

УДК 547.421.51.262+541.127+546.214

РЕАКЦИИ АЦЕТАЛЕЙ С ОЗОНОМ

Рахманкулов Д. Л., Курмышин Э. М., Злотский С. С.

Обобщены и проанализированы данные о составе продуктов озонирования ацеталей, стехиометрии процесса, влиянии заместителей и структуры ацеталей на их реакционную способность, эффекте полярности среды, о значениях активационных параметров процесса и величин кинетического изотопного эффекта. При пониженных температурах процесс осуществляется по гетеролитическому механизму, а с увеличением температуры доля озона, идущая на образование свободных радикалов, растет.

Библиография — 60 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	923
II. Продукты озонолиза ацеталей и родственных соединений	923
III. Вклад радикальных реакций при озонолизе ацеталей	929
IV. Влияние строения ацеталей и условий озонирования на скорость процесса	931
V. Механизм взаимодействия озона с ацеталями	936

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции органических соединений с озоном, приводящие к различным полифункциональным кислородсодержащим соединениям, представляют значительный научный и практический интерес [1—3]. Однако сведения об озонировании насыщенных гетероорганических соединений до сих пор не обобщены и не систематизированы. Известно, что в ходе озонолиза насыщенных кислородсодержащих соединений образуются вещества, содержащие карбоксильные, карбонильные и гидроксильные группы [4—9]. Озонолиз ацеталей линейного и циклического строения протекает гладко в мягких условиях и с высокой селективностью [10—19]. Поскольку ацетали могут быть легко получены из дешевых и доступных продуктов нефтехимии, использование их в качестве исходного сырья в органическом синтезе представляется весьма перспективным. Озонолиз 1,1-диалкоксиалканов и 1,3-диоксациклических соединений приводит к образованию сложных эфиров, спиртов и моноэфиров гликолей, причем озон атакует только метиленовую (либо метиновую) группу, смежную с двумя гетероатомами [12, 18]. Основные публикации, посвященные этому процессу, суммированы и проанализированы в настоящем обзоре.

II. ПРОДУКТЫ ОЗОНОЛИЗА АЦЕТАЛЕЙ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В 1971 г. было опубликовано первое сообщение [11] о том, что озон строго специфично реагирует с ацеталями, давая с количественным выходом соответствующие сложные эфиры и спирты, либо моноэфиры гликолей. В более поздних работах этих же авторов [12—16, 20—23] была установлена связь между конформацией ацетальной группы и ее реакционной способностью по отношению к озону. Показано, что обсуждаемая реакция носит общий характер для ацеталей линейного и циклического строения (табл. 1).

Природа алкильных заместителей в ациклических ацеталах не оказывает влияния на состав продуктов реакции. Однако наблюдаются существенные различия в скорости окисления; циклические ацетали реагируют значительно быстрее, чем ациклические (табл. 1). Так, для полного окисления 1,3-диоксоланов (I), (II) потребовалось всего 10 мин, тогда как исчерпывающий озонолиз диметоксиацеталей (VI), (VII) протекает за 13—15 часов. При этом 1 моль озона реагирует с 1 молем ацетала, давая 1 моль сложного эфира и 1 моль кислорода.

ТАБЛИЦА 1
Озонолиз ацеталей при -18°C в растворе этилацетата [11]

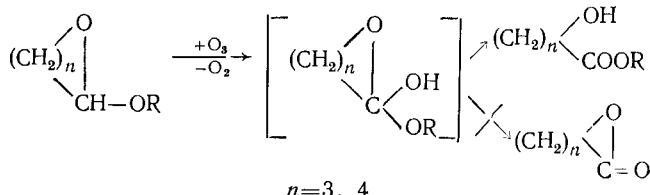
№ п/п	Ацеталь	Продукт	Продолжительность реакции, ч	Выход, %
(I)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	10*	100
(II)		$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	10*	98
(III)		$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	1	98
(IV)		$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2	97
(V)	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOC}_2\text{H}_5$	8	97
(VI)	$\text{цикло-}C_6H_{11}\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	$\text{цикло-}C_6H_{11}\text{COOCH}_3$	13	98
(VII)	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOCH}_3$	15	91
(VIII)			2	99
(IX)			1	91
(X)			3	91
(XI)			2	95
(XII)			6	85
(XIII)			6	87

* Продолжительность, мин.

