH_3C(O)CH(OO^*)CH_3$.

Применяя принцип квазистационарности по бутанон-2-ил-3 пероксильному радикалу для реакции в присутствии кислорода

$$\nu = k_{19}[MЭК]^{1/2}/(2\xi \cdot k_t(k_3+k_4)[MЭДО])$$

(ξ – вероятность выхода радикалов в объем в реакции МЭДО с МЭК; $k_3 + k_4 = k_t$) и усредняя длину цепи от начальной концентрации диоксирана $[MЭДО]_0$ до точки перегиба на кинетической кривой соответствующей концентрации $[MЭДО]$ получим

$$\bar{\nu} = \frac{1}{([MЭДО]_0 - [MЭДО])} \int_{[MЭДО]}^{[MЭДО]_0} k_{19} \left(\frac{[MЭК]}{2\xi(k_3+k_4)k_t} \right)^{1/2} [MЭДО]^{-1/2} d[MЭДО]$$

Таким образом, среднее значение длины цепи в индукционном периоде

$$\bar{\nu} = k_{19} \frac{[MЭДО]_0^{1/2} - [MЭДО]^{1/2}}{[MЭДО]_0 - [MЭДО]} \left(\frac{2[MЭК]}{\xi(k_3+k_4)k_t} \right)^{1/2}$$

Для 35°C средняя длина цепи составляет 1.6 при $[MЭДО]_0 = 0.057$ моль·л⁻¹ и $\Delta[MЭДО] = 8.7 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Полученное значение невелико, и его можно использовать для оценки ξ . Согласно схеме реакции, стехиометрический коэффициент ингибирования для кислорода (f) составляет $1 + \bar{\nu}$. Следовательно, количество поглощенного кислорода будет равно

$$[O_2] = \xi(1 + \bar{\nu}) \cdot ([MЭДО]_0 - [MЭДО])$$

Построив зависимость теоретических значений количества кислорода, поглощенного в индукционном периоде, при различных значениях ξ и сопоставив их с величиной растворимости кислорода в МЭК, получили, что при 35°C вероятность выхода радикалов в объем составляет 0.43 ± 0.06 . Таким

образом, эффективность инициирования в исследуемой реакции весьма высока и соизмерима с известными значениями для диметилдиоксирана.

1.4. Квантово-химические расчеты

В дополнение к экспериментальным данным были проведены квантово-химические расчеты для термоллиза метилэтилдиоксирана. Рассчитаны геометрии реагентов, переходных состояний и интермедиатов процесса, а также вычислены соответствующие величины активационных барьеров. Рассчитанные энергии корректировались с учетом энергий нулевых колебаний (ZPE).

В данной работе все вычисления проводили с использованием теории функционала плотности методом (U)B3LYP, который хорошо описывает распад диоксиранов.

МЭДО может существовать в двух конформациях (рис. 5). Конформация **K2** энергетически более выгодна чем **K1** на $0.36 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ (по данным 6-311+G**), хотя дипольный момент последней 3.2 D против 3.0 D , что должно способствовать немного большей стабилизации **K1** в растворе. Столь низкое различие параметров **K1** vs **K2** и энергетического барьера для перехода одной конформации в другую ($2.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$; B3LYP/6-31G**) свидетельствует о существовании обеих форм в соизмеримых количествах. Поэтому дальнейшие расчеты проводились для обоих конформеров.

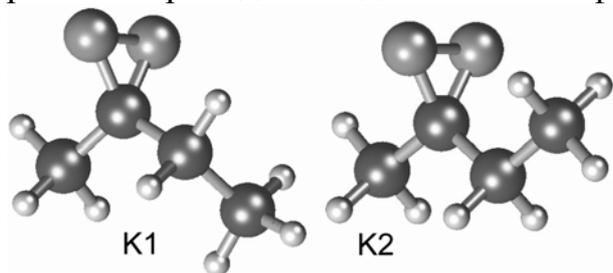


Рис. 5. Геометрии метилэтилдиоксирана по данным расчетов, выполненных методом B3LYP/6-311+G(d,p).

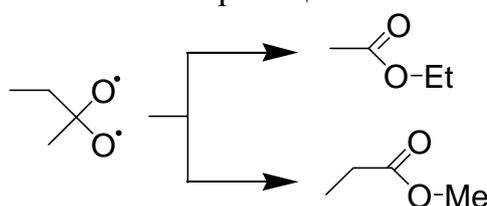
Лимитирующая стадия процесса изомеризации диоксирана – реакция образования 2,2-бис(окси)бутилен бирадикала через гомолиз O–O связи. Используя метод (U)B3LYP получены геометрии переходного состояния (ПС) и рассчитаны величины энергетического барьера (табл. 3). Полученные значения хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемой энергией активации мономолекулярного канала распада МЭДО. Экспериментальное значение энергии активации для распада диметилдиоксирана $18.0 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ (растворитель ацетон- CCl_4) и величина энергетического барьера, составляющая на уровне теории UB3LYP/6-31G(d,p) $23.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$, ниже, чем для МЭДО. Геометрия ПС гомолиза O–O связи МЭДО характеризуется большим значением длины разрываемой связи на $0.034, 0.044 \text{ \AA}$ (зависит от конформации МЭДО), в сравнении с диметилдиоксираном. Повышение стабильности с ростом алкильных заместителей предположил D. Cremer основываясь на квантово-химических расчетах. Наши экспериментальные и расчетные данные подтверждают это предположение.

