

УДК 541.124

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков

На основании анализа результатов исследований последних лет показано, что реакция озона с двойными связями органических соединений, по-видимому, протекает не по механизму синхронного присоединения, а через обратимую стадию образования промежуточного комплекса озона с двойной связью. Последующие стадии реакции включают образование первичного озонода, его распад на два фрагмента, их соединение и ряд иных превращений. Рассмотрены свойства промежуточных продуктов, связь между строением исходных олефинов и их реакционной способностью по отношению к озону, влияние природы растворителя на направление и скорость реакции, практическое использование реакции озона с двойными связями в научных исследованиях и химической технологии.

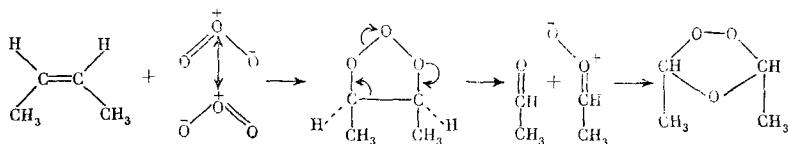
Библиография — 205 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2344
II. Механизм реакции озона с двойными связями	2345
III. Кинетика реакции озона с непредельными соединениями	2349
IV. Промежуточные стадии присоединения озона к олефинам	2360
V. Использование реакции озона с непредельными соединениями в научных исследованиях и технологиях	2369

I. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие двойной связи с озоном — одна из наиболее специфических реакций непредельных органических соединений. Она широко применяется в препаративных синтезах, качественном и количественном анализах¹, химической технологии^{2, 3}. В начале XX века с помощью этой реакции было установлено строение высокомолекулярных соединений⁴. Она часто используется при изучении положения C=C-связей в макромолекулах и по сей день^{5, 6}. Несколько лет назад казалось, что механизм реакции озона с двойной связью достаточно хорошо изучен^{2, 3, 7}. В монографиях и обзорах эта реакция трактуется как классический пример синхронного 1,3-диполярного присоединения^{8–11}:



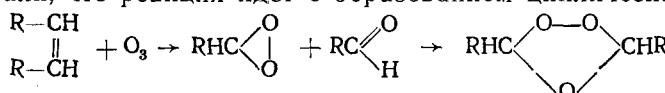
Однако исследования последних лет показали, что реакция идет не синхронно и через обратимое образование промежуточного комплекса, который был идентифицирован кинетическими и спектроскопическими методами. Сам термин 1,3-диполярное присоединение, введенный Хьюгденом⁸, применительно к озону представляется неудачным. В работе⁸ озону приписана структура $\overset{+}{\text{O}}-\text{O}=\overset{-}{\text{O}}$, которая не отвечает современным представлениям об электронном строении молекулы озона^{12–14}. По-

скольку в молекуле озона вектор дипольного момента направлен от среднего атома кислорода к концевым δ^+ и δ^- , вместо 1,3- следовало бы говорить о 1,2-диполярном присоединении. Однако равенство нулю дипольных моментов большинства олефинов, малость дипольного момента озона (0,53 \AA), нечувствительность реакции к полярным факторам¹⁵ и даже, наоборот, замедление реакции при изменении электроотрицательности одного из атомов при двойной связи¹⁶ позволяют считать, что термин «диполярное присоединение» не отвечает характеру рассматриваемой реакции.

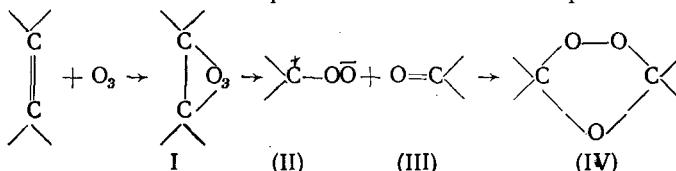
II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

1. Развитие представлений о механизме реакции

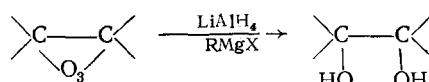
На ранней стадии исследований Гаррис¹⁷, Штаудингер¹⁸ и Рихе¹⁹ предполагали, что реакция идет с образованием циклической перекиси:



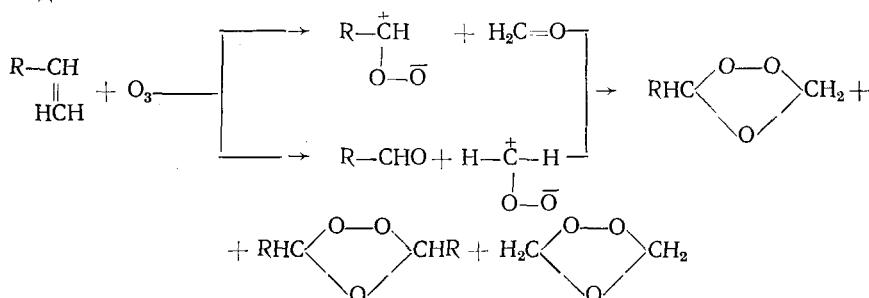
Позже в работах Криге^{20, 21} была предложена схема, лучше других согласующаяся с известными фактами о механизме реакции:



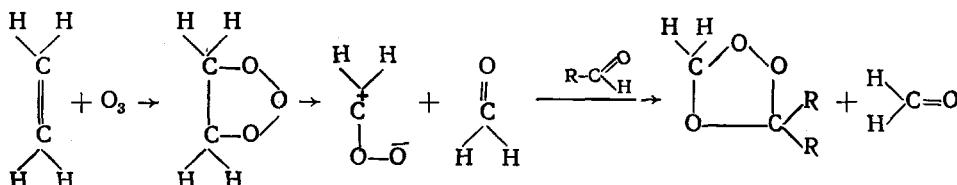
В этой схеме первичным продуктом реакции является так называемый молозонид (I), который нестойок при обычных температурах и быстро распадается на «амфион» (II) и карбонильное соединение (альдегид или кетон (III)). Эти промежуточные соединения способны соединиться вновь (после предварительного поворота на 180°) и образовать нормальный озонид («изоозонид» (IV)). Проводя реакцию при низких температурах, можно затормозить реакцию на стадии образования молозонида, наблюдать его превращение в другие продукты²², например восстановить в гликоль²³:



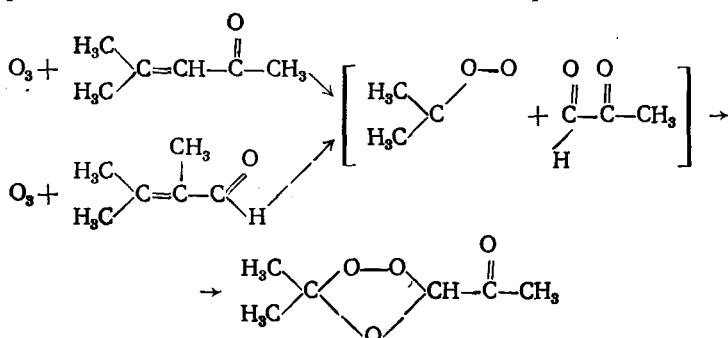
Сопряженное образование пары амфион — карбонильное соединение следует из многих особенностей реакции. В частности, известно, что при действии озона на несимметричные олефины образуются перекрестные озониды²⁴:



Введенный в систему, где взаимодействуют олефин и озон, альдегид входит в молекулу образовавшегося озонида; одновременно в системе обнаруживается карбонилсодержащее соединение, являющееся фрагментом промежуточного молозонида²⁵:



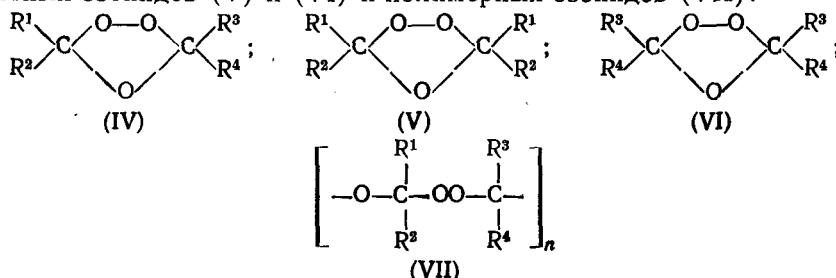
Очень изящным подтверждением механизма Криге является образование одного конечного озонида при озонировании двух разных исходных олефинов — окиси мезитила и 2,3-диметилкротонового альдегида²⁶:



Помимо схемы Криге были предложены иные схемы^{24, 27}, но они не получили достаточного подтверждения^{28, 29}.

2. Продукты реакции

Продукты реакции озона с олефинами в растворах (в инертном растворителе) обычно состоят из смеси нормального озонида (IV) перекрестных озонидов (V) и (VI) и полимерных озонидов (VII):



которые в соответствии с принятой номенклатурой можно назвать 1,2,4-триоксоланами. В реакционной смеси в небольших количествах присутствуют спирты³⁰, альдегиды и кетоны³¹, кислоты³², а нередко и окиси олефинов³³⁻³⁶, содержание которых в отдельных случаях может быть высоким (до 90%).

Газохроматографическим методом установлено существование *цис*- и *транс*-изомеров у нормальных и перекрестных озонидов^{37, 38}, которые достаточно хорошо разделяются на полиэфирных фазах (табл. 1) и имеют различные полосы поглощения в ИК- и ПМР-спектрах³⁹. Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров в продуктах реакции довольно чувстви-

ТАБЛИЦА 1
Состав озонидов по данным газожидкостной хроматографии²⁴, %

Озонид	Формула	A	Б
Нормальный			
<i>цис</i> - <i>транс</i> -		32 34	4,2 4,4
Перекрестный			
<i>цис</i> - <i>транс</i> -		2,3 3,7	5,19 6,1
Перекрестный			
<i>цис</i> - <i>транс</i> -		5,5 5,5	12,5 6,5

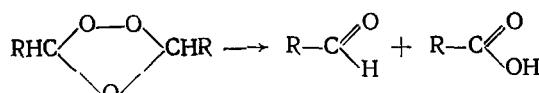
П р и м е ч а н и е: А — исходный олефин —

Б —

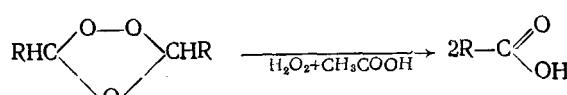
тельно к природе растворителя, исходной концентрации олефина и температуре опыта.

В ранних исследованиях ИК-спектров озонидов было сделано ошибочное отнесение максимумов в области 1705—1740 cm^{-1} , обусловленных поглощением $\text{C}=\text{O}$ -групп продуктов разложения, к характеристическим полосам самого триоксоланового цикла⁴⁰. Большинство озонидов имеют характеристические полосы поглощения в области 980—1100 cm^{-1} ^{39, 41—43}.

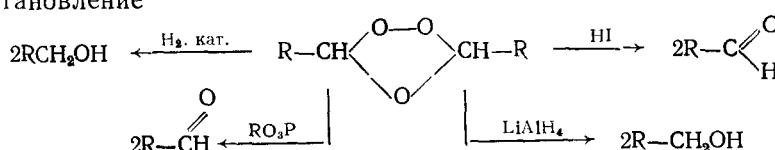
Наиболее типичными реакциями озонидов являются: термическое разложение^{44, 45}



окисление⁴⁶

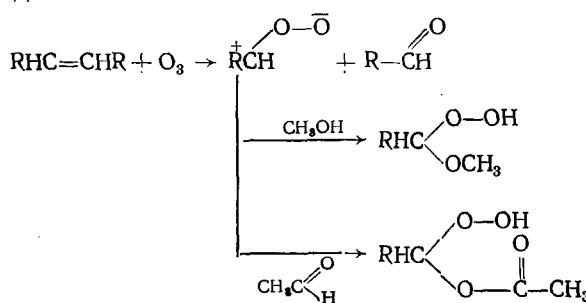


и восстановление⁴⁶

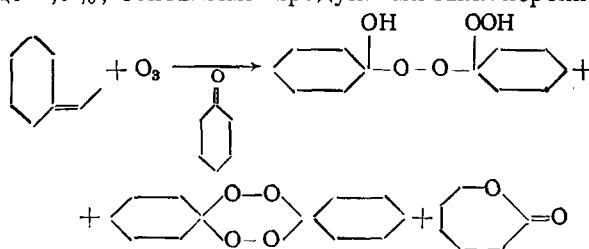


При проведении реакции в присутствии спиртов, кислот и некоторых других соединений вместо озонидов образуются перекисные продукты

ты иной природы^{3, 27, 46}:



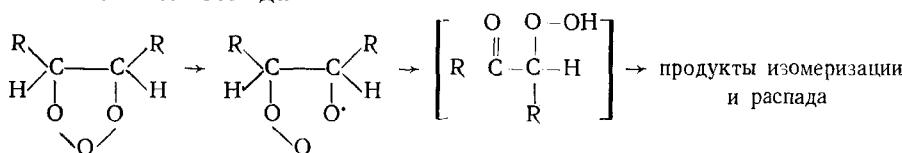
Состав полученных перекисных соединений подробно не изучен^{52, 53}, но известно, что они неустойчивы и способны к дальнейшим взаимодействиям, например с сопутствующим карбонильным соединением⁵⁴. При проведении реакции в кетоне как растворителе выход озонида уменьшался от 86,6% до 2,9%, основными продуктами были перекиси и лактоны⁵⁵:



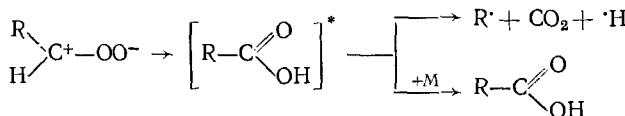
3. Особенности реакции в газовой фазе

Исследование реакции озона с олефинами в газовой фазе показало, что озониды, которые являются главными продуктами реакции в растворе, в газовой фазе образуются в незначительных количествах. В смеси содержатся CO, CO₂, H₂O, углеводороды, кислоты и альдегиды, возникающие за счет расщепления олефина по месту C=C-связи и дальнейшего распада фрагментов⁵⁶⁻⁵⁹. Масс-спектрометрические методы позволили обнаружить в продуктах реакции соединения с массовыми числами до 5 исходных молекулярных единиц (в частности, для бутенов — $M \geq 200$)⁶⁰. В случае галогензамещенных олефинов отмечено образование окисей как основных продуктов реакции³⁶. Методом матричной изоляции в продуктах реакции озона с этиленом, помимо CO, CO₂, H₂O, CH₂O, HCOOH, CH₃OH, CH₃CHO, CH₂OCH₂, обнаружены нестойкий ангидрид муравьиной кислоты и гликоловый альдегид⁶¹. Реакция сопровождается хемилюминесценцией⁶², благодаря чему она быстро нашла практическое применение в приборах для анализа содержания озона в пробах атмосферного воздуха⁶³. Свечение обусловлено присутствием возбужденных частиц H₂CO (1A) и OH ($X^2\Pi$; $v \leq 9$ и $A^2\Sigma^+$)^{64, 65}.