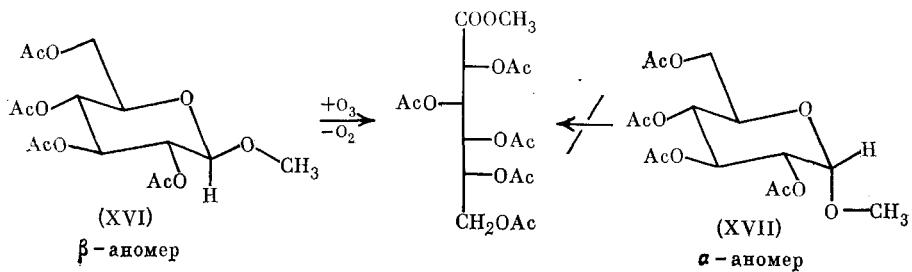
Взаимодействие озона с линейно-циклическими ацеталями было изучено на примере тетрагидропирановых и тетрагидрофурановых эфиров [12, 13].

При озонировании 2-алкоксиоксациклических ацеталей (табл. 1) образуются исключительно эфиры ω -оксикарбоновых кислот; лактонов и других продуктов в реакционной смеси не обнаружено [12, 13].

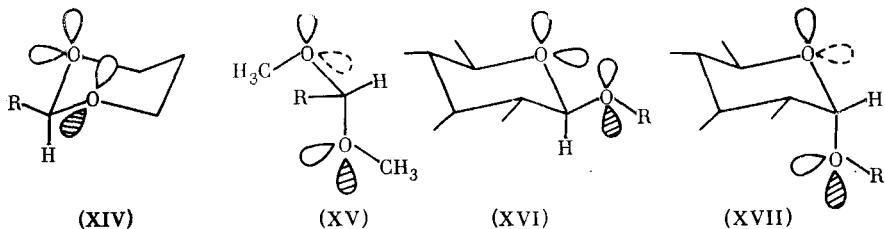
Образование продуктов в этом процессе объясняется следующей схемой [13]:



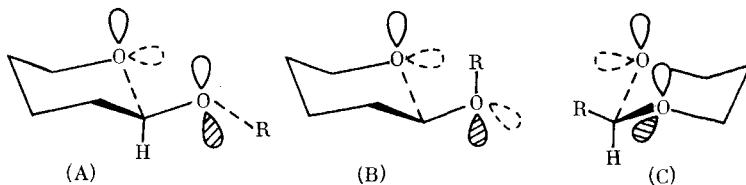
В дальнейшем изучалось окисление ряда конформационно-жестких α - и β -метилглюкопиранозидов [12, 20]. β -Аномеры гладко окислялись озоном, в то время α -аномеры в реакцию не вступали. Например, метил-2,3,4-тетра-O-ацетил- β -D-глюкопиранозид (XVI) превращается в метил-2,3,4,5,6-пента-O-ацетилглюконат, а соответствующий α -аномер (XVII) в аналогичных условиях совершенно инертен [20]:



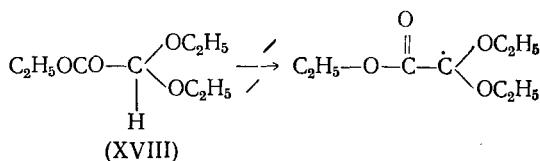
В работах [13, 20] было выдвинуто предположение о существовании связи между конфигурацией ацетальной группы и ее реакционной способностью по отношению к озону. Для успешного осуществления реакции у каждого атома кислорода в ацетале должна иметься такая неподеленная пара электронов, свободная орбиталь которой ориентирована антипланарно по отношению к разрываемой связи C—H. Этому требованию удовлетворяют ацетали диоксановой структуры (XIV) и наиболее устойчивые поворотные изомеры β -гликозидов (XVI).



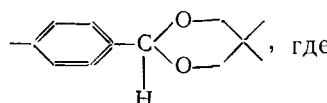
В α -гликозидах (XVII) предпочтительна такая конформация, где орбитали атома кислорода цикла не ориентированы антипланарно по отношению к C—H-связи и только другой атом кислорода имеет таким образом ориентированную орбиталь; поэтому окисление озоном с заметной скоростью не протекает. Для предпочтительной конформации линейного ацетала (XV) [13], ориентация орбиталей атомов кислорода аналогична ориентации в α -гликозидах (XVII). Для того, чтобы вступить в реакцию с озоном, диаллоксикалкан должен принять другую конформацию, которая обеспечивает требуемую ориентацию орбиталей (это невозможно для α -гликозидов с их жесткой кресловидной конформацией). Однако, равновесная концентрация любого реакционно-способного конформера диаллоксикалкана весьма незначительна, поскольку для его образования надо преодолеть аномерный эффект, и скорость реакции, зависящая от концентрации этого конформера, оказывается крайне низкой. В работе [20] были рассмотрены все возможные склоненные конформеры, которые может иметь ацетальная группа, для каждого из них подобрана жесткая химическая модель и выявлена реакционная способность по отношению к озону. Полученные экспериментальные результаты, суммированные в работах [13, 20, 22, 23] позволили установить, что из шести возможных для ацетальной группы *гоми*-конформаций только три (A), (B) и (C) являются реакционно-способными по отношению к озону:



В этих конформерах орбиталь неподеленной пары электронов каждого гтотма кислорода ориентирована антипланарно относительно С—Н-связи. Полученные результаты позволили предположить [13], что в переходном состоянии реакции должен формироваться положительный заряд на углеродном атоме ацетальной группы. Соответствующее расположение орбиталей свободных электронных пар каждого из кислородных атомов может с легкостью стабилизировать такой положительный заряд. В присутствии этоксикарбонильной группы подобная стабилизация невозможна и, как оказалась, этилдиэтоксиацетат (XVIII) совершенно инертен по отношению к озону. Это исключает возможность свободнорадикального механизма реакции, поскольку наличие карбэтоксигруппы должно было бы облегчить образование промежуточного диалкоксикарбэтоксиметильного радикала:

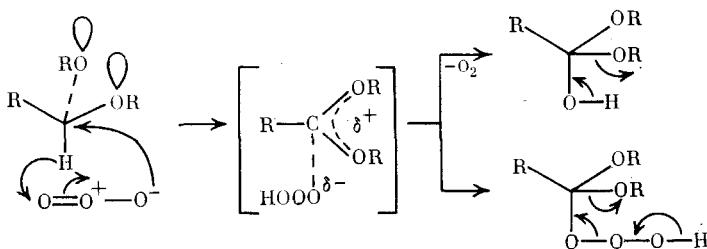


Исследование реакционной способности ацеталей *пара*-замещенных бензальдегидов



$R=OCH_3$, H , NO_2 показало, что электронодонорные группы ускоряют реакцию, а электроноакцепторные замедляют.

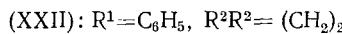
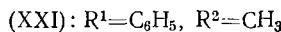
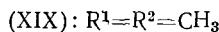
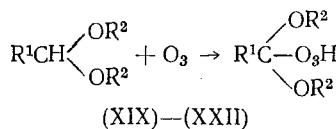
Совокупность полученных результатов позволила предположить следующий механизм процесса [13, 20] (см. также гл. V). Озон реагирует с ацетальной связью С—Н по типу 1,3-внедрения, образуя либо α -оксиацеталь и молекулярный кислород, либо гидротриоксид:



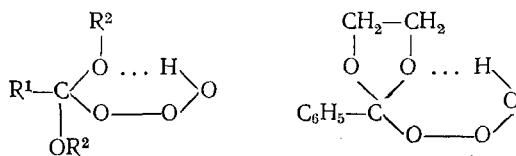
Эти продукты распадаются, давая сложный эфир и спирт. Следует подчеркнуть, что внедрение озона происходит только при такой конформации ацетальной группы, в которой каждый атом кислорода имеет орбиталь свободной пары электронов в антиперипланарной ориентации по отношению к связи C—H.

В большинстве работ предполагалось, что лабильными промежуточными продуктами озонолиза насыщенных соединений являются соответствующие гидротриоксиды [13, 20, 24]. Первые спектроскопические доказательства существования гидротриоксидов были получены при исследовании озонолиза эфиров [24]. Недавно в [17, 28] обнаружено, что

При взаимодействии ацеталей с озоном образуются стабильные при -50°C гидротриоксиды, идентифицированные методом спектроскопии ПМР:



В ПМР-спектрах присутствуют два сигнала в области $\delta=13$ м. д. относительно Me_4Si . Поскольку положение сигналов при разбавлении заметно не изменялось, их предположительно приписали протону группы O_3H , связанной в шестичленные циклы внутримолекулярной водородной связью [28]:



Хотя происхождение двух сигналов протона группы O_3H остается неясным, интересно отметить, что подобное наблюдали в случае гидротриоксида-2-метилтетрагидрофурана [24]. При повышении температуры оба сигнала имеют тенденцию к слиянию и уширению. Высказано предположение [28], что это расщепление может быть обусловлено присутствием двух конформаций гидротриоксидов ациклических ацеталей, что является результатом неэквивалентности двух атомов кислорода в ацеталах. Гидротриоксиды ацеталей могут быть использованы в качестве эффективных окислителей органических соединений. Показано в [25], что реакция гидротриоксида 1,1-диэтилоксигетана с дифениламином и 2,2,6,6-тетраметилпиперидином приводит к образованию соответствующих нитроксильных радикалов (дифенилнитроксила и 2,6,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила). Гидротриоксид 1,1-диэтилоксигетана в мягких условиях быстро окисляет пиридин в N-окись, а дипропилсульфид – в дипропилсульфоксид [26, 27].