Потенциальные энергетические барьеры и некоторые геометрические параметры переходного состояния гомолиза O-O связи МЭДО по данным расчетов методом UB3LYP.

Конформация / Базисный набор	ΔE , ^(a) ккал·моль ⁻¹	μ , D	O-O, Å	O ¹ -C, Å	O ² -C, Å
K1 6-31G(d,p)	28.1	3.14	2.054	1.354	1.355
6-311+G(d,p)	25.3	3.50	2.027	1.356	1.356
K2 6-31G(d,p)	28.6	2.96	2.064	1.353	1.353
6-311+G(d,p)	25.6	3.28	2.032	1.355	1.355

^(a) с учетом ZPE.

Следующая стадия процесса – перегруппировка бирадикала в сложные эфиры. Возможны два направления этой реакции:



первое с миграцией этильной группы, а второе с метильной миграцией. Были рассчитаны геометрии ПС (рис. 6) для этих направлений и энергетические барьеры (табл. 4).

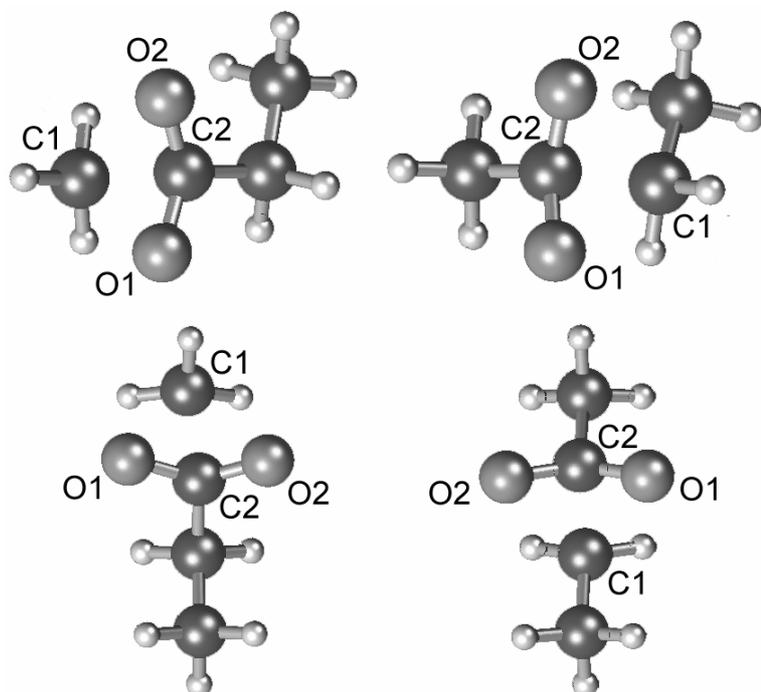


Рис. 6. Геометрии переходных состояний изомеризации 2,2-бис(окси)бутилиден бирадикала в сложные эфиры по данным расчетов UB3LYP/6-31G(d,p).

Полученные значения барьера для миграции метильной группы на ~ 3.5 ккал·моль⁻¹ больше, чем для этильной. Следовательно, образование этилацетата должно быть энергетически более предпочтительным, что и наблюдается экспериментально, основной продукт изомеризации МЭДО – этилацетат. Необходимо учитывать, что разница между ПС гомолиза O-O связи и

минимумом энергии бирадикала составляет ~ 16 ккал·моль⁻¹, а энергетические барьеры изомеризации довольно низки. В газовой фазе, по-видимому, процесс будет приводить к образованию обоих эфиров в соизмеримых количествах. В случае проведения реакции в конденсированной фазе происходит немедленная диссипация энергии в среду, в результате чего наблюдается превалирование только одного канала реакции приводящего к этилацетату.

Таблица 4

Потенциальные энергетические барьеры и некоторые геометрические параметры переходного состояния изомеризации 2,2-бис(окси)бутилен бирадикала по данным расчетов методом UB3LYP/6-31G(d,p).

Конформация / Тип миграции	ΔE , ^(a) ккал·моль ⁻¹	μ , D	C ¹ -C ² , Å	C ¹ -O ¹ , Å	C ² -O ¹ , Å	C ² -O ² , Å
K1 Me-миграция	3.38	3.29	1.805	2.172	1.321	1.290
Et-миграция	0.11	3.46	1.753	2.306	1.321	1.318
K2 Me-миграция	3.80	3.28	1.813	2.163	1.322	1.289
Et-миграция	0.22	3.13	1.743	2.329	1.321	1.321

^(a) с учетом ZPE.

Таким образом, экспериментальные результаты свидетельствуют о значительной доле радикальных процессов в исследуемой системе. Оптимальными для использования МЭДО являются температуры ниже 30°C, при более высоких температурах целесообразно использование инертных растворителей (не содержащих легко окисляемых C-H связей). Изомеризация МЭДО в бутаноне приводит преимущественно к этилацетату, что согласуется с результатами квантово-химических расчетов выполненных методом B3LYP. В отсутствие кислорода в растворах бутанона радикально-цепное разложение диоксирана индуцируют радикалы Me•, Et• и MeC(O)C•(H)Me, вклад последнего в этот процесс наибольший.