В предложенных схемах реакции изменение состава продуктов и образование возбужденных промежуточных частиц объясняется радикальными процессами, которые начинаются при гомолитическом разрыве O—O-связи молозонида^{56, 66-68}:



или в результате изомеризации биполярного иона⁴⁴:



Стехиометрия реакции олефин + озон в зависимости от условий колеблется в интервале от 1:1,4 до 1:2, в то время как в условиях, исключающих протекание вторичных реакций, стехиометрическое соотношение 1:1 соблюдается хорошо.

III. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОЗОНА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

1. Газовая фаза

При изучении реакции озона с олефинами отмечено, что она легко протекает при всех исследованных температурах от -180°C ^{43, 69} до 300°C ⁷⁰. Скорость ее, как правило, лимитируется скоростью подвода реагентов к месту реакции. Элементарная реакция озона с двойной связью в олефине подчиняется биомолекулярному закону⁷¹, в то время как брутто-процесс может описываться более сложными закономерностями. В частности, для газовой фазы характерно различие в кинетике реакции в присутствии и в отсутствие кислорода^{56, 58, 59, 72}. Так, например, кинетика реакции озона с тетрафторэтиленом описывается следующей зависимостью⁷³:

$$d[\text{O}_3]/d\tau = k_1[\text{O}_3][\text{C}_2\text{F}_4] + k_2[\text{O}_3]^2[\text{C}_2\text{F}_4],$$

где

$$\lg k_1 = (8,2 \pm 0,5) - (9500 \pm 700)/2,3 RT;$$

$$\lg k_2 = (14,6 \pm 0,4) - (10100 \pm 600)/2,3 RT$$

(k_1 и k_2 в л/моль·с), а реакция озона с алленом⁷⁴:

$$d[\text{O}_3]/d\tau = k'_1[\text{O}_3][\text{C}_3\text{H}_4] + k'_2[\text{C}_3\text{H}_4][\text{O}_3]^2/[\text{O}_3]_0,$$

где

$$\lg k'_1 = (6,0 \pm 0,7) - (5500 \pm 1000)/2,3 RT;$$

$$\lg k'_2 = (6,9 \pm 0,7) - (6200 \pm 800)/2,3 RT$$

В обоих случаях второй член учитывает взаимодействие промежуточных продуктов с озоном, обусловливающее его цепное разложение.

В табл. 2 приведены константы скорости реакции озона с олефинами различного строения. Из данных табл. 2 не удается установить связь

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости ($10^{-3} k$, л/моль·с) реакции озона с олефинами в газовой фазе при 25°C ^{56, 57, 71, 74-80}

Олефин	Данные работы ⁷⁵	Данные работы ⁷⁶	Данные работ ^{56, 57, 77-79}	Олефин	Данные работы ^{57, 71, 77, 80}
Этилен	1,6 \pm 0,2	1,8	1,6 ⁷⁷ ; 0,8 ⁷⁸ ; 1,0 ²⁵⁷	Пропилен	7,1 ⁵⁷
Бутен-1	6,2	3,9	—	Аллен	0,09 ⁷⁴
транс-Бутен-2	260 \pm 40	3	29 ⁷⁸	Бутадиен	4,5 ⁷⁷
цик-Бутен-2	200	17	63 ⁵⁶	1,1-Дихлорэтилен	0,0022 ⁷¹
изо-Бутен	14 \pm 2	3,6	3,7 ⁷⁸ ; 0,49 ⁷⁹ ; 5,4 ⁵⁶	1,2-Дихлорэтилен	0,24 ⁷⁹
2-Метилбутен-2	450	—	—	Тетрафторэтилен	31 ⁸⁰
Триметилэтилен	—	12	—	Гексафторпропилен	1,3 ⁸⁰
Циклопентен	—	4,6	61 ^{77,78}	Октафторбутилен	1,6 ⁸⁰
Пентен-1	—	3,9	3,2 ⁷⁷ ; 4,5 ⁷⁸		

ТАБЛИЦА 3

Параметры уравнения Аррениуса для реакции озона с олефинами в газовой фазе *

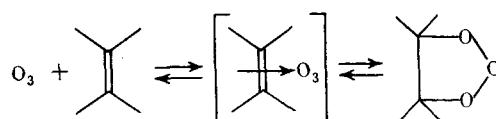
Олефин	$10^{-5} A_0, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$	$E, \text{ ккал/моль}$
Этилен	0,0016 ⁷⁷ ; 16 ⁷⁵ ; 54 ⁸¹ ; 3,2 ⁷⁹	$4,2 \pm 0,4^{77}$; $4,0 \pm 0,4^{75}$; 2,6 ⁸¹ ; 4,9 ⁷⁹
Пропилен	0,00037 ⁸¹ ; 2,9 ⁷⁹	1,9 ⁸¹ ; 3,9 ⁷⁹
Бутен	18	1,7
транс-Бутен-2	3,6 ⁷⁵ ; 2,6 ⁷⁹ ; 35	$0,2 \pm 0,3^{76}$; 2,3 ⁷⁹ ; 1,1
цис-Бутен-2	19	0,96
изо-Бутен	14 ⁷⁵ ; 19	2,8 ⁷⁵ ; 1,7
2,3-Диметилбутен-2	17	0,82
Гексен-1	0,061 ⁷⁷	

* Величины, приведенные без указания ссылок, относятся к данным⁸².

между строением олефина и скоростью его реакции с озоном; кроме того, данные разных авторов иногда заметно различаются между собой (например, для цис- и транс-бутена-2). Из зависимости скорости реакции от температуры найдены энергии активации процесса и значения предэкспоненциальных факторов для ряда олефинов (табл. 3). Большие константы скорости и низкие значения энергии активации хорошо объясняют, почему непредельные компоненты загрязненной атмосферы более чем на 50% разрушаются атмосферным озоном, несмотря на то, что и озон и непредельные углеводороды содержатся в атмосфере в малых количествах^{64, 83}. Эта реакция наряду с взаимодействием озона с SO_2 и NO_x способствует образованию фотохимического смога в больших городах и обычно входит как одна из ключевых реакций во все модели, описывающие динамику городской атмосферы^{84, 85}.

2. Кинетика реакции в растворах

При рассмотрении реакций в газовой фазе было упомянуто, что реакция озона с двойной связью часто осложняется побочными процессами. Для реакции в растворе в случае простых олефинов характерно стехиометрическое соотношение реагентов 1:1, и свыше 95% продуктов образуются по одному маршруту реакции. Это означает, что скорость расходования исходных реагентов характеризует реакционную способность системы озон — олефин. Опыты при низкой температуре, когда имеется возможность накапливать промежуточные продукты в больших количествах и после вакуумирования системы наблюдать их способность регенерировать исходные соединения:



показали, что вкладом обратных реакций можно пренебречь. В первом приближении кинетика реакции в растворе описывается бимолекулярным законом (рис. 1).

Опубликованные в литературе значения констант скорости реакции получены с использованием трех методов: измерением относительной скорости расходования исследуемого олефина по сравнению с контрольным соединением⁸⁶, измерением скорости поглощения озона из газового потока⁸² и методом остановленной струи⁸⁷. По сравнению с газовой

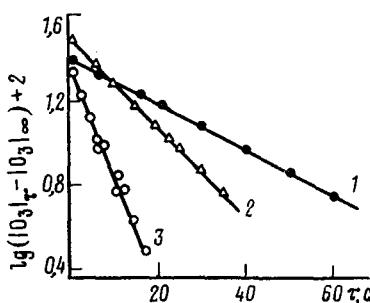


Рис. 1

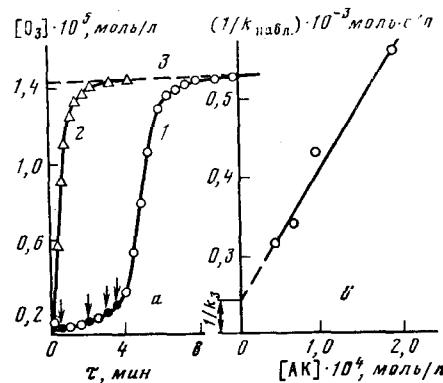


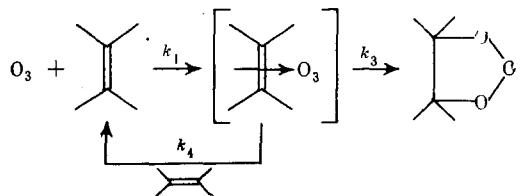
Рис. 2

Рис. 1. Кинетика реакции озона с хлористым винилиденом в CCl_4 при 20°C и различных начальных концентрациях винилидена: 1 — $1 \cdot 10^{-3}$; 2 — $2 \cdot 10^{-3}$; 3 — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. Зависимости концентрации озона на выходе из реактора от времени (а) и величины $1/k_{\text{набл}}$ от концентрации акриловой кислоты (б); 1 — акриловая кислота $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 — CH_3COOH ; 3 — концентрация озона на входе в реактор, CH_3COOH , 20°C . Стрелками отмечены точки, использованные для расчета $k_{\text{набл}}$

фазой значения констант скорости реакции в растворах выше на порядок. Не исключено, что причина этого лежит в экспериментальных трудностях измерения скоростей быстрых газофазных реакций. Теория пока не дает однозначного ответа на вопрос о соотношении констант скоростей в бимолекулярных реакциях в жидкой и газовой фазах^{88, 89}, хотя уменьшение константы скорости она может объяснить. Для медленных процессов, таких, например, как реакции озона с насыщенными углеводородами, значения констант скорости в растворе и газовой фазе близки⁹⁰.

При исследовании зависимости скорости реакции от концентрации олефинов в широком интервале концентраций было найдено, что кинетика реакции описывается бимолекулярным законом только приближенно. Данным опыта лучше всего соответствует схема^{3, 91}:



в которой введена новая реакция — взаимодействие промежуточного комплекса озон — олефин с другой молекулой олефина, приводящее к распаду комплекса на исходные вещества. При этом наблюдаемая константа скорости $k_{\text{набл}}$ связана с константами скоростей первой и последующих стадий уравнениями ($[\text{Ол}]$ — концентрация олефина):

$$k_{\text{набл}} = k_1 k_3 / (k_3 + k_4 [\text{Ол}])$$

или

$$1/k_{\text{набл}} = 1/k_1 + k_4 [\text{Ол}] / k_1 k_3.$$

На рис. 2 в качестве примера приведены временная зависимость концентрации озона в газовом потоке на выходе из реактора, содержащего

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости реакции озона ($\text{л}/\text{моль} \cdot \text{с}$) с различными непредельными соединениями в CCl_4 20°C ³³

Соединение	$k_1 \cdot 10^{-6}$	Соединение	$k_1 \cdot 10^{-6}$	Соединение	k_1
Этилен	0,4	Норборнен	5	Малеиновая кислота	7,8
Бутен-1	1,3	Стирол	3	Фумаровая кислота	1,5
<i>цис</i> -Бутен-2	1,63	Стильбен	1,8	Малеиновый ангидрид	14,1
Изобутилен	0,97	1,4-Дифенилбутадиен	0,9	2,6-Диметилгепт-2-ен-	
1,3-Бутадиен	7,4	1,4,4-Тетрафенилбу-		карбоновая кислота	2800
Пентен-1	1,4	тадиен	0,8	Хлористый ванил	1180
2-Метилбутен-2	5	Аценафтилен	2,2	Хлористый аллил	8500
Гексен-1	1,4	Акриловая кислота	0,042	<i>бис</i> -1,2-Дихлорэтилен	35,7
Гексен-2	5	Метакриловая кислота	0,078	Хлористый винилиден	22,1
2-Метилпентен-2	5	Метилметакрилат	0,078	Трихлорэтилен	3,6
Октен-1	1,3	Олеиновая кислота	10	Тетрахлорэтилен	1,0
Октадиен-1	1,8	Метиолеат	10	2-Бромпропен	2800
Циклопентен	4	Полибуиадин	0,6	Нитрил акриловой кис-	
Циклогексен	4	Сквален	7,5	лоты	100
Циклододекен	4	Натуральный каучук	4,4	Тетрацианэтилен	0,4
Циклододекатри-		Гуттаперча (<i>транс</i> -по-		1,1,2-Трифенил-2-ни-	
<i>транс</i> -1,5,9-диен	3,5	лиизопрен)	2,7	троэтилен	3,6
		Полихлоропрен	0,042	1,1-Дифенил-2,2-ди-	
				нитроэтилен	
					0,7

раствор акриловой кислоты (АК), и зависимость $1/k_{\text{набл}}$ от $[\text{АК}]$, рассчитанная из этих данных³². Найденные значения $k_1 = 4,2 \cdot 10^3 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{с}$ и $k_4/k_3 = 8 \cdot 10^6$.

Отмеченную особенность реакции необходимо иметь в виду, сопоставляя данные разных исследований или рассматривая влияние особенностей строения олефинов на их реакционную способность по отношению к озону.

Зависимость скорости реакции от температуры в растворе изучена только для фумаровой и малеиновой кислот и малеинового ангидрида⁹¹; в интервале $17-42^\circ \text{C}$ энергии активации равны 3,6 и 6 ккал/моль и предэкспоненциальные множители равны $1,6 \cdot 10^6$, $77,2 \cdot 10^6$ и $9,7 \cdot 10^6 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{с}$ соответственно. Незамещенные олефины реагируют с озоном на 2–3 порядка быстрее, чем фумаровая кислота, и имеют энергию активации $0,5-2 \text{ ккал}/\text{моль}$, что обуславливает слабое влияние температуры на скорость реакции.

Экспериментальные значения энергий активации, характерные для реакций озона с непредельными соединениями, лежат в области, неблагоприятной для интерпретации, по порядку величины они не сильно отличаются от многих вкладов, которые обычно трудно учесть и которыми пренебрегают при значениях $E_{\text{аксп}} \geq 10 \text{ ккал}/\text{моль}$ ³² (к таким вкладам относится энергия переориентации сольватных оболочек, тепловая энергия молекул и т. д.). И, наконец, в области таких значений вообще трудно ожидать независимости величины $E_{\text{аксп}}$ от температуры, потому что по определению $E_{\text{аксп}} = E_0 + 1/2 RT$, где E_0 — высота потенциального барьера при 0 К.