Кинетика термического разложения ацетальгидротриоксидов была изучена как для чистых веществ, так и для их растворов в диэтиловом эфире и хлористом метилене [17, 28]. Разложение подчиняется кинетике первого порядка. Для исследованных гидротриоксидов выражения для константы скорости термического разложения k , с^{-1} имеют следующий вид:

$$(XIX) \quad \lg k = 11,8 - 67,5/\theta$$

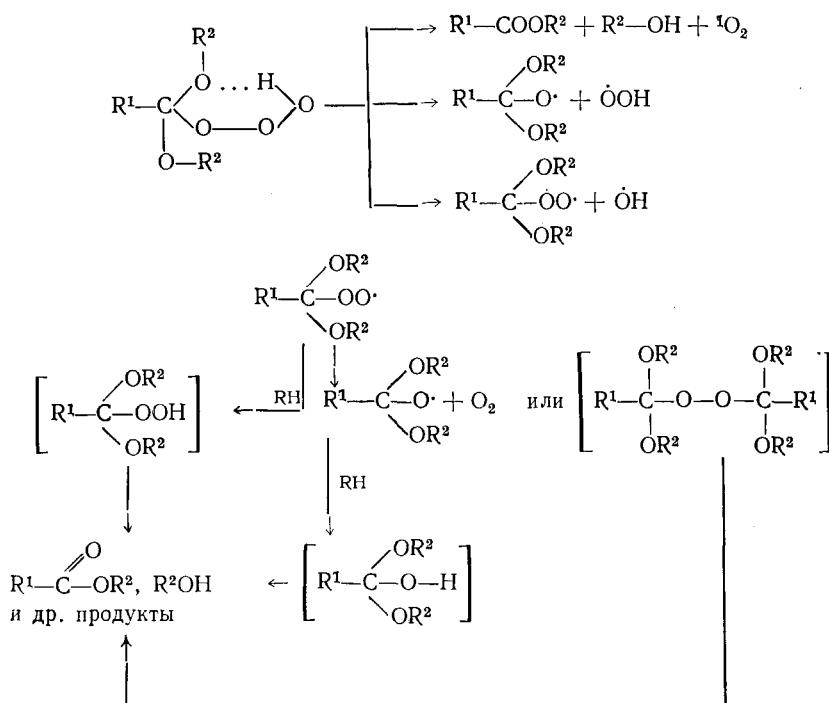
$$(XX) \quad \lg k = 11,1 - 60,8/\theta$$

$$(XXI) \quad \lg k = 15,8 - 79,6/\theta \quad \theta = 2,3RT$$

$$(XXII) \quad \lg k = 12,2 - 62,3/\theta$$

Низкие значения предэкспоненциального множителя для соединений (XIX), (XX), (XXII), по-видимому, указывают на цепной механизм разложения. Все исследованные гидротриоксиды разлагаются в температурном интервале от -40° до $+40^{\circ}\text{C}$ с образованием синглетного кислорода, выход которого (по отношению к количеству поглощенного озона) изменяется в пределах от 45 до 80% и зависит от исходного соединения. В случае гидротриоксида 1,1-диэтилоксигетана (XX) среди продуктов обнаружены этилацетат ($0,80 \div 0,85$ моля на моль поглощенного озона), эта-

нол (0,70—0,75 моль), вода, ацетальдегид, уксусная кислота, этилформиат, диэтилкарбонат, а также небольшое количество газообразных веществ, вероятно, этана и метана. Обнаружено также присутствие двух типов перекисных соединений, которые не были окончательно идентифицированы, но предположительно представляют собой алкилгидропероксид и диалкилпероксид. По-видимому, образование значительной части этилацетата и этанола, наряду с синглетным кислородом, обусловлено нерадикальным разложением гидротриоксида, в то время как присутствие других продуктов в реакционной смеси объясняется свободнорадикальным механизмом разложения [17]:

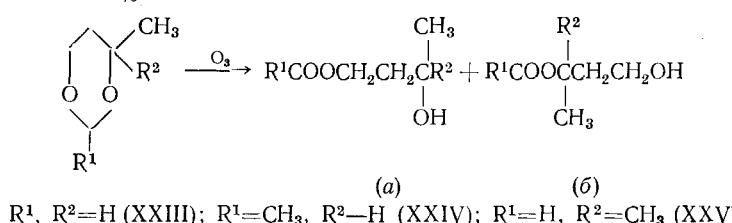


Реакция несимметричных 1,3-диоксациклических соединений с озоном изучена на примере 4-метил-1,3-диоксана (XXIII), 2,4-диметил-1,3-диоксана (XXIV) и 4,4-диметил-1,3-диоксана (XXV) в температурном интервале $-50 \div +50^\circ$ [29]. Продукты реакции (табл. 2) состоят из смеси изомерных

Состав продуктов озонолиза 1,3-диоксациклоанов при различных температурах [29]

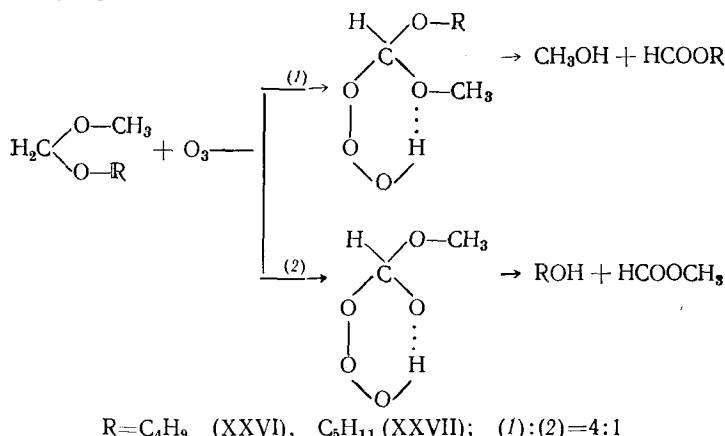
Исходное соединение	Соотношение изомеров (a)/(b)		
	-50° C	15° C	50° C
(XXIII)	2:1	2:1	2:1
(XXIV)	2,5:1	2:1	2:1
(XXV)	7:1	3:1	2:1

моноэфиров (а) и (б), выход которых на израсходованный озон и субстрат достигает 95%.



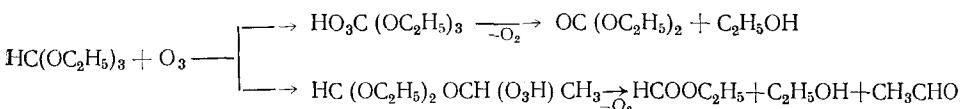
Во всех случаях основными продуктами являются вещества с ацилированной первичной гидроксильной группой (а). Эти результаты объясняют преимущественным разрывом связи $C(2)-O(3)$ в промежуточном гидротриоксиде [29], что вызвано стерическим отталкиванием между гидротриоксидной группой и аксиальной группой CH_3 при атоме цикла $C(4)$.

Взаимодействие несимметричных линейных ацеталей с озоном изучено на примере метоксиалоксисметанов при $-50^\circ C$ [30]. При взаимодействии озона с метоксибутоксисметаном (XXVI) одновременно накапливаются бутилформиат, метиловый спирт, бутиловый спирт и метилформиат. Озонолиз метоксипентоксисметана (XXVII) аналогично приводит к амилформиату, метиловому спирту, амиловому спирту и метилформиату. Полученные результаты нашли объяснение в рамках следующей схемы:



Наблюдаемое отношение направлений (1) : (2) = 4 : 1 объясняется преимущественным образованием внутримолекулярной водородной связи по атому кислорода группы OC_2H_5 в промежуточном гидротриоксиде, в то время как стерические препятствия, создаваемые группами C_4H_9 и C_5H_{11} , уменьшают вероятность образования водородной связи по группе OR .

В работе [31] изучено поведение связи $C-H$, смежной с тремя атомами кислорода, по отношению к озону. В качестве объекта исследования выбран этилортотформиат, который рассматривается как производное диэтоксисметана, в котором атом водорода замещен на этоксигруппу. Установлено, что основными продуктами озонолиза являются диэтилкарбонат, этилформиат и этиловый спирт, накапливающиеся параллельно:



Атака озоном связи $C-H$, смежной с тремя атомами кислорода, является основным направлением процесса. Реакционная способность этилортотформиата по отношению к озону близка к таковой для диэтоксисметана, вдвое превосходит активность этилового спирта и значительно уступает активности 1,1-диэтоксисетана.