2. Термический распад 1,2-диокса-спиро[2.5]октана

2.1. Продукты распада 1,2-диокса-спиро[2.5]октана

Разложение ЦГДО в насыщенных кислородом растворах циклогексанона приводит, в основном, к оксепан-2-ону во всем изученном интервале температур. Обнаружены также циклогександион-1,2 и циклогексанон-2-ол, наблюдающиеся только при более высоких температурах. В отсутствие кислорода разложение протекает с сильным разогревом и приводит к образованию олигомеров. После полного разложения диоксирана в растворах, насыщенных кислородом, зафиксировано наличие гидропероксида. Содержание последнего в продуктах термоллиза ЦГДО при 19° и 45°C составляет 1% и 5% соответственно. После проведения анализа на содержание легких продуктов, растворитель упаривали на ротормном испарителе, остаток разделяли на колонке с нейтральной окисью алюминия, элюент гексан – *t*-BuOMe с градиентом от 8:1 до 1:9 и анализировали методом ЯМР ¹H. Полученный продукт представляет собой смесь двух олигомеров, с разными концевыми группами при карбонильном фрагменте (рис. 7).

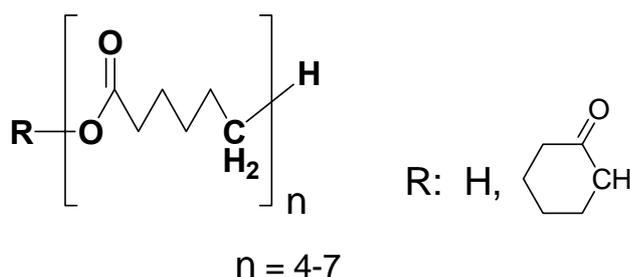


Рис.7. Структура олигомеров, образующихся при распаде ЦГДО.

Для олигомера с циклогесанонильным-2 фрагментом наблюдаются мультиплеты Н(2) 5.12 – 5.24 м.д. и Н(3,4,5,6), 5.6 – 1.9 м.д. однако площадь под сигналом не соответствует площади триплета при 0.89 м.д. для концевой СН₃ группы, что дает повод утверждать о присутствии второго олигомера предположительно с концевой кислотной группой. Оставшиеся сигналы относятся к обоим олигомерам ЯМР ¹Н (СDCl₃, 300 МНz): 1.15-1.5, 1.5-1.3 (м, (СН₂)₃СН₂С(О)О), 2.31 (т, J=7.45 Гц, СН₂С(О)О), 4.07 (т, J=6.58 Гц, С(О)ОСН₂).

2.2. Кинетические закономерности термолита ЦГДО в атмосфере кислорода

Термолиз ЦГДО изучали в растворе циклогексанона в атмосфере кислорода. По сравнению с растворами ДМДО и МЭДО в соответствующих кетонах, стабильность ЦГДО в растворе циклогексанона ниже. Конверсия ЦГДО в атмосфере кислорода при 30 °С за 3 ч составляет 93%. Распад диоксирана протекает согласно уравнению первого порядка. Эффективная константа скорости термолита ЦГДО (k_{eff}) не зависит от его концентрации.

Как и в случае МЭДО, растворенный кислород ингибирует распад диоксирана. Продувка раствора инертным газом перед экспериментом приводит к уменьшению индукционного периода. В отсутствие кислорода наблюдается радикально-цепное разложение диоксирана под действием алкильных радикалов. Образование олигомеров подтверждает это.

Влияние температуры на эффективную константу скорости распада ЦГДО изучали в диапазоне 8 ÷ 41 °С. Температурная зависимость k_{eff} приведена на рис. 8. Из этой зависимости вычислены активационные параметры распада ЦГДО (растворитель – циклогексанон):

$$\lg k_{\text{eff}} = (9.9 \pm 0.6) - (18.7 \pm 0.9)/\theta, \theta = 2.3RT, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Кинетика термолита ЦГДО была также исследована в смесях МЭК-СCl₄. Уменьшение концентрации циклогексанона приводит к снижению k_{eff} (рис. 9).

Из зависимостей k_{eff} от концентрации циклогексанона вычислены константы скорости изомеризации ЦГДО (k_{iso}) и его реакции с циклогексаноном (k_r) для ряда температур (табл. 5).

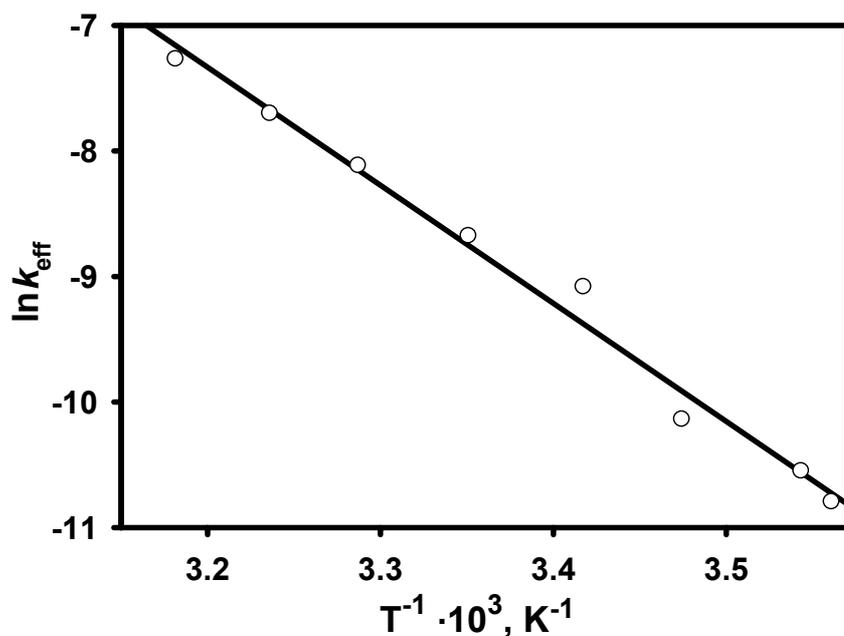


Рис. 8. Зависимость эффективной константы скорости термолитза ЦГДО от температуры.