Как следует из табл. 4, низкомолекулярные олефины с концевой двойной связью (гексен-1, октен-1 и доцен-1) реагируют с озоном с близкими скоростями. Перемещение связи $\text{C}=\text{C}$ в глубь молекулы (гексен-2, метиолеат) приводит к заметному увеличению скорости реакции. Увеличение числа алкильных заместителей у атомов углерода при двойной связи вызывает возрастание скорости реакции (ср., например, гек-

сен-1 и 2-метилпентен-2, акриловую и метакриловую кислоты, полибутадиен и полизопрен). Циклоолефины C_5 — C_{12} с одной связью $C=C$ реагируют с близкими скоростями независимо от величины цикла и, по-

видимому, несколько медленнее, чем соединения со связью $\text{C}=\text{C}$ в

открытой цепи (у циклогексена $k_1=4 \cdot 10^6$ против $1 \cdot 10^6$ у метилолеата). Введение фенильного заместителя оказывает на реакцию ускоряющее, а не замедляющее действие, которого можно было ожидать, исходя из направления индукционного эффекта фенильного кольца. Увеличение числа фенильных групп (стирол — стильбен — 1,1,4-тетрафенилбутадиен) почти не влияет на скорость реакции.

Реакцию озона с непредельным соединением можно рассматривать как взаимодействие электрофила с донором. Поэтому введение в моле-

кулу электроотрицательных заместителей, таких как Br , Cl , $\text{C}=\text{O}$, OH ,

NO_2 , уменьшает плотность электронов на π -связи и существенно замедляет скорость взаимодействия с соответствующим соединением. Сравнивая высокомолекулярные соединения с их низкомолекулярными аналогами, нетрудно заметить, что константы скорости реакции полимерных продуктов ниже (ср. полибутадиен с метилолеатом и циклододекатри-*транс*-1,5,9-триеном или полизопрен со скваленом и 2-метилпентеном-2)⁹⁴. Отчетливое различие наблюдается также между *цикло*- и *транс*-изомерами (малеиновая и фумаровая кислоты, циклогексен и циклододекатри-*транс*-1,5,9-триен, гуттаперча и натуральный каучук).

Малые размеры молекулы озона приводят к тому, что при протекании реакции стерические факторы не играют заметной роли. Только в одном из перечисленных в табл. 4 случаев удается установить аномалии в скорости, которые можно приписать стерическим эффектам. Сравнение констант скоростей реакции акриловой, метакриловой и 2,6-диметилгепт-2-ен-карбоновой кислот ($4,2 \cdot 10^3$; $7,8 \cdot 10^3$ и $2,8 \cdot 10^3$ л/моль·с соответственно) с учетом индукционного эффекта заместителей (метод их учета описан ниже) показывает, что в отсутствие стерических препятствий константа скорости реакции 2,6-диметилгепт-2-ен-карбоновой кислоты должна иметь величину $7,8 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$ л/моль·с, тогда как ее экспериментальное значение в три раза ниже.

3. Корреляция между строением непредельного соединения и скоростью его реакции с озоном

Как следует из табл. 4, скорости реакций озона с олефинами разного строения различаются весьма существенно. Так, например, у олеиновой кислоты и тетрацианэтилена они различаются более чем на шесть порядков. Поэтому очень важно установление количественной связи между строением олефина и его реакционной способностью по отношению к озону, причем желательно, чтобы эту связь можно было использовать для приближенных оценок при работе с новыми веществами.

Первая попытка в этом направлении была сделана Цветановичем и Вильямсоном⁸⁶, которые нашли линейную зависимость между логарифмом константы скорости и потенциалом ионизации хлорированных этиленов (рис. 3). Несмотря на существование сравнительно простой зависимости, данный подход нельзя признать удачным, главным образом,

потому, что изменение потенциала на небольшую величину ($\leq 0,1$ В) сопровождается изменением скорости реакции на несколько порядков, и это создает ряд неудобств при практическом использовании найденной зависимости. Кроме того, потенциал ионизации является обобщенной характеристикой молекулы в целом, и в случае сложных молекул такая зависимость в простой форме не выполняется. Отдаленные части молекулы, не влияющие на реакционную способность связи $C=C$, вносят свой вклад в суммарную величину потенциала.

Правило линейной зависимости между изменениями свободных энергий, устанавливающее полуколичественную связь между константами скоростей и индукционными эффектами заместителя у реакционного

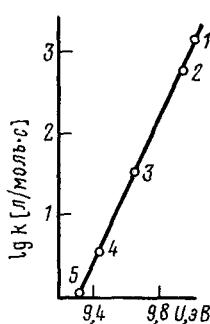


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $lg k$ от потенциала ионизации для хлорированных этиленов; 1 — CH_2H_3Cl ; 2 — транс-1,2- $C_2H_2Cl_2$; 3 — цис-1,2- $C_2H_2Cl_2$; 4 — C_2HCl_3 ; 5 — C_2Cl_4

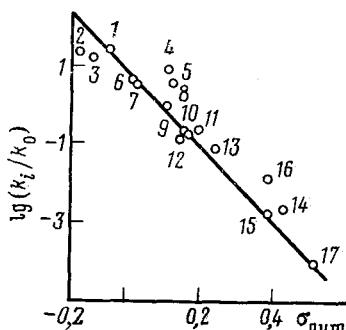


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $lg(k_i/k_0)$ индукционной константы заместителя ⁹³: 1 — метилолеат, 2 — метилпентен-2, 3 — гексен-2, 4 — стирол, 5 — стильбен, 6 — гексен-1, 7 — октадиен-1, 8 — этилен, 9 — метилметакрилат, 10 — метакриловая кислота, 11 — хлористый аллил, 12 — 2-бромипрен, 13 — акриловая кислота, 14 — нитрил акриловой кислоты, 15 — малеиновая кислота, 16 — фумаровая кислота, 17 — 1,1,2-трифенил-2-нитроэтилен.

центра молекул ^{95, 96}, выполняется при распаде молозонидов ⁹⁷, разложении озонидов ⁹⁸ и несколько хуже — при реакции озона с замещенными олефинами ⁹³:

$$lg(k_i/k_0) = \rho \sigma_{\text{лит}},$$

где k_0 и k_i — константы скорости реакций озона со связью $C=C$ соединения, принятого за начало отсчета, и исследуемого заместителя X_i ; $\sigma_{\text{лит}}$ — индукционная константа заместителя взята по литературным данным, ρ — коэффициент пропорциональности, называемый «чувствительностью серии». За начало отсчета был принят этилен, при связи $C=C$ которого нет иных заместителей кроме водорода. Зависимость $lg(k_i/k_0)$ от $\sigma_{\text{лит}}$, построенная по данным табл. 4, представлена на рис. 4. Из приведенных соединений заметно отклоняются от общей линейной зависимости соединения с фенильными заместителями (стирол, стильбен) и малеиновая и фумаровая кислоты. Поскольку скорости реакции озона с кислотами и их метиловыми эфирами одинаковы (олеиновая кислота и метилолеат, метакриловая кислота и метилметакрилат), то значение $\sigma_{\text{лит}}$ для метиловых эфиров было принято равным $\sigma_{\text{лит}}$ кислот (0,265).

Учет пространственного расположения заместителей и электростатических взаимодействий, по-видимому, мог бы улучшить соответствие опыта и модели, но уже в первом приближении видно, что исходя из литературных значений $\sigma_{\text{лит}}$ можно заранее оценивать вероятные скорости реакции озона с различными непредельными соединениями. Отрицательный знак у коэффициента ρ указывает на электрофильный характер реакции озона со связью $C=C$.

Одной из интересных и пока недостаточно ясных проблем является исследование связи между реакционной способностью тех или иных групп в молекуле и степенью деформации валентных связей. Эта деформация может быть вызвана различными причинами (механические нагрузки, стерические факторы и т. д.). Среди приведенных в табл. 4 олефинов имеются и такие, в которых связь $C=C$ по тем или иным причинам напряжена. К их числу относятся циклоолефины с большими циклами (циклогексадиен и циклогексадекатриен), различные норборнены, аценафтилен и непредельные соединения, имеющие объемные заместители при связи $C=C$, например 2,6-диметилгепт-2-ен-карбоновая кислота в табл. 4. Известно, что соединения с напряженными связями обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с олефинами с ненапряженной связью⁹⁹. Это проявляется, например, в том, что они охотно реагируют с диазометаном, в то время как олефины с ненапряженными $C=C$ -связями в эту реакцию не вступают. Уменьшение напряженности в ряду циклоолефинов $C_4 > C_5 > C_6$ совпадает с уменьшением выходов соответствующих пиразолинов¹⁰⁰.

В табл. 5 приведены значения констант скорости реакции цис-циклоолефинов C_5-C_{12} с озоном, взятые из¹⁰¹. Наблюдается явная связь между размером цикла и скоростью реакции соединения с озоном. В¹⁰¹ показано, что, как и следовало ожидать, реакционная способность лучше коррелирует не с избыточной энергией всей молекулы в целом, а с той долей напряжения, которая приходится на двойную связь. Анализ, выполненный в¹⁰¹, показал, что основной вклад в изменение реакционной способности при переходе от цикла к циклу принадлежит стерическому фактору, обусловленному неодинаковой гибридизацией атомов углерода при двойной связи в исходном состоянии и в активированном комплексе.

Если молекула олефина содержит не одну, а несколько $C=C$ -связей, то достаточно удаленные друг от друга $C=C$ -связи реагируют как независимые кинетические единицы, и присоединение озона по одной из них мало сказывается на реакционной способности соседних. Индукционный эффект заместителя обычно убывает в 2,7 раза через каждый углеродный атом насыщенной углеводородной цепи¹⁰², поэтому уже через 3–4 атома углерода эти влияния заметны мало. В случае сопряженных $C=C$ -связей (1-, 3-диены, *n*-дивинилбензолы и др.) различие в реакционной способности, обусловленное строением исходного олефина, может усугубляться положительным индукционным эффектом озо-

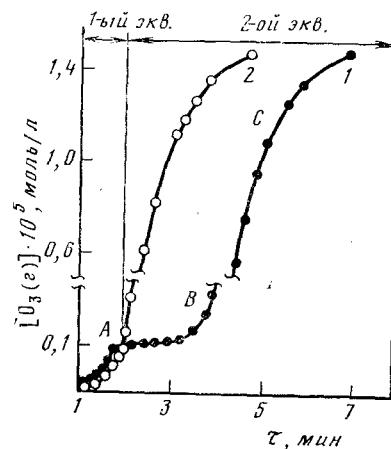
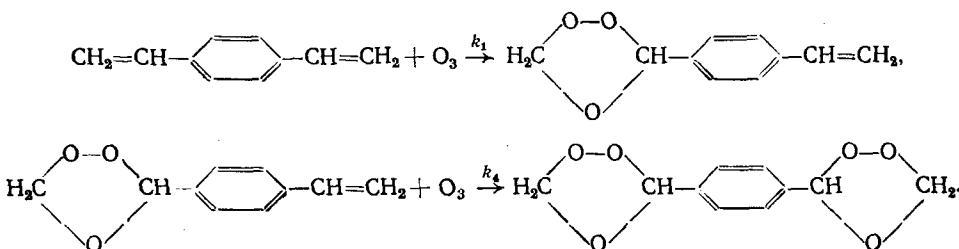


Рис. 5. Зависимость $[O_3(g)]$ от времени реакции для *n*-дивинилбензола (1) и стирола (2); 1 — $1 \cdot 10^{-5}$, 2 — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; CCl_4 , $20^\circ C$

нида, образовавшегося у соседней группы. Это хорошо видно на примере дивинилбензола (ДВБ):



Протекание реакции в две ступени отражается на форме представленной на рис. 5 зависимости $[\text{O}_3(\text{г})]$ от τ в барботажном реакторе; для сравнения приведены кривые, характерные для стирола и дивинилбензола. Полученные зависимости можно использовать для расчета констант скорости. Константа скорости реакции второй двойной связи ДВБ с озоном k_4 вычисляется на участке АВ по уравнению:

$$k_4 = \frac{\omega ([\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3(\text{г})])}{\alpha [\text{ДВБ}'] [\text{O}_3(\text{г})]},$$

где $[\text{O}_3]_0$ и $[\text{O}_3(\text{г})]$ — концентрации озона в газовом потоке на входе и выходе из реактора; α — коэффициент растворимости озона; $[\text{ДВБ}]'$ — текущая концентрация двойных связей в растворе; ω — удельная скорость подачи газовой смеси.

Значения k_1 находят по уравнению

$$k_1 = \frac{\omega ([\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3(\text{г})]) - \alpha k_4 [\text{O}_3(\text{г})] [\text{ДВБ}]_0}{\alpha [\text{ДВБ}'] [\text{O}_3(\text{г})]},$$

где $[\text{ДВБ}]_0$ — начальная концентрация дивинилбензола, а $[\text{ДВБ}]'$ — текущая концентрация молекул ДВБ с двумя двойными связями. Вычисления возможны в случае заметного различия между k_1 и k_4 , что выполняется в случае дивинилбензола и многих других олефинов (табл. 6).

На примере дивинилбензола нетрудно проследить изменение константы скорости реакции после присоединения одной молекулы озона и показать, как это изменение согласуется с общими принципами теории. Константа скорости реакции озона с одной $\text{C}=\text{C}$ -связью исходного дивинилбензола должна быть за счет сопряжения связей меньше, чем у стирола, что и наблюдается на опыте. При атаке озоном первой связи сопряжение нарушается и, казалось бы, следующая стадия реакции должна протекать со скоростью, близкой к наблюдаемой для стирола ($3 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$); однако продукты присоединения озона — озониды оказывают заметное индуктивное влияние на реакцию, в результате чего вторая стадия протекает значительно медленнее первой.

Сравнивая константы скорости реакции озона с этилиден- и винилнорборненами, можно полагать, что начальная атака направлена на двойную связь в боковой цепи, поскольку изменения в ее строении влияют на k_1 , а значения k_4 у обоих изомеров одинаковы. Удаленность связей друг от друга и одинаковая конфигурация ближайшего окружения делают $\text{C}=\text{C}$ -связи в 1,5,9-циклогексадекатриене эквивалентными, что проявляется в одинаковой величине константы скорости для всех трех стадий.