III. ВКЛАД РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ОЗОНОЛИЗЕ АЦЕТАЛЕЙ

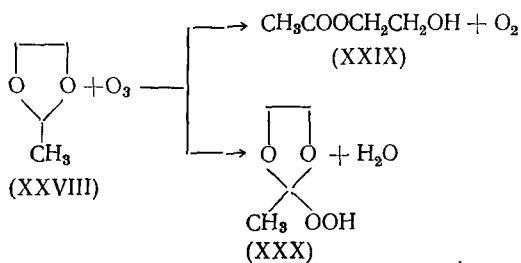
Результаты озонолиза ацеталей при пониженных температурах ($-78 \div -20^\circ C$) [13, 29, 32, 33] ясно показывают, что реакция носит общий характер и приводит к образованию сложных эфиров, либо моноэфиров гликолей с селективностью не ниже 90%. В работе [32] показано, что в интервале температур $20 \div 60^\circ C$, наряду с указанными продуктами, образуются вода и органические гидропероксиды, идентичные продуктам, получаемым при инициированном окислении ацеталей молекулярным кислородом. Показано, что при озонировании 2-метил-1,3-диоксолана

ТАБЛИЦА 3

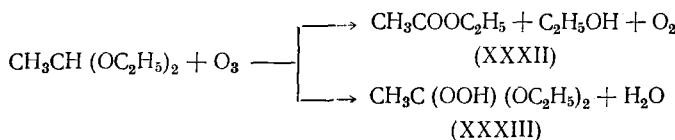
Влияние температуры на состав продуктов озонирования 1,1-диэтоксиэтана (XXXI) и 2-метил-1,3-диоксолана (XXVIII) на глубоких стадиях превращения без растворителя [32]

Температура реакции, °C	Количество прореагировавших исходных соединений, ммоль		Выход продуктов, ммоль			
	O ₃	ацеталь	сложный эфир (XXIX) или (XXXII)	C ₂ H ₅ OH	гидропероксид (XXX) или (XXXIII)	H ₂ O
(XXXI)						
60	5,0	11,4	11,1	8,0	1,8	2,4
40	5,0	10,5	10,2	8,2	1,2	2,0
20	10,0	17,5	16,6	14,2	1,7	2,2
5	10,0	12,8	11,8	10,2	0,6	0,7
(XXVIII)						
40	5,0	10,4	10,0	—	1,3	1,0
20	5,0	6,1	5,7	—	0,9	0,9
5	10,0	10,8	10,6	—	0	0

(XXVIII) в интервале от 20 до 40°С параллельно накапливаются моноэфир этиленгликоля (XXIX), соответствующий гидропероксид (XXX) и вода, тогда как при температуре $\leq 5^{\circ}\text{C}$ моноэфир (XXIX) является практически единственным продуктом реакции (табл. 3).



Также найдено [32], что при озонировании 1,1-диэтоксиэтана (XXXI) при 20—60°С параллельно с этилацетатом (XXXII) и этиловым спиртом образуются соответствующий гидропероксид (XXXIII) и вода (табл. 3).



С ростом температуры выход гидропероксидов и воды на израсходованный озон увеличивается и при 50—60°С достигает 30—40%. Наличие значительных количеств гидропероксидов и воды в продуктах озонолиза ацеталей, по мнению авторов [32—35], свидетельствуют об образовании радикалов в первичной реакции озона с ацеталями.

По количеству образовавшихся гидропероксидов и воды, а также израсходованного озона в условиях нецепного образования гидропероксидов оценивали степень образования свободных радикалов в первичной реакции озона с ацеталами [32]. Показано, что реакции с участием свободных радикалов более характерны для линейных ацеталей (при 60°С ~50%), однако, с понижением температуры ($\leq 10^{\circ}\text{C}$) доля радикального направления в суммарном процессе становится пренебрежительно малой.

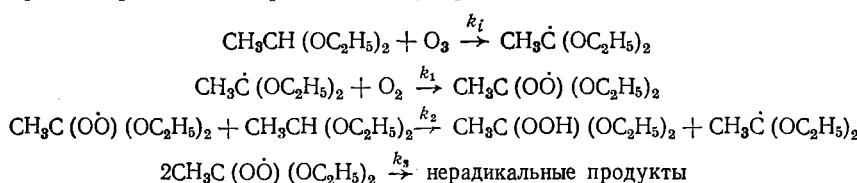
В работе [35] изучена скорость образования свободных радикалов при озонировании 1,1-диэтоксиэтана (XXXI) по результатам его цепного жидкофазного окисления, инициированного озоном. При непрерывной подаче озона-кислородной смеси в реакционной смеси были определены начальные скорости накопления гидропероксида v_{AOOH} и расходования озона v_{O_3} (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