Таблица 5

Значения k_{iso} и k_r при термолитзе 1,2-диокса-спиро[2,5]октана в смесях циклогексанон- CCl_4 .

$t, ^\circ C$	27.9	36.3	54.0	63.5	69.3
$k_{iso} \cdot 10^5, c^{-1}$	2.0 ± 0.1	5.6 ± 1.0	37.7 ± 2.7	103.5 ± 0.4	200.8 ± 3.7
$k_r \cdot 10^5, л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$	1.00 ± 0.01	2.2 ± 0.2	10.0 ± 0.4	20.8 ± 0.1	25.9 ± 1.2

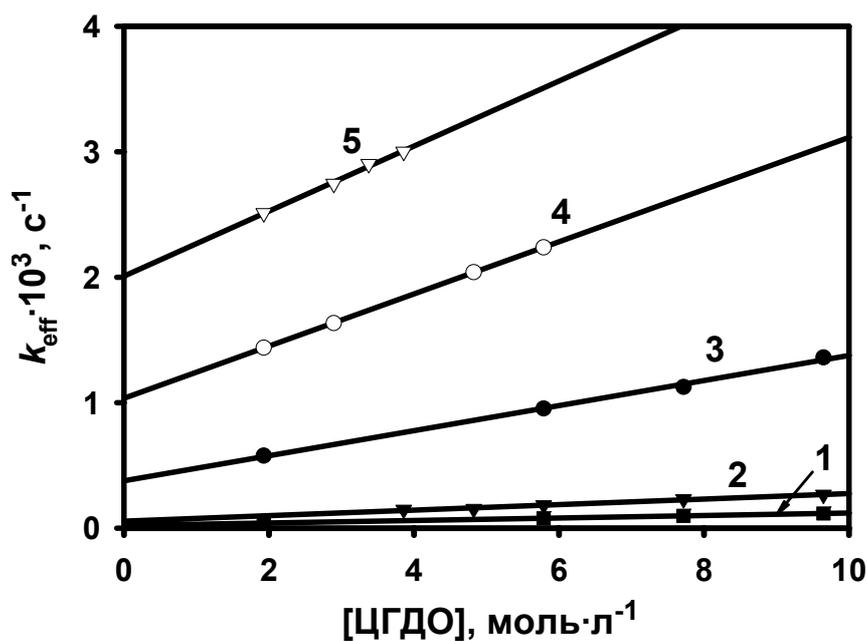


Рис. 9. Зависимость эффективной константы скорости термолитза ЦГДО в смесях циклогексанон- CCl_4 от концентрации циклогексанона (1 – 27.9 $^\circ C$; 2 – 36.3 $^\circ C$; 3 – 54.0 $^\circ C$; 4 – 63.5 $^\circ C$; 5 – 69.3 $^\circ C$).

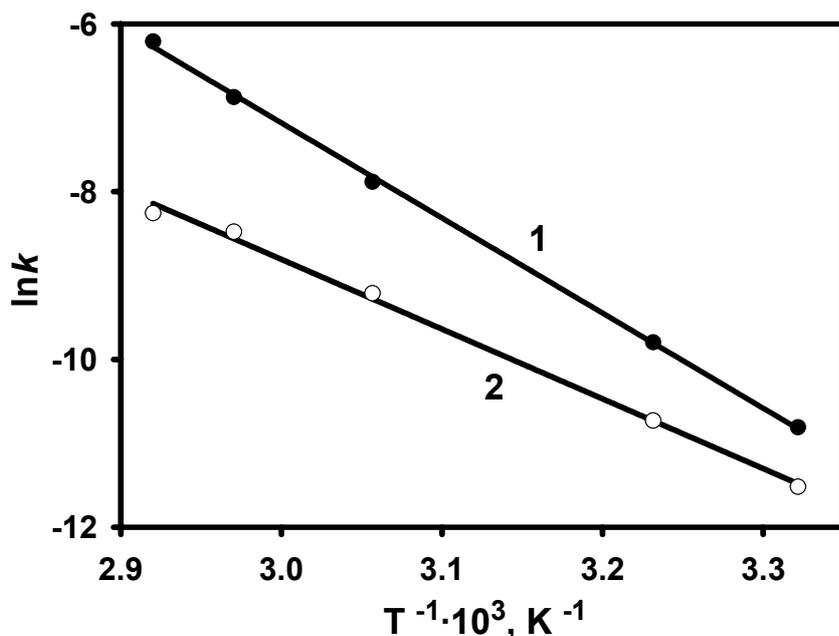


Рис. 10. Температурные зависимости констант k_{iso} (1) и k_r (2) при термоллизе ЦГДО в смесях циклогексанон- CCl_4 .

Из температурной зависимости констант k_{iso} и k_r (рис. 10) рассчитаны активационные параметры отдельных направлений расщедования ЦГДО:

$$\lg k_{iso} = (11.7 \pm 0.2) - (22.5 \pm 0.3)/\theta;$$

$$\lg k_r = (7.0 \pm 0.4) - (16.5 \pm 0.5)/\theta; \theta = 2.303RT, \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Учитывая малый выход образующегося при распаде ЦГДО пероксида, пренебрегая реакцией продолжения цепи, рассчитан выход радикалов в объем при распаде диоксирана (табл. 6).