Исследование кинетики реакции озона с высокомолекулярными соединениями представляет исключительный интерес, поскольку эта реак-

ТАБЛИЦА 5
Константы скорости взаимодействия C_3 с *цикло*-циклоолефинами
(0° С, CCl_4) и избыточное напряжение циклоолефина и двойной связи,
ккал/моль

Цикл	$k \cdot 10^{-5}$, л/моль·с	Циклоолефин	$C=C$
C_5	4,1	5,9	+2,3
C_6	0,96	0	0
C_7	2,5	5,2	+0,7
C_8	6,0	5,8	-1,6
C_9	3,1	9,4	-0,6
C_{10}	0,73	6,6	-0,7
C_{12}	0,59	—	

ТАБЛИЦА 6
Константы скорости реакции озона с ди- и три-олефинами, у CCl_4 при 20° С,
л/моль·с

Соединение	Формула	$10^{-5} k_1$	$10^{-5} k_4$
Дивинилбензол	$CH_2=CH-\underset{\text{C}_6H_5}{\text{C}_6H_4}-CH=CH_2$	2,1	0,22
Этилиденнорборнен		3,6	2
Винилнорборнен		3,3	0,82
Винилциклогексен		1,4	0,8
Тетрагидроинден		1,4	1,4
1,5,9-Циклододекатриен		3,5	3,5

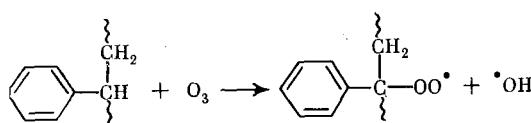
ция является основной причиной растрескивания изделий из резины¹⁰³. Вместе с тем изучение кинетики реакции озона с $C=C$ -связями в макромолекулах может дать ценные сведения о специфическом влиянии полимерного состояния на протекание химических реакций. Данный вопрос в последние годы привлекает большое внимание исследователей^{104, 105}. Флори¹⁰⁶ выдвинул принцип независимости реакционной способности концевой или любой другой группы полимерной молекулы от ее длины. Однако известно, что некоторые реакции полимеров идут гораздо медленнее, чем реакции низкомолекулярных аналогов (например, катализитическое гидрирование); в то же время ряд ферментативных реакций

идет весьма быстро, а у низкомолекулярных соединений отсутствуют¹⁰⁷.

В полимерах возможно сближение функциональных групп, весьма заметно отражающееся на кинетике реакции этих групп (см. 104, стр. 17 и 175). Свернутая или распрямленная формы макромолекулы могут создать различные условия для встречи реагента с реагирующими участками макромолекулы¹⁰⁸. Уточняются приложения принципа Флори к реакциям, где отсутствуют специфические взаимодействия сближенных групп или диффузионные затруднения¹⁰⁹. Одна из наибольших трудностей в этой области заключается в отсутствии простых реакций, которые могли бы служить моделью для исследования специфических свойств макромолекулы. В этом отношении реакция озона с C=C-связями исключительно удобна: она протекает в широком интервале температур, природа растворителя не влияет на скорость реакции, механизм реакции хорошо изучен и одинаков для низко- и высокомолекулярных соединений.

В табл. 4 приведены значения констант скорости реакции озона с полимерными соединениями и их низкомолекулярными аналогами. Наблюдается хорошая корреляция между реакционной способностью мономера и полимера. В ряду макромолекул реакционная способность уменьшается при изменении индукционных эффектов заместителей от электроотрицательных к электроположительным. Хорошо известно, что полихлоропреновые каучуки более стойки к озонному старению, чем бутадиеновые или полизопреновые. Были попытки связать это увеличение стойкости с меньшей скоростью реакции; однако использованные несовершенные методы не позволили уловить различия в скоростях¹¹⁰. Приведенные в табл. 4 данные показывают, что действительно большая стойкость согласуется с меньшей реакционной способностью.

Так же как и в случае низкомолекулярных олефинов, *цикло*-изомеры (натуральный каучук) реагируют быстрее, чем *транс*-изомеры (гуттаперча). Эффекты, связанные с изменением длины макромолекулы или степенью ее свернутости, по-видимому, малы и заметить их не удалось^{111, 112}. Обращает на себя внимание тот факт, что во всех случаях константа скорости реакции в 1,5–3 раза меньше, чем для соответствующего низкомолекулярного аналога. Указанную особенность нельзя отнести за счет специфики электрофильного присоединения озона к связи C=C. Известно, что реакции озона с насыщенными полимерами — полистиролом и полизобутиленом (которые протекают по свободно-радикальному механизму¹¹³):

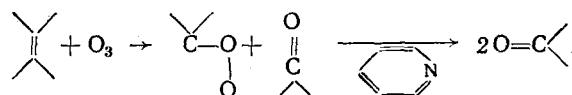


также протекают медленнее, чем с низкомолекулярными аналогами. Точность эксперимента не позволяет оценить, за счет предэкспонента или за счет экспоненциального члена уравнения Аррениуса происходит уменьшение константы скорости (полагая $A_{\text{мон}} = A_{\text{пол}}$ при $k_{\text{мон}}/k_{\text{пол}} = 2$, мы должны были бы получить разность $E_{\text{мон}} - E_{\text{пол}} = 0,5 \text{ ккал/моль}$); однако самое простое рассмотрение показывает, что реагирующий участок полимерной цепи должен обладать меньшей подвижностью, поскольку он связан с весьма длинными цепями. Это может уменьшить вероятность благоприятной ориентации в момент встречи с реагентом.

4. Влияние растворителя на механизм и кинетику присоединения озона к C=C-связи

Известно, что многие соединения, например спирты и кислоты, способны реагировать с промежуточными частицами, преимущественно с амфионаом, изменяя направление реакции^{27, 46}.

Как уже упоминалось выше, вместо озонидов в присутствии спиртов и кислот образуются оксиалкил- и оксиацилгидроперекиси^{26, 113}. При использовании пиридина¹¹⁴ происходит, вероятно, восстановление амфиона в соответствующее карбонильное производное:



Насыщенные углеводороды, хлороформ и другие галогенпроизводные, используемые в качестве растворителей, по-видимому, не участвуют в промежуточных стадиях процесса, хотя имелись сообщения об их влиянии на выход моно- и полимерных озонидов^{115, 116}.

Отмечено увеличение выхода кислот при проведении озонирования в среде эфиров¹¹⁷. Использование подходящего растворителя позволяет менять химические и физические свойства системы, иногда весьма радикально. Так, например, в присутствии органических кислот не образуется гелей при озонировании циклических олефинов, перекисные продукты озонирования легче поддаются дальнейшей переработке. Однако, несмотря на очевидную значимость, до настоящего времени проблемы влияния растворителя на механизмы протекающих реакций изучены плохо, опубликованные данные носят предварительный характер, природа перекисных соединений и их взаимные переходы, которые наблюдали методом тонкослойной хроматографии⁵⁴, не установлены.

Особенно мало данных о влиянии среды на скорость реакции озона с олефинами. Опубликовано всего две работы^{15, 87}, данные которых различаются между собой. В работе¹⁵ сравнивалось влияние CCl_4 , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, CH_3COOH , H_2O и бинарной смеси $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ на скорость реакции озона с акриловой кислотой; диэлектрическая проницаемость изменилась от 2 до 80; во всех случаях константа скорости реакции не зависела от природы растворителя. Во второй работе⁸⁷ изучена скорость реакции озона с замещенными стиленами в растворителях разной полярности (от CCl_4 до CH_3CN); обнаружено, что во всех случаях скорость реакции увеличивается в 2—3 раза при переходе от CCl_4 ($\epsilon = 1,014$) к CH_3CN ($\epsilon = 37,4$). Так как в работе¹⁵ исследован более широкий диапазон ϵ , использован относительно мало реакционноспособный олефин (что уменьшало экспериментальные трудности) и, наконец, поскольку для ближайшего аналога — реакции озона со связью $\text{C}\equiv\text{C}$ — также отмечено отсутствие влияния полярности среды на скорость реакции¹¹⁸, то можно принять, что скорость реакции не зависит или слабо зависит от растворителя.

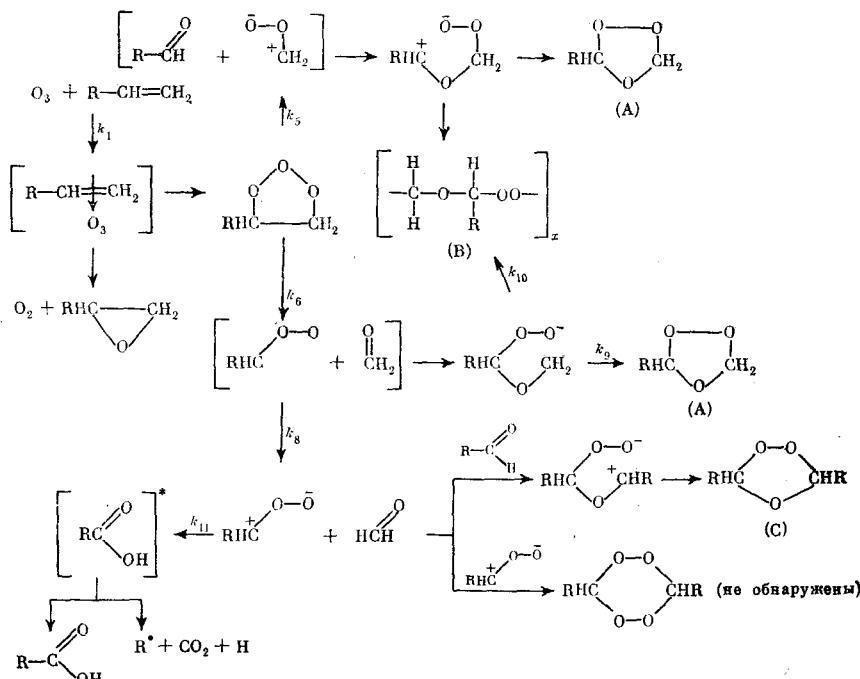
Отсутствие влияния полярности растворителя на скорость реакции хорошо согласуется с предположением о протекании реакции через слабый промежуточный комплекс, в котором не происходит заметного переноса электронной плотности от одного партнера к другому и, следовательно, не происходит заметной перестройки сольватной оболочки.

IV. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СТАДИИ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ОЗОНА К ОЛЕФИНАМ

Промежуточные стадии реакции озона с непредельными соединениями, свойства и строение лабильных промежуточных продуктов интенсивно исследуются^{28, 29, 32, 119-127}. В настоящее время еще нельзя с уверенностью сказать, что все характерные стадии процесса нам известны, но ключевые реакции уже определились.

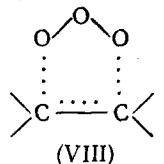
В этом разделе будут рассмотрены качественные и количественные характеристики стадий схемы¹, приведенной ниже.

Схема 1

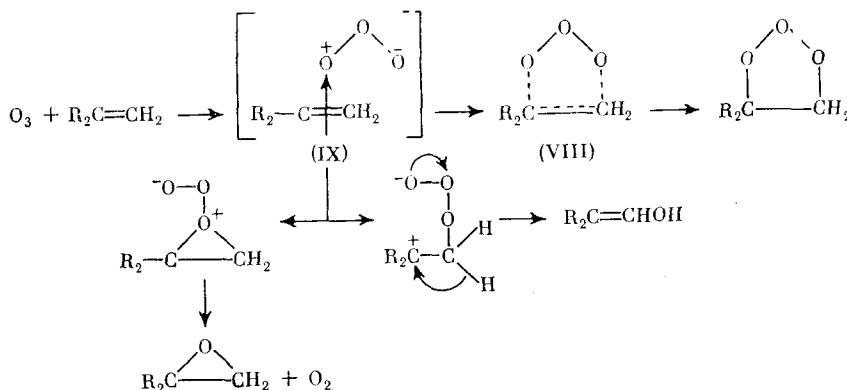


При взаимодействии озона с олефинами в растворах, по-видимому, первой стадией реакции является образование комплекса озона с $C=C$ -связью олефина^{28, 91}. Его образование зарегистрировано по окрашиванию раствора^{7, 28}, по кинетическим особенностям реакции^{3, 91} и по ПМР- и ИК-спектрам⁴³. В комплексе оба партнера сохраняют свою природу и могут быть выделены при разложении комплекса. При низкой температуре реакцию удается задержать на стадии образования комплекса и накопить его в значительных количествах^{7, 119}. Это означает, что основной активационный барьер реакции расположен на координате реакции после образования комплекса, как это схематически представлено на рис. 6. Комплекс имеет характерные полосы поглощения в области 700—1000 см⁻¹, которые быстро исчезают при повышении температуры^{119, 120}.

О строении образовавшегося комплекса можно пока судить лишь предположительно. Структура (VIII)



которая хорошо согласовывалась бы с представлениями о синхронном 1,3-диполярном присоединении, встречает сильные возражения. Она не объясняет механизм образования окисей и виниловых спиртов при действии озона на разветвленные олефины¹²⁸. Была предложена схема, включающая промежуточное образование π -комплекса с концевым атомом кислорода в озоне (IX):



Качественный характер данных не позволяет решить, образуется ли (VIII) из (IX) или они накапливаются параллельно, как это было предложено в¹²⁹. Кроме того, приписываемая (IX) полярная структура на-

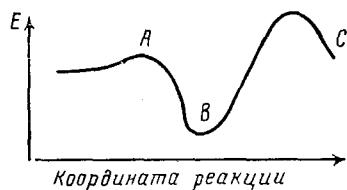


Рис. 6

Рис. 6. Схема изменения потенциальной энергии системы в процессе превращения исходных реагентов в первичный озонид; B — соответствует образованию комплекса

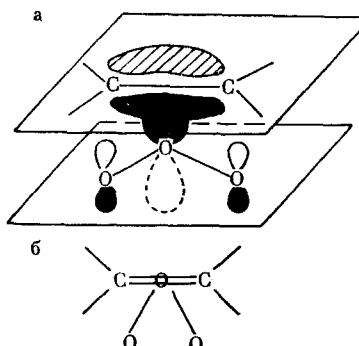
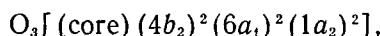


Рис. 7

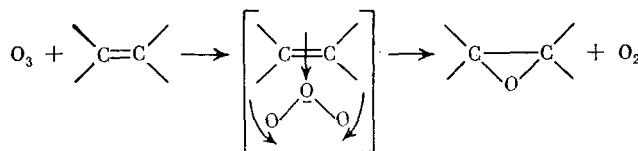
Рис. 7. Схематические изображение комплекса озона — олефин: a — в аксонометрической проекции, b — вид сверху

ходится в противоречии с упоминавшимся выводом об отсутствии влияния среды на скорость реакции¹⁵. Кинетические данные указывают на то, что в переходном состоянии A (рис. 6) и сходном с ним по строению первом промежуточном комплексе (соответствует минимуму B на рис. 6) смещение зарядов невелико, поэтому сольватации исходного и переходного состояний заметно не различаются. Квантовомеханические расчеты также показывают, что образование открытых комплексов типа (IX) невыгодно¹²⁷. Если принять, что занятые молекулярные орбитали озона в основном состоянии 1A_1 имеют конфигурацию



а нижняя свободная молекулярная орбиталь — $2b_1$, то окажется, что в электрофильных реакциях наибольшим коэффициентом АО обладает центральный атом кислорода. Другими словами, электростатические и поляризационные факторы благоприятствуют образованию комплекса, в котором оптимальному перекрыванию π -орбитали олефина и нижней свободной молекулярной орбитали озона отвечает скрещенная структура комплекса (рис. 7).