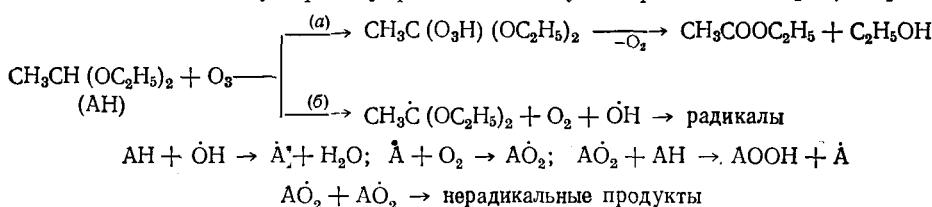
Скорость накопления гидропероксида (XXXIII) (v_{AOH}), расходования озона (v_{O_3}) и инициирования (v_i) в зависимости от концентрации озона в газовой смеси c_{O_3} при озонировании ацетала (XXX), $T = 50^\circ \text{C}$ [32, 35]

$c_{O_3} \cdot 10^8$, моль/л	$10^8 \cdot v_{O_3}$, моль/л·с	$10^8 \cdot v_{AOOH}$, моль/л·с	$10^8 \cdot v_I$, моль/л·с	v_I/v_{O_3}
4,0	2,2	0,7	0,7	0,3
6,6	3,7	1,1	1,3	0,4
11,7	8,5	1,7	3,4	0,4
32,1	23,2	3,3	13,0	0,6
55,8	15,5	2,2	6,0	0,4
84,4	34,6	3,3	13,5	0,4

Величина v_{O_3} прямопропорциональна концентрации озона в газовой смеси c_{O_3} , а значения v_{AOON} линейно зависят от величины $v_{O_3}^{1/2}$, причем $v_{AOON}/v_{O_3} \geq 1$, что согласуется с таким механизмом радикального процесса, по которому гидропероксид появляется в акте отрыва водорода от субстрата пероксидным радикалом [10]:



Согласно предложенной схеме, скорость образования гидропероксида АООН выражается следующей формулой: $v_{\text{АООН}} = k_2 k_3^{-1/2} [\text{AH}] v_i^{1/2}$, где v_i — скорость образования радикалов в системе на стадии инициирования за счет реакции O_3 с ацеталем [35]. Результаты (табл. 4) позволили определить отношение v_i/v_{O_3} , характеризующее долю озона, пошедшего на образование свободных радикалов, равное $(0,45 \pm 0,15)$. Это позволило выдвинуть предположение о параллельном протекании озонолиза ацеталей по молекулярному радикальному направлениям [32, 35]:



При температурах ниже 10°C доля озона, расходуемого на образование свободных радикалов (направление (б)), пренебрежимо мала и реакция практически полностью протекает через стадию образования неустойчивого гидротриоксида (направление (а)). С ростом температуры (выше 10°C) увеличивается доля озона, идущая на образование свободных радикалов, и создаются условия для протекания окисления кислородом.

IV. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АЦЕТАЛЕЙ И УСЛОВИЙ ОЗОНИРОВАНИЯ НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА

Стехиометрия реакции озона с ацеталями впервые была изучена на примере 2-фенил-1,3-диоксолана (I) при -78°C в этилацетате [36]. Установлено, что при озонировании 1 моль ацетала образуется 1 моль кислорода и 1 моль моноэфира гликоля. Результаты дальнейших исследований [36], проведенных на примере замещенных во втором положении 1,3-диоксоланов при 0°C , указывают, что стехиометрическое соотношение (озон : ацеталь) близко к единице и практически не зависит от исходной концентрации реагентов (табл. 5, 6).

ТАБЛИЦА 5

Стехиометрия реакции озона с диоксоланами $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ при 0° С [36]

R	Количество ацетала ммоль		Количество поглощённого озона, ммоль	Растворитель	α^*
	начальное	конечное			
CH_3	22,8	19,7	3,18	CH_2Cl_2 то же	1,0
	17,4	13,8	3,46		0,94
	13,6	8,3	5,84		1,09
C_6H_5	16,2	11,5	5,00	»	1,06
	12,3	9,4	2,69		0,95
	9,2	4,4	4,70		1,01
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	12,3	9,3	2,92	CCl_4 то же	0,92
	9,1	2,6	6,68		1,03

* α — отношение количеств поглощённого озона к израсходованному ацеталю.