Таблица 6

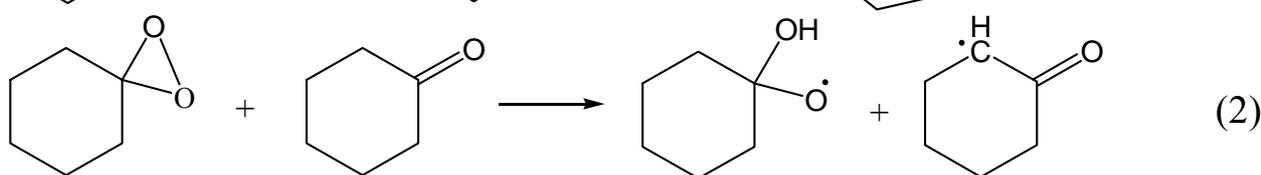
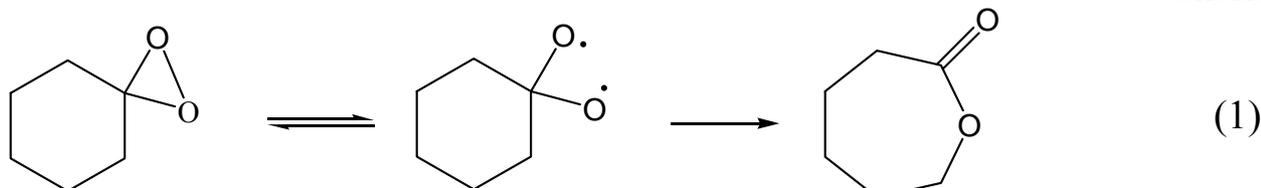
Выход радикалов в объем при распаде ЦГДО в циклогексаноне.