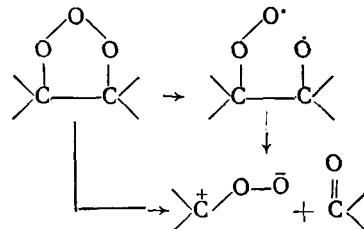
Легко можно представить образование из скрещенного комплекса как молозонида (при поперечных смещениях исходных составляющих), так и других продуктов. В частности, ножничные колебания концевых атомов кислорода, вероятно, могут привести к образованию окисей:



Следующим по порядку относительно стабильным промежуточным продуктом является молозонид, который удается накапливать в системе и изучать. В большинстве случаев молозонид сохраняет стереоизомерию исходного олефина^{130, 131}. Известно, что *транс*-озонид значительно устойчивее *цикло*-молозонида: первый удается наблюдать в системе вплоть до -60°C , тогда как второй быстро распадается уже при -130°C ^{38, 118}; *цикло*- и *транс*-изомеры различаются и по некоторым другим свойствам. В качестве примера в табл. 7 приведены ПМР-спектры изомерных молозонидов, полученных из различных олефинов.

Молозониды имеют характерные полосы поглощения в области $700-1000\text{ cm}^{-1}$, которые наблюдаются при низких температурах ($-175\text{--}100^\circ\text{C}$)^{119, 121}, но быстро исчезают при повышении температуры до $-80\text{--}60^\circ\text{C}$. Прочность связи С—О в молозониде оценена в 45 ккал/моль¹³². Молозониды могут быть восстановлены в соответствующие диолы действием алкилмагнийбромида или других восстановителей на продукты реакции озона с олефином при низкой температуре^{123, 133}. На примере этой реакции и были основаны первые доказательства протекания реакции через стадию образования молозонидов.

Молозонид нестойкий и легко распадается на два фрагмента — амфион и карбонил. Можно предположить, что реакция идет с промежуточным разрывом одной из О—O-связей и образованием бирадикала



который быстро распадается на амфион и карбонильное соединение. Такую схему использовали в⁶⁶ для объяснения высоких концентраций свободных радикалов при действии озона на олефины и газовой фазе. Хотя имеется сообщение о детектировании свободных радикалов при действии озона на разветвленные олефины в растворе¹³⁴, тем не менее весь опыт исследования этой реакции позволяет думать, что основным

ТАБЛИЦА 7

Характерные полосы поглощения в ПМР-спектрах (σ , м. д.)
 цис- и транс-молозонидов и нормальных озонидов
 из цис- и транс-молозонидов в CF_2Cl_2 при $-130^\circ C^{131}$

Исходный олефин	Молозонид	Озонид
цис-Бутен-2	4,52 (н)*	5,05 (к)*
транс-Бутен-2	4,42 (к)	5,00 (к)
цис-Пентен-2	4,35 (м)*	4,93 (м)*
транс-Пентен-2	4,08 (м)	4,95 (н)
транс-Гексен-3	4,07 (т)	—

Обозначения: к — квартет; м — мультиплет; н — неразрешенный; т — триплет; звездочкой отмечены данные для цис-молозонидов.

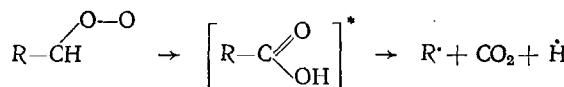
ТАБЛИЦА 8

Состав реакционной смеси после озонирования олефинов³²

Компонент	Пропилен	Пентен-1	Гексен-1	Гексен-1
	$-78^\circ C$			$0^\circ C$
Нормальный озонид (А)	73	67	70	75
Полимерный озонид (В)	7	8	7	3
Перекрестный озонид (С)	20	25	23	22
в том числе:				
высокомолекулярный озонид	10	15	11	12
озонид этилена	10	10	12	10

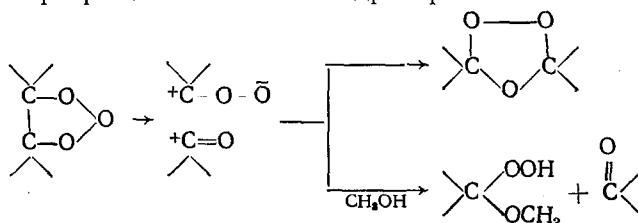
Примечание: А, В и С соответствуют конечным продуктам схемы 1, стр. 2360.

ее направлением является прямое превращение молозонида в два фрагмента без фиксированных радикальных состояний. Наиболее вероятным путем образования радикалов в растворе является изомеризация амфиона и последующий распад возбужденных молекул⁴⁴:



Если учесть, что в газовой фазе нет предпочтительных по сравнению с растворами условий для стабилизации свободных радикалов, но зато сильно замедляются процессы диссипации энергии, то увеличение концентрации радикалов в газовой фазе логичнее отнести за счет превращений амфиона и допустить единый механизм разложения молозонида для жидкой и газовой фаз — по нерадикальному пути.

Кинетику разложения молозонида изучали в растворе химическим методом²² и методом ПМР-спектроскопии¹³⁵. В химическом методе пробы, отбираемые через заданные промежутки времени, смешивали со спиртом. Не прореагировавший к этому моменту молозонид в присутствии спирта превращался в метоксигидроперекись:



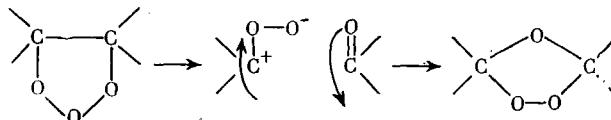
Содержание метоксигидроперекиси в продуктах реакции характеризовало концентрацию молозонида.

Оба метода дали согласующиеся результаты: при -100°C константа скорости мономолекулярного распада ($k_5 \approx k_6$, см. схему 1) равна $\sim 0,1\text{ с}^{-1}$; энергия активации реакции составляет $\sim 7 \div 8\text{ ккал/моль}$. Величину энергии активации можно использовать для грубой оценки энергии $\text{O}-\text{O}$ -связи в молозониде, которая должна отличаться от энергии активации на разность свободных энергий сольватации исходного молозонида и переходного состояния ($D_{0-0} \approx E + 5 \div 10 \approx 12 \div 17\text{ ккал/моль}$). Образовавшийся в результате распада амфион представляет собой весьма реакционно-свободное соединение, о котором известно очень мало; его можно представить как окись альдегида³⁸ или как пероксид метилена³⁹. В привычных символах описание строения этой промежуточной частицы представляет трудности. Она изоэлектронна озону и, по-видимому, представляет собой валентно-насыщенное соединение, хотя и сильно поляризованное вследствие разности электроотрицательностей кислорода и углерода.

Квантовомеханические расчеты показывают, что циклическая структура амфиона энергетически выгоднее, чем открытая⁴⁷. Это вновь возвращает нас к представлениям Гарриса⁴⁷, правда, на ином качественном уровне. В реакции озона с этиленом в газовой фазе недавно были зарегистрированы частицы с массовым числом 46, положение пика которых не совпадает с пиком муравьиной кислоты⁴⁸. Исследования микроволновых спектров этой системы позволило обнаружить полосы при 29,938 и 30,872 ГГц, приписанные диоксирану $\text{H}_2\text{C}-\text{OO}$ ⁴⁹. У олефинов, несимметрических относительно $\text{C}=\text{C}$ -связи, в зависимости от природы заместителя могут создаваться условия для предпочтительного образования амфиона при одном из углеродных атомов. В частности, установлено⁴⁰, что заместители с положительным индукционным эффектом (CH_3 , RCH_2 и т. д.) увеличивают вероятность образования амфиона при данном атоме углерода, в то время как заместители, обладающие отрицательным индукционным эффектом (Cl , $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ и т. д.) ее уменьшают.

Отношение вероятностей описывается зависимостью гамметовского типа⁴⁰. В случаях, когда оба атома углерода имеют заместители, вероятность присоединения двух атомов кислорода зависит от различия величин индукционных констант заместителей.

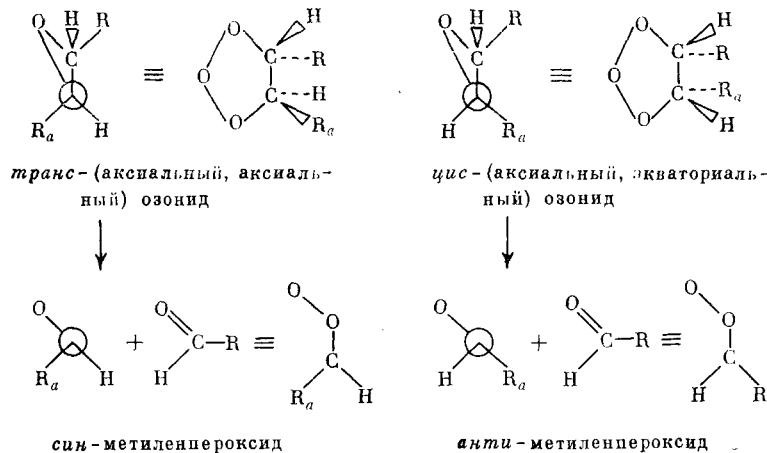
Возникшая в результате распада молозонида пара (амфион и карбонильное соединение) способна весьма быстро вновь соединиться, образуя озонид (стрелками показаны направления поворотов фрагментов):



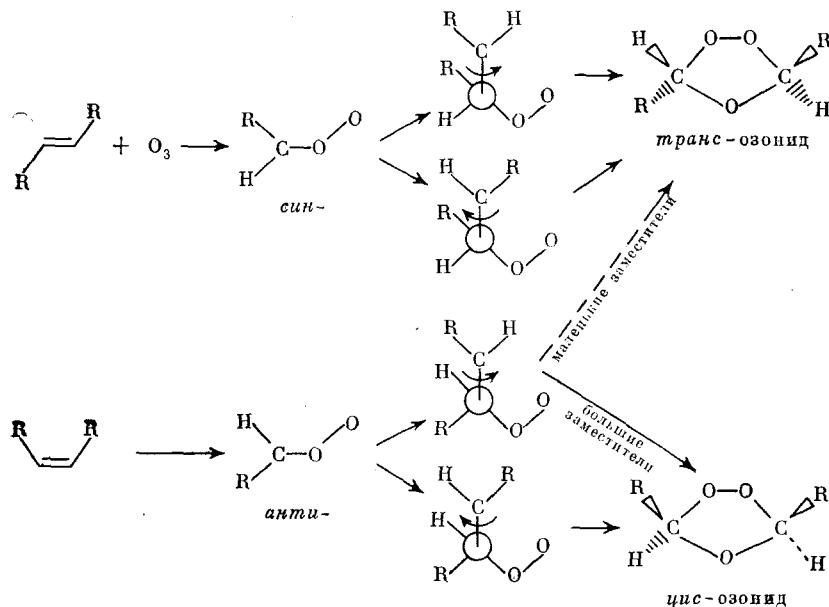
Образованию этого соединения предшествует изменение взаимной ориентации фрагментов (поворот на 180°).

Состав конечных продуктов обычно несет ценную информацию о процессах, предшествующих их образованию. Так, анализ соотношения *цикло*- и *транс*-изомеров в продуктах озонирования показал, что наблюдается как бы эффект «запоминания» амфионом строения исходного олефина. Несмотря на свободное вращение на стадии образования карбо-

нила, конечные озониды предпочтительно сохраняют строение исходного олефина^{24, 38, 141}. Это объясняют высоким барьером вращения в амфионе (~29 ккал¹³⁶), который закрепляет *син-* или *анти-*форму амфиона:



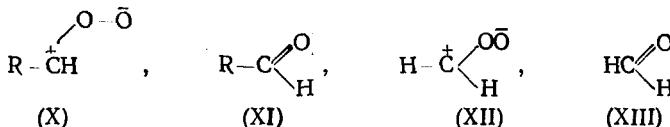
При последующем присоединении карбонила различие в строении заместителей в сочетании с *син-* или *анти-*формой амфиона приводит к образованию *цис-* или *транс-*озонидов¹³⁶.



Обнаруженное недавно влияние комплексообразователей на стереоспецифичность образования озонидов объяснено подобным образом¹²⁶. Опубликовано много данных о составе озонидов^{3, 7, 27, 142–149}, но имеются только единичные работы, в которых сведен баланс по основным компонентам^{32, 41}. В табл. 8 приведены составы реакционных смесей для нескольких простых олефинов. Судя по продуктам реакции, большая часть амфионов успевает прореагировать со «своими» карбонильными соедине-

ниями, вместе с которыми они образовались из молозонида, т. е. наблюдается отчетливо выраженный клеточный эффект^{20, 144}.

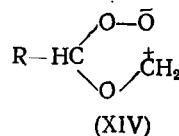
При распаде несимметричного олефина возникают частицы четырех сортов



примерно в равных соотношениях (учет индукционного влияния заместителя позволяет определить это более точно¹⁴⁰). Вне клетки соединение (X) с (XIII) и (XI) с (XII), дающее А (схема 1), и (X) с (XI) и (XII) с (XIII), дающее С, равновероятны. Отношение $[\text{A}]+[\text{B}]-0,5[\text{C}]/1,5$ характеризует долю превращения в клетке, которая для всех олефинов близка к 0,7. Это дает основание предполагать, что скорость реакции (7) схемы 1 соизмерима со скоростью выхода частиц из «клетки». Время существования пары частиц в «клетке» можно оценить по формуле Эйнштейна^{145, 146} $\tau = 1/6 \cdot r^2/D$. Для небольших молекул $r = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $D = 10^{-5} \text{ см/сек}$; приняв, что молекулы успевают столкнуться $10 \div 100$ раз прежде, чем разойдутся, получим $\tau = 10^{-11} \div 10^{-10} \text{ с}$. Для нашего случая при выборе значений τ следует принять во внимание и то, что значительная часть амфиронов реагировала вне клетки, образуя перекрестные озониды. Это позволяет принять значения τ около нижнего предела времени жизни клетки или даже более низкие (10^{-9} с), откуда:

$$k_7 = 1/\tau = 1 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Энергия активации реакции (7) мала, поскольку клеточный эффект наблюдался при всех исследованных температурах (от 30 до -78°C), а концентрации карбонильных соединений и биполярных ионов во всех случаях были очень низкими. Около 30% от общего количества продуктов распада молозонидов успевает выйти из клетки до начала реакции; значительная часть выходит с незамкнутым циклом:



Эти реакционноспособные частицы свободно перемещаются в растворе, превращаясь далее в перекрестные и полимерный озониды.