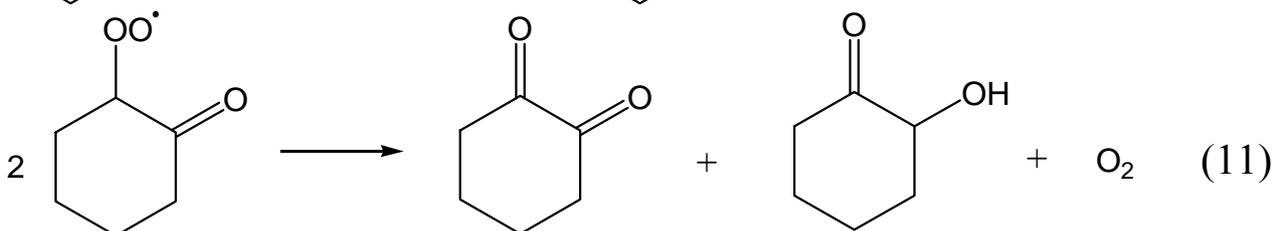
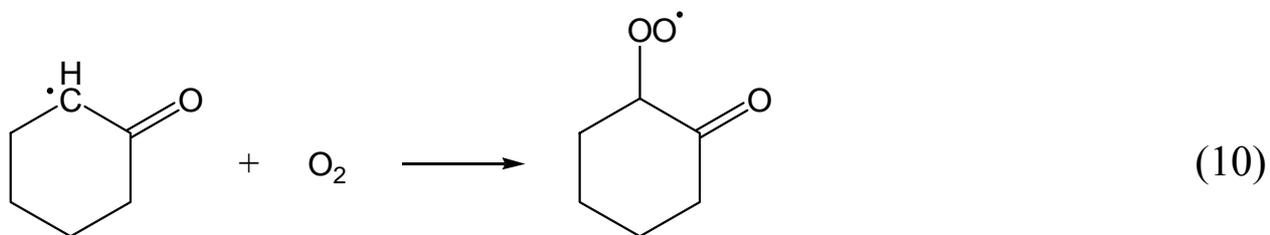
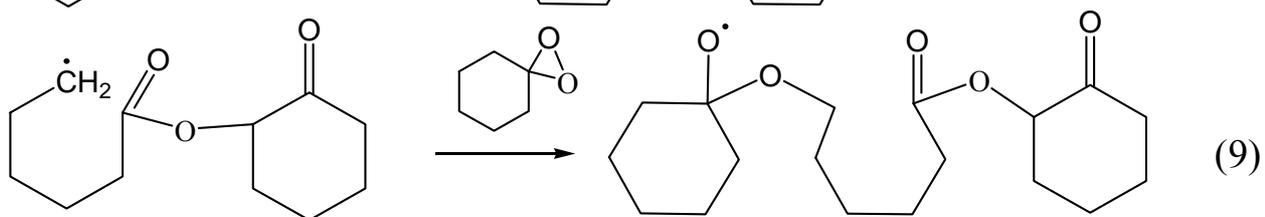
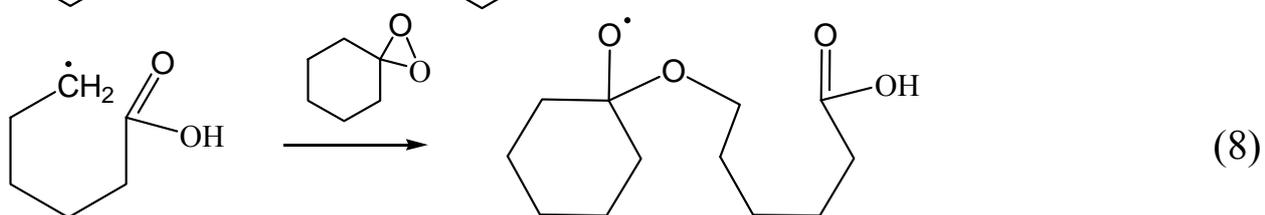
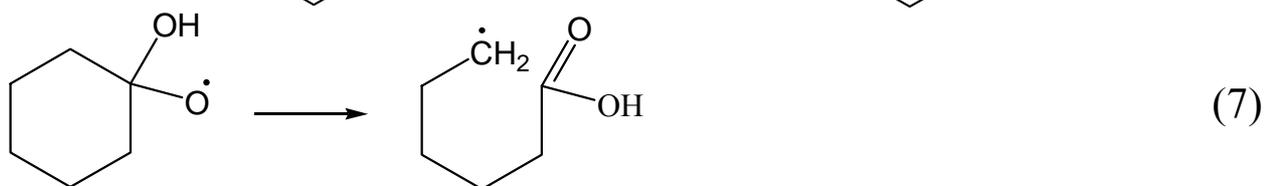
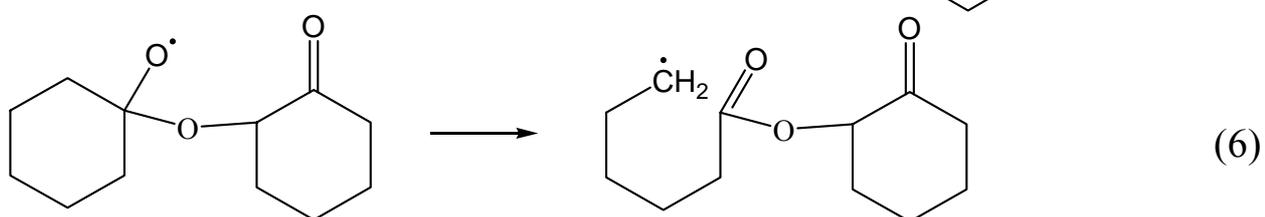
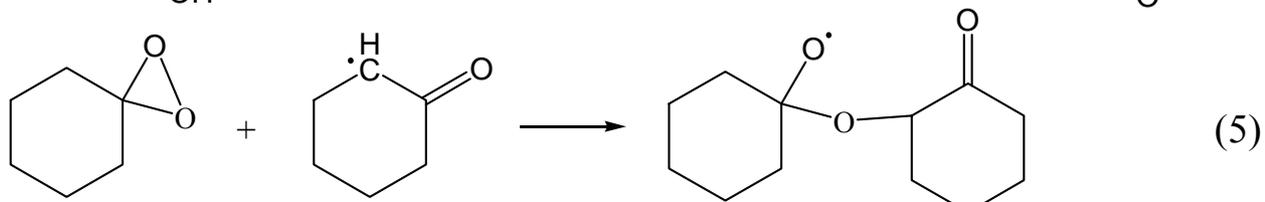
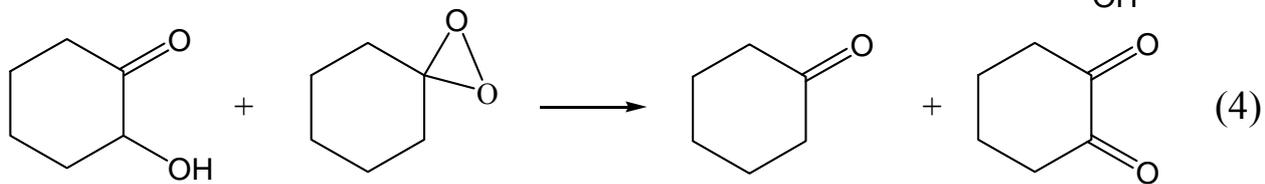
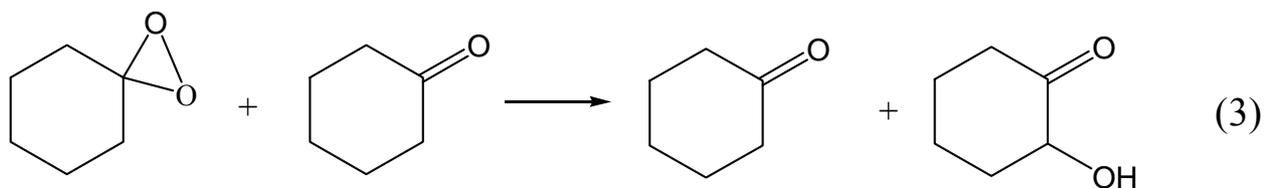
t, °C	19	25	31	36	41
ξ	0.22	0.23	0.24	0.29	0.33

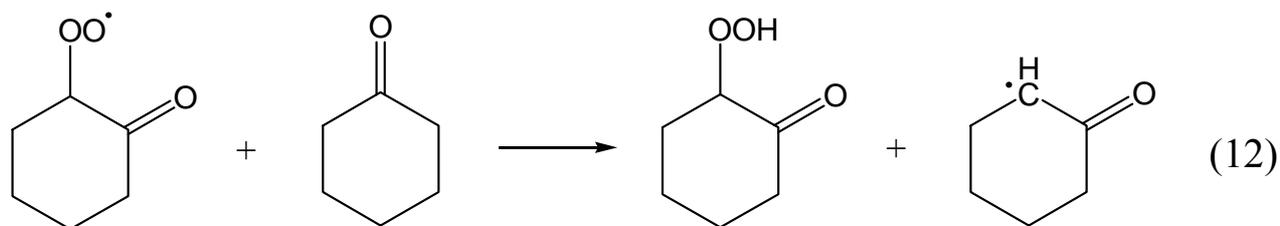
2.3. Механизм процесса

На основании исследования продуктов и кинетических закономерностей термического распада ЦГДО можно предложить следующую схему процесса:

Схема 2







Основной продукт распада ЦГДО в атмосфере кислорода во всем изученном интервале температур – оксепан-2-он образуется в результате изомеризации диоксирана через промежуточный бис(окси)циклогексидиеновый бирадикал. Взаимодействие диоксирана с растворителем может протекать либо по механизму внедрения (реакция 3) с образованием спирта, который может окисляться второй молекулой диоксирана до циклогександиона-1,2, либо с образованием радикальной пары. Образующиеся в последнем случае 2-циклогексанонильные радикалы присоединяют молекулу диоксирана с образованием соответствующего оксильного радикала. Оксильные радикалы изомеризуются по реакциям (6) и (7) с образованием алкильных радикалов. Последние присоединяют следующую молекулу диоксирана, что приводит к росту олигомерной цепи (реакции 8 и 9). В присутствии кислорода алкильные радикалы превращаются в пероксильные, которые рекомбинируют с образованием соответствующих спирта и кетона, либо отрывают атом водорода от растворителя с образованием пероксида.

3. Изучение реакционной способности МЭДО, ЦГДО и ДМДО

Реакционную способность МЭДО, ЦГДО и ДМДО по отношению к ряду спиртов, простых эфиров и углеводородов изучали исследуя кинетические закономерности окисления, и используя литературные данные для окисления ряда субстратов диметилдиоксираном.

Закономерности расходования МЭДО и ЦГДО в присутствии метанола, 2-метил-1-пропанола и 2-пропанола исследовали в интервале температуры $20 \div 56 \text{ }^\circ\text{C}$ и $-15 \div 48 \text{ }^\circ\text{C}$ для МЭДО и ЦГДО соответственно; в присутствии диэтилового, *трет*-бутилэтилового и *трет*-бутилизопропилового эфиров в интервале $23 \div 46 \text{ }^\circ\text{C}$ и $10 \div 43.0 \text{ }^\circ\text{C}$ для МЭДО и ЦГДО соответственно; в присутствии 2,3-диметилбутана и *цис*-1,3-диметилциклогексана в интервале $12 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $12 \div 58 \text{ }^\circ\text{C}$ и $-3 \div 48 \text{ }^\circ\text{C}$ для ДМДО, МЭДО и ЦГДО соответственно. Все реакции были проведены либо в избытке субстрата, либо при начальном эквимольном соотношении концентраций реагентов. В избытке субстрата кинетические кривые описываются уравнением первого порядка с высоким ($r > 0.99$) коэффициентом корреляции. Из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых рассчитаны эффективные константы скорости реакции первого порядка (k_{eff}).

Наблюдается линейная зависимость k_{eff} от начальной концентрации субстрата ($r > 0.99$), что свидетельствует о первом порядке по спирту. Константы скорости реакции второго порядка k не зависят от концентраций

диоксирана и кислорода в реакционной смеси. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{d[DO]}{dt} = k [DO][RH] + k_d [DO],$$

где [DO] – концентрация диоксирана;

k_d – эффективная константа скорости распада ЦГДО в отсутствие субстрата окисления.

Из зависимостей k от температуры определены активационные параметры окисления исследованных субстратов МЭДО, ЦГДО и ДМДО (табл. 7).

По реакционной способности в реакциях окисления алканов диоксираны можно расположить в следующий ряд: МЭДО < диметилдиоксиран < 1,2-диоксаспиро[2.5]октан. В реакции окисления простых эфиров наибольшую реакционную способность проявляет 1,2-диоксаспиро[2.5]октан. МЭДО более селективен при окислении вторичных и третичных С-Н связей спиртов по сравнению с другими изученными диоксиранами.

Таблица 7

Активационные параметры реакции ДМДО, МЭДО и ЦГДО с некоторыми углеводородами, спиртами и простыми эфирами.