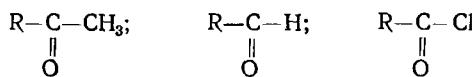
В растворе устанавливается некоторая концентрация олефинов и карбонильных соединений. Оценка ее (по количеству формальдегида, уносимому барботирующим газом) показала, что она значительно меньше 10^{-3} моль/л . Ее можно оценить, исходя из следующего: $k_8 = 0,3$; $k_7 = 0,3 \cdot 10^9$. Поскольку ω_8 — скорость диффузии, то в этом случае можно использовать закономерности диффузионной кинетики¹⁴⁷. Тогда исходя из опытных данных работы³² можно вычислить

$$k_8 k_7 / (k_8 + k_7) = k'_7, \text{ откуда } k'_7 = 0,2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1},$$

а

$$[\text{R}-\overset{+}{\text{CH}}] = \left(\frac{\omega'_7}{k'_7} \right)^{1/2} = \left(\frac{0,3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}}{0,2 \cdot 10^9} \right)^{1/2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Природа заместителей при карбонильной группе существенно влияет на скорость ее реакции с амфионом. При этом направление влияния обратно тому, которое наблюдалось при взаимодействии озона с двойной связью или при распаде молозонида. Электронодонорные заместители замедляют реакцию, а электроноакцепторные — ускоряют. Так, в ряду соединений



скорость взаимодействия с амфионом растет³; константы скорости реакции в клетке k_7 равны соответственно $0,3 \cdot 10^9$; $1,0 \cdot 10^9$ и $4,2 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$. Амфион в растворе может реагировать не только с карбонильной группой, но и с другим амфионом⁷.

В литературе описан ряд случаев, когда образования озонидов вообще не отмечалось, а получились димерные перекиси и кетоны⁵⁵. Однако в продуктах озонирования простых олефинов с открытой целью димерных перекисей пока обнаружить не удалось. Образование полимерных озонидов можно представить себе следующим образом: первичная ассоциация биполярного иона с карбонильным соединением протекает с большими скоростями и без существенного теплового эффекта, в то время как замыкание кольца связано со значительным упорядочением системы и, следовательно, с уменьшением энтропии системы. Скорость этого процесса, по-видимому, меньше, чем предыдущего, и несколько таких незамкнутых циклов успевают соединиться между собой прежде, чем цикл замкнется. Полимерные озониды — циклические образования, включающие в себя в среднем около трех мономерных единиц в случае олефинов нормального строения^{41, 148}. При действии озона на циклоолефины образуются высокомолекулярные трехмерные продукты, обладающие типичными свойствами полимеров¹⁴⁸.

Для оценки вероятных значений k_9 и k_{10} (см. схему 1) можно сделать три предположения: 1) $k_9 \geq k_7$; в этом случае k_{10} принимает значение $\geq 1 \cdot 10^{12} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$, что маловероятно; 2) $k_{10} \approx k_7$, в этом случае

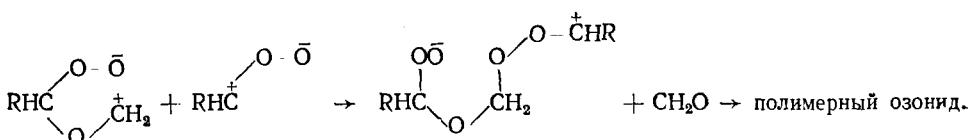
$$[\text{XIV}] \approx \left(\frac{1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1}{10^9} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

$$k_9 \approx 1,6 \cdot 10^{-2} / 1,3 \cdot 10^{-6} \approx 10^{-4} \text{ с}^{-1},$$

что вполне правдоподобно; 3) и k_9 и k_{10} значительно отличаются от k_7 ; в этом случае из экспериментальных данных можно установить, что для -78°C

$$k_{10}[(\text{XIV})]/k_9 = 0,1.$$

Рассмотрение кинетической схемы показывает, что снижение температуры реакции, увеличение ее скорости и использование полярных растворителей, способствующих увеличению концентрации (XIV), должны увеличивать образование полимерного озонида. Возможно, что выходящие из клетки в раствор амфион и карбонильное соединение также участвуют в образовании полимерных озонидов:



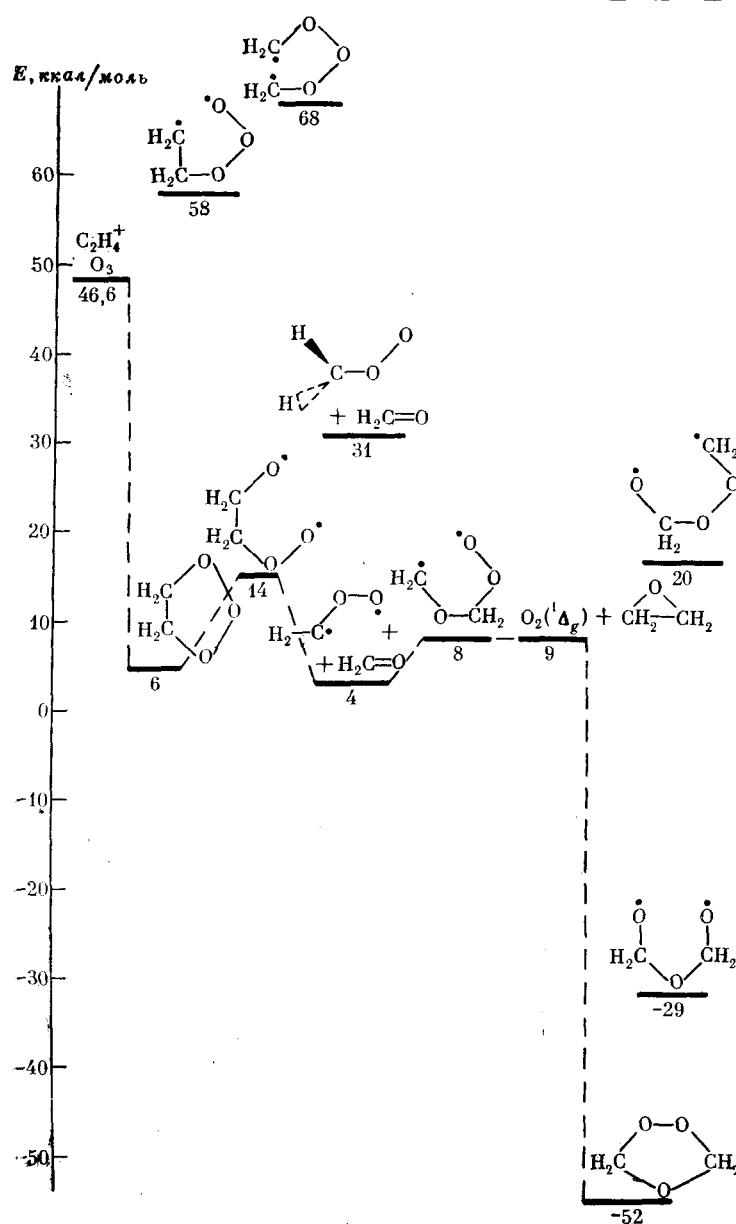
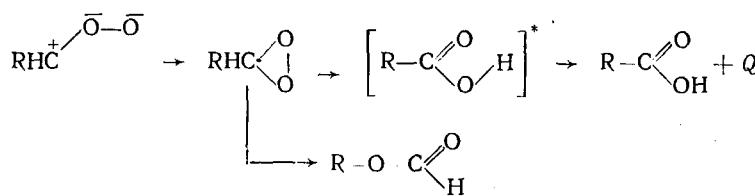


Рис. 8. Термохимия реакции озонирования

Амфион сравнительно легко изомеризуется. Эта реакция служит основным каналом образования кислот при термическом разложении озонидов⁴⁴. Вероятно, изомеризация идет через циклическую форму амфиона:



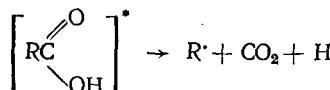
Количество свободных кислот, образовавшихся в ходе взаимодействия озона с олефином, может быть использовано как мера вклада этой реакции в баланс превращения³².

Мономолекулярная константа скорости изомеризации амфиона может быть найдена из соотношения

$$k_{11} = [\text{Кислота}]^{1/2} / [\text{Озонид}]^{1/2}.$$

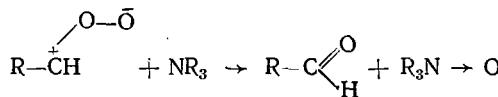
$$\text{По данным } ^{32} k_{11} = (1 \pm 0,8) \cdot 10^7 \exp \left[\frac{(-6600 + 800)}{RT} \right].$$

При изомеризации амфионов выделяется энергия 60—80 ккал, которая в начальный момент сосредоточена на вновь образовавшихся связях. Поэтому молекула кислоты находится в возбужденном состоянии (отмечена звездочкой на схеме 1) и относительно легко может распадаться, например⁴⁴:



Распад происходит интенсивнее в условиях, когда диссипация энергии и термализация «горячих» молекул затруднена. Поэтому в газовой фазе этот процесс становится доминирующим^{56—60}, в то время как в растворе при комнатных или более низких температурах его вклад обычно не превышает 1—3%³².

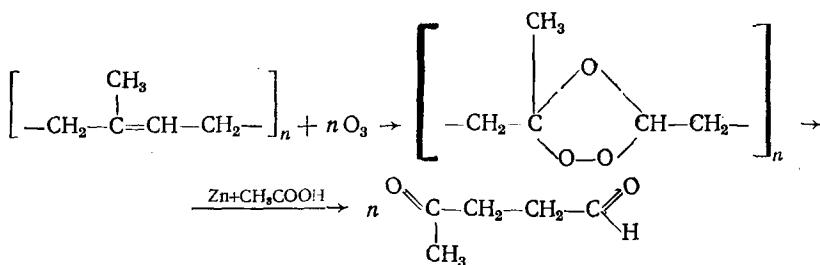
Реакция по второму направлению — расщепление C—C-связи с образованием сложных эфиров муравьиной кислоты — протекает примерно на три порядка медленнее и наблюдается при действии озона на разветвленные олефины¹⁴⁹. В присутствии аммиака, пиридина, тетрацианэтилена амфион может реагировать с добавкой¹⁵⁰:



На рис. 8 приведены результаты термохимических расчетов, которые позволяют представить положение промежуточных частиц на координате реакции (отмечена пунктирной линией относительно начальной и конечной стадий)¹³⁶. На графике наряду с лабильными промежуточными продуктами, упомянутыми в тексте, показаны частицы, возможность образования которых обсуждалась в литературе. На рис. 8, к сожалению, не представлен комплекс озона с олефином, для которого пока отсутствуют термохимические данные.

V. ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ОЗОНА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ И ТЕХНОЛОГИИ

Сравнение скорости реакции озона с двойной связью с группой $-\text{CH}_2-$ насыщенных участков молекулы олефина показывает, что они различаются на 4—8 порядков¹⁵¹. Это позволяет использовать озон в аналитической практике для определения количества двойных связей и их положения в молекуле органического соединения. В первую очередь следует упомянуть о классических работах Гарриса, определившего строение некоторых природных полимеров, в частности натурального каучука⁴:



Впоследствии разрушение двойной связи озоном неоднократно использовали для исследования строения различных новых полимеров и сополимеров^{5, 152-158}. Этому вопросу посвящено несколько обзоров^{4, 46, 104}.

Весьма эффективным оказалось использование озона для исследования процессов, связанных с образованием нестабильных продуктов, например кето-енольной таутомерии^{1, 159}.

В начале 30-х годов широко разрабатывался процесс получения высокококтанового бензина димеризацией пропилена и бутиленов; положение двойных связей в изомерных димерах было определено по составу продуктов озонирования¹⁶⁰. Весьма удобным этот метод оказался для исследования строения липидов, жиров, стероидов и других природных соединений^{53, 161, 162}.

Комбинирование методов озонирования с газожидкостной хроматографией заметно увеличило возможности использования озона для исследования строения непредельных соединений, поскольку появилась возможность анализа ультрамикролитических продуктов ($\sim 10^{-3} \div 10^{-6} M$). Методика таких определений описана в ряде работ^{163, 164}.

В настоящее время идентификация положения C=C-связи в молекуле органического соединения может считаться хорошо освоенной. Часто требуется установить положение нескольких C=C-связей при их совместном присутствии (например, структур 1,2- и 1,4- в полибутадиенах), природу концевых групп макромолекул синтетических полимеров, отличить двойную связь от тройной и т. п. В этих случаях приходится более полно исследовать состав продуктов реакции или комбинировать результаты изучения состава продуктов реакции с кинетическими данными⁵.

Большая доля современных процессов органического синтеза, нефтехимии и химии полимеров основана на различных превращениях соединений, содержащих двойную связь. Использование озона позволило создать системы контроля, которые имеют очень высокие чувствительности (до $10^{-8} M$ двойных связей в пробе) и большое быстродействие¹⁶⁵. Они оказались особенно эффективны при оценке качества новых насыщенных сополимеров, содержащих небольшие добавки диенов, например сополимера этилен — пропилен — диен (СКЭПТ), у которых содержание непредельных звеньев в молекуле составляет 0,5—2%, т. е. находится на пределе чувствительности ранее известных методик.

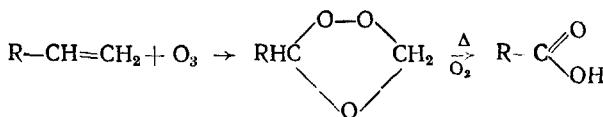
При анализе продуктов неполного гидрирования жиров (маргаринов), соединений, содержащих атомы галогенов или ароматические циклы при двойной связи, новых полимерных материалов, таких как олигоэфир-акрилаты или олигоэфириуретаны, обычные иодометрические или ИК-спектроскопические методы оказываются неэффективными, в то время как использование озона дает хорошие результаты^{151, 166, 167}.

Содержание озона в приземных слоях атмосферы, обычно небольшое ($10^{-10} \div 10^{-9} M$), заметно увеличивается в промышленных центрах. Озон играет значительную роль в формировании фотохимического смога, по-

этому мониторинг атмосферного озона входит во все экологические программы⁸⁵. Предложено несколько вариантов анализа озона в воздухе^{3, 168-171}. Одним из лучших оказался метод, основанный на измерении интенсивности хемилюминесценции, возникающей при смешении этилена с порцией исследуемого воздуха^{62, 63}.

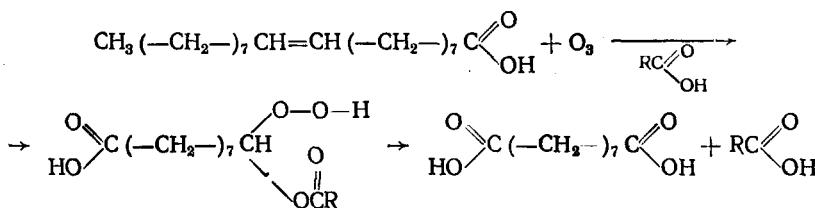
Реакция озона с двойными связями нашла применение и для получения многих кислородсодержащих соединений^{26, 172-175}. Судя по опубликованным сообщениям, уже действует ряд технологических установок и ведется разработка новых^{26, 174, 176, 177}. Основное направление этих работ пока состоит в получении дорогостоящих продуктов из дефицитного сырья. В таких процессах высокая селективность реакций озона позволяет добиться максимальных показателей.

Проще всего озонированием можно получить различные кислоты¹⁷⁸⁻¹⁸⁰:

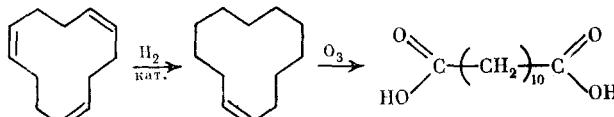


Потребность в органических кислотах весьма велика, их получают из растительного и животного сырья или окислением парафиновых углеводородов нефти. В последнем случае получаются кислоты, содержащие значительные количества нежелательных функциональных групп (кето- и оксикислоты, лактоны и т. п.) и имеющие широкий фракционный состав. Кислоты, полученные озонированием, значительно лучше по качеству; их состав задается исходным олефином^{180, 181}.

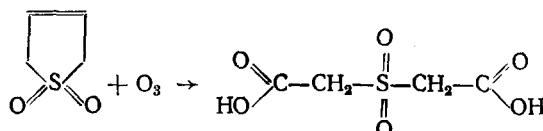
Опубликовано несколько вариантов получения адилиновой¹⁸²⁻¹⁸⁴, азелайновой^{28, 185-187} и других дикарбоновых кислот¹⁸⁸⁻¹⁹¹. Промышленное производство азелайновой кислоты основано на обработке озоном олеиновой кислоты в растворе пеларгоновой кислоты:



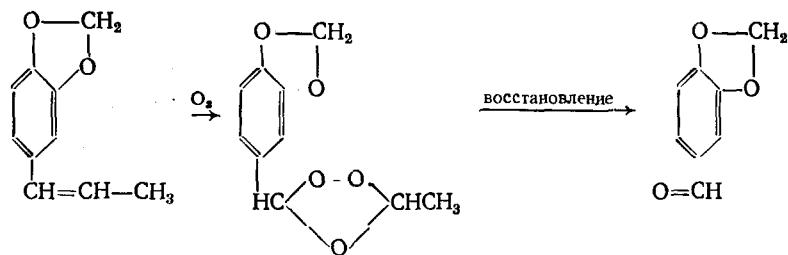
Разработка методов циклоолигомеризации дивинила¹⁹² и селективного гидрирования ди- и тримеров до моноциклоолефинов^{193, 194} делает перспективным синтез октадикарбоновой и додекандикарбоновой кислот¹¹³:



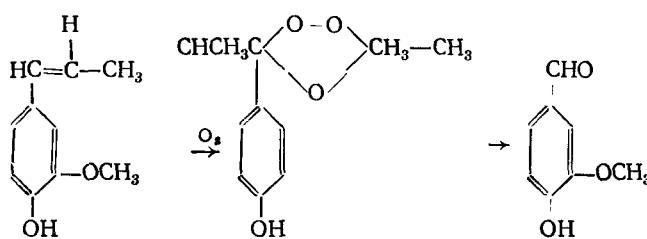
Сообщалось о синтезах дикарбоновых кислот, содержащих гетероатомы в молекуле^{195, 196}:



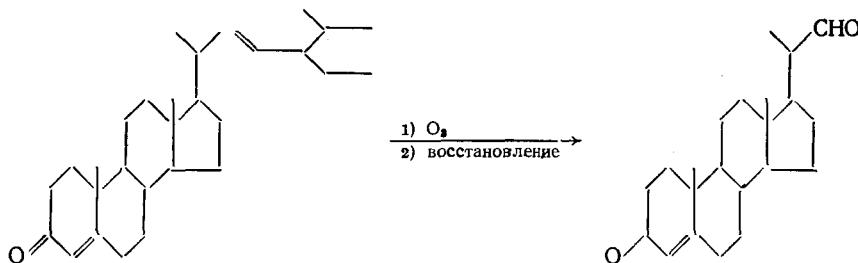
С хорошими показателями были получены некоторые ароматические альдегиды, например гелиотропин, используемый в парфюмерии и косметике¹⁹⁷:



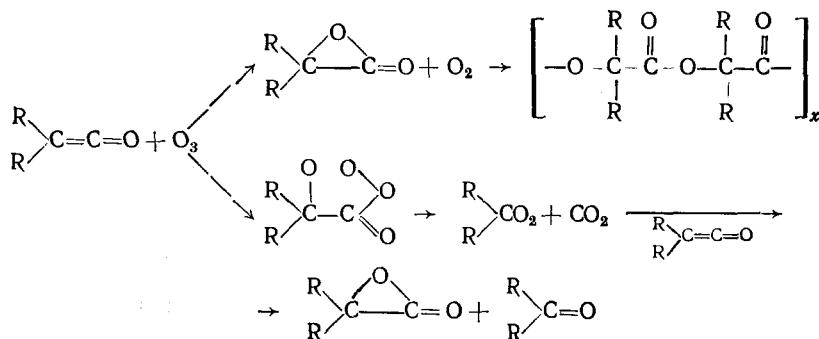
и ванилина из изоэвгенола¹⁹⁸:



Некоторые стероиды, двойная связь в цикле которых стабилизирована заместителями с заметным сродством к электрону, дают с высоким выходом (до 94%) альдегиды за счет разрушения связи в боковой цепи^{26, 174, 199}:



Реакция озона с кетенами приводит к образованию α -лактонов, которые самопроизвольно полимеризуются, образуя сложные полиэфиры^{200, 201}. Механизм протекающих реакций может быть представлен следующей схемой:



Описаны синтезы биологически активных соединений, например глутаминовой кислоты из циклопентадиена²⁰², различных гормонов: кортизона, прогестерона из эргостерина (привитамин D)²⁰³, кетостероидов²⁰⁴ стероидов, содержащих гетероатомы²⁰⁵, промежуточных α - ω -диальдегидов заданной стереизомерной формы в синтезе теллергонов⁹¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губен-Вейль, Методы анализа, «Химия», М., 1964.
2. R. Criegel, Chem. Ztg., 99, 138 (1975).
3. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», М., 1974.
4. C. D. Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, Berlin, 1919.
5. С. Д. Разумовский, Г. М. Банзырев, М. И. Черкашин, Г. Е. Заиков, А. А. Берлин, Высокомол. соед., 13, 211 (1971).
6. А. А. Лапшова, Г. С. Купреева, М. П. Струкова, Л. Н. Чечеткина, Ж. аналит. химии, 32, 1816 (1977).
7. Ozone Reaction with Organic Compounds, Adv. Chem. Ser., 112, Washington, 1972.
8. R. Huisgen, Angew. Chem. Int., Ed., 2, 563 (1963).
9. Р. Бреслоу, Механизмы органических реакций, «Мир», 1968, стр. 161.
10. Т. С. Смирнова, в сб. Современные проблемы органической химии, Изд-во ЛГУ, 1969, стр. 254.
11. R. Huisgen, J. Org. Chem., 41, 403 (1976).
12. D. Grimbert, A. Devaquet, Mol. Phys., 27, 831 (1974).
13. G. D. Carney, S. R. Landhoff, L. A. Curtiss, J. Chem. Phys., 66, 3724 (1977).
14. W. A. Goddard III, T. H. Dunning, W. A. Hunt, P. J. Hay, Acc. Chem. Res., 6, 368 (1973).
15. С. Д. Разумовский, Л. В. Березова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 223.
16. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Ж. орг. химии, 8, 468 (1972).
17. C. Harries, Ber., 38, 1195 (1905).
18. H. Staudinger, Chem. Ber., 58, 1088 (1925).
19. A. Rieche, Peroxide und Ozonide, Berlin, Erlangen, 1931.
20. R. Criegee, Record of Chem. Progress, 18, 111 (1957).
21. R. Criegee, in Peroxide Reaction Mechanisms, Pergamon Press, N. Y.—London, 1962, p. 29.
22. С. Д. Разумовский, Л. В. Березова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 207.
23. E. L. Greenwood, B. J. Haske, J. Org. Chem., 30, 1276 (1965).
24. R. W. Murray, R. D. Yossefueh, P. R. Storey, J. Am. Chem. Soc., 89, 2429 (1967).
25. R. P. Latimer, R. L. Kuczkowski, Там же, 96, 6205 (1974).
26. Organic Ozone Reaction and Techniques, Wellsbach Corp. Ozone Processes Divis., Philadelphia, p. 26.
27. А. Т. Меняйло, М. В. Поступов, Успехи химии, 36, 663 (1967).
28. N. L. Bauld, J. A. Thompson, C. E. Hudson, P. S. Bailey, J. Am. Chem. Soc., 90, 1822 (1968).
29. R. P. Latimer, R. L. Kuczko, C. W. Gillies, Там же, 96, 348 (1974).
30. R. C. Fuson, M. D. Armstrong, W. E. Wallace, J. W. Kneisley, Там же, 66, 1274 (1944).
31. G. Komppa, R. H. Roschier, Ann., 470, 129 (1929).
32. С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 335.
33. E. Farmer, R. Pitkethly, J. Chem. Soc., 1938, 287.
34. P. Bartlett, M. Stiles, J. Am. Chem. Soc., 77, 2806 (1955).
35. E. Mathias, Canad. J. Chem., 52, 3852 (1974).
36. Ch. W. Gillies, J. Am. Chem. Soc., 97, 1276 (1975).
37. R. Griegee, G. Schröder, Chem. Ber., 93, 689 (1960).
38. Ph. S. Bailey, T. M. Ferrell, A. Rustamyan, S. Seyhan, L. E. Unruh, J. Am. Chem. Soc., 100, 894 (1978).
39. G. Schröder, Chem. Ber., 95, 733 (1962).
40. Л. Беллами, Инфракрасные спектры органических молекул, ИЛ, М., 1957, стр. 47.
41. С. Д. Разумовский, Л. В. Березова, Н. Д. Гильченок, О. М. Оранская, Ю. Н. Юрьев, В. К. Цыковский, Ж. орг. химии, 2, 1942 (1966).
42. Г. А. Ниазашвили, С. Д. Разумовский, И. А. Туторский, Высокомол. соед., 13Б, 211 (1971).
43. J. C. Hisatume, L. H. Kolopajlo, J. Heicklen, J. Am. Chem. Soc., 99, 3704 (1977).
44. С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Ж. орг. химии, 3, 251 (1967).
45. Ю. Н. Юрьев, С. Д. Разумовский, Там же, 10, 1145 (1974).

46. *Ph. S. Bailey*, Chem. Rev., 58, 925 (1958).
47. *J. Sousa, A. Bluhm*, J. Org. Chem., 25, 108 (1960).
48. Н. Д. Гильченок, С. Д. Разумовский, В. К. Цысковский, в сб. Каталитические реакции в жидкой фазе, «Наука», Алма-Ата, 1967, стр. 183.
49. *O. Lorenz, C. R. Parks*, J. Org. Chem., 30, 1976 (1965).
50. *P. R. Story, C. E. Bishop, J. R. Burgess, R. W. Murray, R. D. Youssyeh*, J. Am. Chem. Soc., 90, 1907 (1968).
51. *Б. Н. Одиноков, В. Р. Ахунова, Р. С. Бакеева, Р. И. Галаева, А. В. Семеновский, А. М. Моисеенков, Г. А. Толстиков*, Ж. орг. химии, 13, 532 (1977).
52. *D. G. M. Diaper*, Oxid. Comb. Rev., 6, 145 (1973).
53. *J.-J. Sebedio, R. G. Ackman*, Canad. J. Chem., 56, 2480 (1979).
54. *E. С. Зеликман, Л. В. Березова, Ю. Н. Юрьев*, Ж. орг. химии, 12, 770 (1976).
55. *D. R. Kerur, D. G. M. Diaper*, Canad. J. Chem., 51, 3110 (1973).
56. *B. J. Finlayson, J. N. Pitts, R. Atkinson*, J. Am. Chem. Soc., 96, 5356 (1974).
57. *F. S. Toby, S. Toby, H. E. O'Neal*, Int. J. Chem. Kinetics, Symposium, 1, 25 (1975).
58. *C. W. Blume, J. C. Hisatune, J. Heicklen*, Int. J. Chem. Kinetics, 8, 235 (1976).
59. *D. A. Hansen, J. N. Pitts*, Chem. Phys. Letters, 35, 569 (1975).
60. *H.-R. Schulten, U. Schurath*, J. Phys. Chem., 79, 51 (1975).
61. *H. Kühne*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 15 (1978).
62. *G. W. Nedergragt, A. van der Horst, J. van Duijn*, Nature, 206, 87 (1965).
63. Г. Уоррен, Дж. Бобок, Приборы для научных исследований, 1970, № 12, 123.
64. *B. J. Finlayson, J. N. Pitts, H. Akimoto*, Chem. Phys. Letters, 12, 495 (1973).
65. *W. A. Kummer, J. M. Pitts, R. P. Steer*, Environ. Sci. Technol., 5, 1045 (1971).
66. *H. E. I'Neal, C. Blumstein*, Int. J. Chem. Kinetics, 5, 495 (1973).
67. *J. H. Herron, R. E. Huie*, J. Am. Chem. Soc., 99, 5430 (1977).
68. *J. H. Herron, R. E. Huie*, Int. J. Chem. Kinetics, 10, 1019 (1978).
69. *F. Greenwood*, Tetrahedron, 21, 631 (1965).
70. *C. R. Thorp, A. Heights, A. J. Gaynor*, Пат. США 2857410 (1956); C. A., 53, 9067 (1959).
71. *L. A. Hull, J. C. Hisatune, J. Heicklen*, Canad. J. Chem., 51, 1504 (1973).
72. *S. M. Japar, C. H. Wu, H. Niki*, J. Phys. Chem., 80, 2057 (1976).
73. *F. S. Toby, S. Toby*, J. Phys. Chem., 80, 2313 (1976).
74. *F. S. Toby, S. Toby*, Int. J. Chem. Kinetics, 6, 417 (1974).
75. *J. J. Buffalini, A. P. Altschuller*, Canad. J. Chem., 43, 2243.
76. *T. Vrbaski, R. J. Cvetanovic*, Там же, 38, 1053 (1960).
77. *R. D. Cadle, C. Shadt*, J. Am. Chem. Soc., 74, 6002 (1952).
78. *P. S. Handst, E. R. Stephens, W. E. Scott, R. C. Doer*, Atmospheric Ozone-Olefine Reaction, Philadelphia, Publ. The Franklin Institute, 1958.
79. *K. H. Becker, U. Schurath, H. Seitz*, Int. J. Chem. Kinetics, 6, 725 (1974).
80. *J. Heicklen*, J. Phys. Chem., 70, 477 (1966).
81. *J. T. Herron, R. E. Huie*, Там же, 78, 2085 (1974).
82. *R. E. Huie, J. T. Herron*, Int. J. Chem. Kinetics, Symposium, 1, 165 (1975).
83. *P. A. Leighton*, Photochemistry of Air Pollution, Acad. Press, N. Y., 1961.
84. *T. E. Graedel, L. A. Farrow, T. A. Weber*, Atmos. Environ., 10, 1095 (1976).
85. *J. G. Calvert, R. D. McQuigg*, Int. J. Chem. Kinetics, Symposium, 1, 113 (1975).
86. *D. G. Williamson, R. J. Cvetanovic*, J. Am. Chem. Soc., 90, 3668, 4248 (1968).
87. *H. Henry, M. Zador, S. Fliszar*, Canad. J. Chem., 51, 3309 (1973).
88. *С. Бенсон*, Основы химической кинетики, «Мир», М., 1964, стр. 434.
89. *Е. Т. Денисов*, Ж. физ. химии, 49, 2473 (1975).
90. *С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1963.
91. *С. Д. Разумовский, С. К. Раковски, Г. Е. Заиков*, Там же, 1974, 1766.
92. *E. F. Caldin*, J. Chem. Soc., 1959, 3345.
93. *С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков*, Ж. орг. химии, 8, 464 (1972).
94. *С. Д. Разумовский, Л. М. Регутова, Г. А. Ниазашвили, И. А. Туторский, Г. Е. Заиков*, ДАН СССР, 194, 1127 (1970).
95. *Ю. А. Жданов, В. И. Минкин*, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1968.
96. *K. Джонсон*, Уравнение Гаммета, «Мир», М., 1977.
97. *S. D. Razumovskii, Yu. N. Yurjev*, Tetrahedron Letters, 1967, 3939.
98. *E. Bernatek, P. Kolasker, T. Ledala*, Там же, 1969, 1317.
99. *H. С. Зефиров, В. И. Соколов*, Успехи химии, 36, 243 (1967).
100. *H. Paub, J. Sange, A. Kausmann*, Chem. Ber., 98, 1789 (1965).
101. *А. А. Попов, С. Д. Разумовский, В. М. Парфенов, Г. Е. Заиков*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 282.
102. *J. Hine*, Physical Organic Chemistry, Pergamon Press, N. Y.—London, 1962, p. 87.
103. *Ю. С. Зуев*, Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, «Химия», М., 1972.
104. *Т. Алфрей*, в сб. Химические реакции полимеров, «Мир», М., 1967, стр. 9.