Субстрат	$k/k_{\text{ДМДО}} (25\text{ }^\circ\text{C})$		$E_a, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$			$\lg A, (\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1})$		
	МЭДО	ЦГДО	ДМДО	МЭДО	ЦГДО	ДМДО	МЭДО	ЦГДО
<chem>CH3OH</chem>	1.1	1.4	$16.1 \pm 0.9^*$	12.5 ± 1.1	15.5 ± 0.5	$8.2 \pm 0.8^*$	5.6 ± 0.7	7.9 ± 0.4
<chem>CC(C)O</chem>	1.9	0.6	$17.0 \pm 0.8^*$	9.8 ± 0.3	9.9 ± 0.4	$10.9 \pm 0.9^*$	5.9 ± 0.2	5.5 ± 0.3
<chem>CC(C)CO</chem>	0.2	1.3	$11.7 \pm 0.5^*$	18.7 ± 0.5	11.7 ± 0.2	$6.5 \pm 0.8^*$	10.9 ± 0.3	6.6 ± 0.1
<chem>CCOC</chem>	1.3	2.5	$12.6 \pm 0.8^*$	13.7 ± 0.8	12.9 ± 0.7	$6.5 \pm 0.7^*$	7.4 ± 0.6	7.1 ± 0.5
<chem>CC(C)(C)OCC</chem>	1.0	1.7	$16.6 \pm 0.9^*$	14.5 ± 0.4	11.3 ± 0.6	$9.5 \pm 0.9^*$	7.9 ± 0.3	5.8 ± 0.4
<chem>CC(C)(C)OC(C)C</chem>	2.7	-	$13.3 \pm 0.7^*$	21.2 ± 1.6	-	$5.6 \pm 0.5^*$	11.8 ± 1.1	-
<chem>CC(C)C(C)C</chem>	0.7	2.2	12.4 ± 0.5	11.3 ± 0.3	13.3 ± 0.3	5.6 ± 0.3	4.6 ± 0.2	6.6 ± 0.2
<chem>CC1(C)CC(C)CC1</chem>	0.3	1.5	13.0 ± 0.5	12.3 ± 0.3	15.5 ± 0.3	6.2 ± 0.4	5.2 ± 0.2	8.2 ± 0.4

* - литературные данные

ВЫВОДЫ

1. Изучены продукты и кинетика термического распада метилэтилдиоксирана и 1,2-диокса Spiro[2.5]октана. Термический распад изученных диоксиранов протекает по трем направлениям: изомеризация в сложные эфиры, внедрение атома кислорода по С-Н связи растворителя, отрыв атома водорода от молекулы растворителя. Доля радикального канала реакции при 35 °С составляет 0.43 и 0.29 для метилэтилдиоксирана и 1,2-диокса Spiro[2.5]октана соответственно. Показано, что наличие вторичной С-Н связи в молекуле растворителя приводит к реакции инициированного окисления растворителя кислородом, присутствующим в растворе.
2. Определены кинетические параметры термолиза метилэтилдиоксирана в атмосфере кислорода:

$$\lg k_{\text{эф}} = (7.7 \pm 0.5) - (17.4 \pm 0.7)/\theta, r = 0.996; \theta = 2.303RT, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}.$$
 Рассчитаны активационные параметры процессов изомеризации диоксирана и его реакции с 2-бутанолом:

$$\lg k_{\text{iso}} = (12.8 \pm 1.7) - (25.5 \pm 2.6)/\theta, r = 0.99;$$

$$\lg k_{\text{r}} = (10.9 \pm 0.4) - (23.8 \pm 0.6)/\theta, r = 0.999; \theta = 2.303RT, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}.$$
3. Проведены квантовохимические расчеты с использованием теории функционала плотности методом B3LYP/6-311+G(d,p) для термолиза МЭДО. Показано, что МЭДО может существовать в двух конформациях. Получены структуры переходного состояния и рассчитаны величины энергетического барьера, хорошо согласующиеся с экспериментально наблюдаемой энергией активации мономолекулярного канала расщепления МЭДО.
4. Определены кинетические параметры термолиза 1,2-диокса Spiro[2.5]октана в атмосфере кислорода:

$$\lg k_{\text{эф}} = (9.9 \pm 0.6) - (18.7 \pm 0.9)/\theta, \theta = 2.3RT, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}.$$
 Рассчитаны активационные параметры процессов изомеризации диоксирана и его реакции с циклогексанолом:

$$\lg k_{\text{iso}} = (11.7 \pm 0.2) - (22.5 \pm 0.3)/\theta;$$

$$\lg k_{\text{r}} = (7.0 \pm 0.4) - (16.5 \pm 0.5)/\theta; \theta = 2.303RT, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}.$$
5. Изучены кинетические закономерности, определены константы скорости и активационные параметры окисления алканов, спиртов и простых эфиров диметилдиоксираном, МЭДО и 1,2-диокса Spiro[2.5]октаном. По реакционной способности в реакциях окисления алканов изученные диоксираны можно расположить в ряд: МЭДО < диметилдиоксиран < 1,2-диокса Spiro[2.5]октан. В реакции окисления простых эфиров наибольшую реакционную способность проявляет 1,2-диокса Spiro[2.5]октан. МЭДО более селективен при окислении вторичных и третичных С-Н связей спиртов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Грабовский С.А., Марков Е.А., Рыжков А.Б., Кабальнова Н.Н., Метилэтилдиоксиран. Продукты, кинетические закономерности и механизм термического разложения // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2006. - №.10. - С.1-8.
2. Грабовский С.А., Марков Е.А., Максutow Р.У., Кабальнова Н.Н., Кинетические закономерности взаимодействия 2,3-диметилбутана с диоксиранами // *Башкирский химический журнал* - 2006. - Т.13. - №.1. - С.55-57.
3. Марков Е.А., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н., Кинетические закономерности термораспада 1,2-диокса-спиро[2.5]октана, // Тез. докл. XXIV Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике, Москва, панс. Березки, 2006, с. 49.
4. Марков Е.А., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н., Сравнительная реакционная способность некоторых диоксиранов в реакции окисления спиртов, // Тез. докл. XXIV Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике, Москва, панс. Березки, 2006, с. 48.
5. Марков Е.А., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н., Сравнительная реакционная способность некоторых диоксиранов в реакции окисления цис-1,3-диметилциклогексана, // Тез. докл. XXIV Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике, Москва, панс. Березки, 2006, с. 47.