105. *H. A. Платэ, A. D. Литманович, O. B. Ноа*, Макромолекулярные реакции, «Химия», М., 1977.
106. *P. J. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953, p. 41.
107. *A. M. Koltiar, N. J. Moravetz*, J. Am. Chem. Soc., 77, 3692 (1955).
108. *A. N. Giazer, E. L. Smith*, J. Biol. Chem., 236, 2948 (1961).
109. *Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян*, Высокомол. соед., 11A, 1893 (1969).
110. *Ю. С. Зуев, В. Ф. Молофеевская*, в сб. Старение и защита резины, Госхимиздат, М., 1960, стр. 27.
111. *С. Д. Разумовский, О. Н. Карпухин, А. А. Кефели, Т. В. Похолок, Г. Е. Заиков*, Высокомол. соед., 13A, 782 (1971).
112. *А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков*, Там же, 13A, 803 (1971).
113. *Ю. Н. Юрьев, В. П. Капралов, Е. С. Зеликман*, Материалы II Всесоюзной межвузовской конференции по озону, Изд-во МГУ, М., 1977, стр. 154.
114. *G. Stomp, J. Johnson*, J. Am. Chem. Soc., 80, 915 (1958).
115. *R. W. Murray, R. D. Youssefyeh, G. J. Williams*, Tetrahedron, 24, 4347 (1968).
116. *O. S. Privett, E. C. Nickell*, J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 393 (1966).
117. *Б. Н. Одиноков, Л. П. Жемайдук, Г. А. Толстиков*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1900.
118. *D. J. Miller, T. E. Nemo, L. A. Hull*, J. Org. Chem., 40, 2675 (1975).
119. *L. A. Hull, I. C. Hisatune*, J. Heicklen, J. Am. Chem. Soc., 94, 4856 (1972).
120. *J. C. Hisatune, L. H. Kolopailo, J. Heicklen*, Там же, 99, 3704 (1977).
121. *W. G. Alcock, B. Mile*, Chem. Commun., 1973, 575; 1976, 5.
122. *G. Klopman, C. M. Joiner*, J. Am. Chem. Soc., 97, 5287 (1975).
123. *W. R. Ward, W. A. Goddard III*, J. Am. Chem. Soc., 97, 3004 (1975).
124. *Ph. S. Bailey, J. W. Ward, T. P. Carter, E. Nieh, Ch. M. Fisher, A.-J. U. Khashab*, Там же, 96, 6136 (1976).
125. *H. Kühne, Hs. H. Günthard*, J. Chem. Phys., 80, 1238 (1976).
126. *Ph. S. Bailey, A. Rustaiyan, T. M. Ferrell*, J. Am. Chem. Soc., 98, 638 (1976).
127. *Ph. C. Hiberty*, Там же, 98, 6088 (1976).
128. *Ph. S. Bailey, J. A. Thomson, B. A. Shoulders*, Там же, 88, 4098 (1966).
129. *G. Klutsh, S. Fliszar*, Canad. J. Chem., 50, 2841 (1972).
130. *F. J. Durham, F. L. Greenwood*, Chem. Commun., 1968, 24.
131. *F. J. Durham, F. L. Greenwood*, J. Org. Chem., 33, 1629 (1968).
132. *С. Бенсон*, Термохимическая кинетика, «Мир», М., 1971, стр. 252.
133. *F. L. Greenwood*, J. Org. Chem., 29, 1321 (1964).
134. *Ph. S. Bailey, F. E. Potts III, J. W. Ward*, J. Am. Chem. Soc., 92, 230 (1970).
135. *L. J. Durham, F. L. Greenwood*, J. Org. Chem., 34, 3363 (1969).
136. *L. B. Harding, W. A. Goddard III*, J. Am. Chem. Soc., 100, 7180 (1978).
137. *T.-K. Na, H. Kühne, S. Vaccani, Hs. H. Günthard*, Chem. Phys. Letters, 24, 172 (1974).
138. *M. Martinez, R. E. Huie, J. T. Herron*, Там же, 51, 457 (1977).
139. *F. J. Lovas, R. D. Suernam*, Там же, 51, 453 (1977).
140. *С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев*, Ж. орг. химии, 4, 1716 (1968).
141. *Ph. S. Bailey, T. M. Ferrel*, J. Am. Chem. Soc., 100, 899 (1978).
142. *G. Riezzebos, G. Grinnelikhguysen, D. A. van Dorp*, Rec. trav. chim., 82, 1234 (1963).
143. *R. W. Murray, R. Hagen*, J. Org. Chem., 36, 1098 (1971).
144. *L. Loan, R. W. Murray, P. Story*, J. Am. Chem. Soc., 87, 137 (1965).
145. *R. Noyes*, J. Chem. Phys., 22, 1349 (1954).
146. *Х. С. Багдасарьян*, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, М., 1959.
147. *Д. А. Франк-Каменецкий*, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд-во АН СССР, М., 1947, стр. 32.
148. *С. Д. Разумовский, Г. А. Ниазашвили, И. А. Туторский, Ю. Н. Юрьев, Г. Е. Заиков*, Высокомол. соед., 13A, 195 (1971).
149. *С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев*, Ж. орг. химии, 4, 1884 (1968).
150. *R. Criegee, R. Günter*, Chem. Ber., 96, 1564 (1963).
151. *З. Г. Земскова, Д. М. Лисицын, Н. Г. Матвеева, С. Д. Разумовский, А. А. Берлин*, Высокомол. соед., 14A, 2257 (1972).
152. *Е. Н. Алексеева, Р. М. Белицкая*, Ж. общ. химии, 11, 358 (1941).
153. *Н. Г. Касаткина, С. В. Долгоплоск*, Там же, 29, 377 (1959).
154. *А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, Т. Е. Павловская*, Там же, 27, 1487 (1957).
155. *A. I. Yakubchik, N. G. Kasatkina, T. E. Pavlovskaja*, Ruber Chem. Technol., 32, 284 (1959).
156. *А. И. Якубчик, А. И. Спасскова, А. Г. Зак, Э. Д. Потацкая*, Ж. общ. химии, 28, 3090 (1958).
157. *C. S. Marvel, R. E. Light*, J. Am. Chem. Soc., 72, 3887 (1950).
158. *Г. Уитби*, Синтетический каучук, Госхимиздат, М., 1957.

159. C. Weygand, Ann., 459, 121 (1927).
160. F. C. Whitmore, J. M. Char, J. Am. Chem. Soc., 54, 3710 (1932).
161. O. S. Privett, Ch. Nickell, J. Am. Oil Chem. Soc., 39, 414 (1962).
162. V. Koman, D. Anderle, Chem. Zvesti, 20, 358 (1966).
163. B. Smith, R. Ohlson, A. M. Ohlson, Acta Chem. Scand., 16, 1463 (1962).
164. J. S. Belev, Oxidation, v. 1, Wiley, N. Y., 1969, p. 259.
165. Soviet Instruments and Science Devices, Editorials Advertisements, v. 3, № 1, p. 42 (1942).
166. J. S. Ungar, G. A. Lutz, Rubber Chem. Technol., 34, 205 (1961).
167. K. F. Guenther, G. Sosnovsky, R. Briner, Anal. Chem., 36, 2508 (1964).
168. Т. Н. Меренищева, В. Ф. Плехоткин, В. Г. Пимкин, Методы определения озона в отходящих газах и сточных водах, НИИТЭХИМ, М., 1973.
169. D. Chamberlin, R. E. Sanders, ASTM Sec. Techn. Publ., 1974, 555, p. 112; С. А., 77, 10550 (1974).
170. А. Г. Степанова, Е. А. Божевольнов, И. В. Ардисонов, В. С. Гриценко, Ж. аналит. химии, 30, 1238 (1975).
171. R. T. Menzies, M. S. Shumote, Science, 184, 570 (1974).
172. R. Criegee, Chimia, 22, 392 (1968).
173. A. Bishoff, A. Rieche, Z. Chem., № 3, p. 97, 1965.
174. Ozone Chemistry and Technology, Adv. Chem. Ser., v. 21, Washington, 1958.
175. Ю. Н. Юрьев, Реакция озона с олефинами (обзор), НИИТЭХИМ, М., 1976.
176. Ю. М. Емельянов, Природа, 1965, № 12, 67.
177. Ю. Н. Юрьев, Материалы II Всесоюзн. межвузовской конференции по озону, МГУ, 1977, стр. 152.
178. F. Asinger, Chem. Ber., 75, 656 (1942).
179. A. Greiner, U. Müller, J. Prakt. Chem., 15, 313 (1962).
180. С. Д. Разумовский, Л. В. Березова, С. Г. Дембовицкая, А. С. Желуня, В. К. Цысковский, Хим. пром-сть, 1968, 651.
181. О. Р. Калико, А. Т. Меняйло, Г. Г. Филина, М. В. Поступов, Там же, 1971, 884.
182. С. Д. Разумовский, Л. В. Березова, В. К. Цысковский, Нефтехимия и нефтехимическая промышленность, сб. № 2, «Химия», Л., 1965, стр. 27.
183. Ph. S. Bailey, Ind. Eng. Chem., 50, 993 (1958).
184. А. Т. Меняйло, И. Е. Покровская, А. К. Яковлева, Нефтехимия, 7, 70 (1967).
185. Chem. Eng., 68, 80 (1961).
186. С. Д. Разумовский, Б. А. Брунштейн, В. К. Цысковский, Авт. свид. СССР № 210853 (1967); Бюл. изобр., 1968, № 7.
187. Ю. Н. Юрьев, Л. В. Березова, С. Д. Разумовский, Ж. прикл. химии, 43, 627 (1970).
188. M. Fremery, E. K. Fields, J. Org. Chem., 28, 2537 (1963).
189. J. E. Franz, W. S. Knowless, C. Osuch, Там же, 30, 4328 (1965).
190. G. Geigy, Пат. Голландии 6511374 (1966); С. А., 65, 2129 (1966).
191. А. И. Воложин, Э. Т. Крутко, Л. И. Воробьева, С. Д. Разумовский, Авт. свид. СССР № 555087 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 15.
192. Л. И. Захаркин, В. В. Гусева, Успехи химии, 47, 1774 (1978).
193. Bull. Soc. Chem. Japan, 40, 2818 (1967).
194. Е. П. Тепеницына, М. И. Фарберов, Изв. вузов, химия и хим. технол., 10, 338 (1967).
195. С. Д. Разумовский, В. К. Цысковский, Авт. свид. СССР № 183742 (1965); Бюл. изобр., 1966, № 14.
196. R. C. Slagel, J. Org. Chem., 31, 593 (1966).
197. M. Indo, Nippon Kagaku Zasshi, 80, 537 (1959).
198. M. Indo, Там же, 81, 1106, 1109 (1960).
199. F. Heyl, M. Herr, Пат. США 2601287 (1952); С. А., 46, Р9808 (1952).
200. R. W. Wheland, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 92, 6057 (1970).
201. J. K. Crandall, S. A. Sojka, J. B. Komin, J. Org. Chem., 39, 2172 (1974).
202. J. L. Purvis, Пат. США 2833786 (1958); С. А., 52, 11664 (1958).
203. P. Biddon, H. Henbest, B. Jones, G. Woods, J. Chem. Soc., 1952, 4890.
204. J.-C. Jacquesy, J.-F. Patioseau, Tetrahedron Letters, 1977, 1499.
205. R. J. Chorvat, R. Pappo, J. Org. Chem., 41, 2684 (1976).