ТАБЛИЦА 6

Стехиометрия реакции озона с диоксоланами $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ в CCl_4 при 0° С [36]

R	$c_{\text{AH}}, 10^{-4}$ моль/л	$c_1, 10^{-4}$ моль/л	$c_2, 10^{-4}$ моль/л	$\alpha = \frac{c_1 - c_2}{c_{\text{AH}}}$
C_6H_5	7,1	9,4	2,3	1,00
	5,0	6,4	1,5	0,98
	3,7	5,8	2,0	1,03
CH_3	5,0	6,0	1,2	0,96
	3,0	6,2	3,3	0,97
	3,0	3,6	0,5	1,03

Обозначения: c_{AH} — исходная концентрация ацетала; c_1 — начальная концентрация O_3 ; c_2 — конечная концентрация O_3 .

При проведении реакции в чистом субстрате (1,1-диэтоксиэтане), 2-метил-1,3-диоксане) в температурном интервале $-20 \div 60^\circ\text{C}$ было найдено [32], что стехиометрия реакции ($\text{O}_3 : \text{AH}$) изменяется от 1 : 1 ($-20 \div -0^\circ\text{C}$) до 1 : 2 ($40 \div 60^\circ\text{C}$), что связано с протеканием цепного окисления при температуре $\geq 40^\circ\text{C}$. В то же время, если концентрации ацетала близки к концентрациям озона, то при 20°C стехиометрическое соотношение реагирующих веществ близко к единице.

Это позволило изучать реакционную способность ацеталей различного строения по отношению к озону при 20°C , спектрофотометрически контролируя скорость расходования озона. Для всех изученных соединений кинетические кривые расходования O_3 имеют одинаковый вид и при $[\text{AH}] \gg [\text{O}_3]$ удовлетворительно спрятываются в координатах $\ln([\text{O}_3]_0 / [\text{O}_3])$ — время; в этих условиях озон расходуется псевдомономолекулярно с константой скорости $k' = v_{\text{O}_3} / [\text{O}_3]_0$ [18, 29, 31—37, 40]. С увеличением концентрации ацетала в растворе константа скорости k' линейно возрастает [32] и начальная скорость расходования озона подчиняется уравнению второго порядка: $v_{\text{O}_3} = k [\text{AH}] \cdot [\text{O}_3]$; величина k отражает суммарную реакционную способность ацетала по отношению к озону, причем в интервале температур $-78 \div 20^\circ\text{C}$ процесс, в основном, протекает по молекулярному пути.

Реакционная способность 1,3-диоксациклических определяется размером цикла и природой заместителя у углеродного атома C(2). В работе [18] изучено влияние размера цикла на активность ацеталей. Из сравнения бимолекулярных констант скорости озонирования пяти-, семи- и шестизвездных 1,3-диоксациклических найдено, что реакционная способность убывает в ряду 1,3-диоксолан $>$ 1,3-диоксепан $>$ 1,3-диоксан. Зависимость $\lg(k_n/k_6)$ от n , где n (размер цикла) принимает значение 5, 6, 7, аналогична таковой для сольволиза хлорциклоалканов и термического разло-

ТАБЛИЦА 7

Корреляция значений скоростей озонирования с константами заместителей Тафта [36]

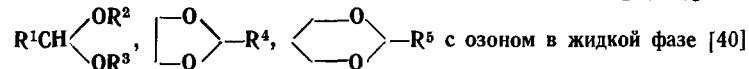
Ацеталь	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	ρ	Коэффициент корреляции
	CCl_4	0	-1,16	0,995
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OAc}$	-78	-1,27	0,998
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OAc}$	-78	-1,58	0,980
цикло- C_6H_{11} -	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OAc}$	-78	-1,31	0,910

жения циклических диазоалканов [18]. Это позволило авторам выдвинуть предположение о возникновении в переходном состоянии дефицита электронной плотности на атоме цикла C(2). Повышение реакционной способности при введении во второе положение цикла алкильного и, особенно, фенильного заместителей, способных компенсировать снижение электронной плотности, авторы [36] объясняют стабилизацией возникающей положительно заряженной частицы со сформировавшейся p_z -орбиталью. Необходимый эффект, максимален для 1,3-диоксанов, так как шестизвездные циклы наименее напряжены, вследствие чего образующиеся из них промежуточные частицы обладают плоской структурой и p_z -орбиталь планарна неподеленным электронным парам атомов кислорода и π -орбиталям фенильного заместителя. Переходное состояние в случае семи- и, особенно, пятизвездных 1,3-диоксациклических в большей степени отклонено от плоской структуры, вследствие чего сопряжение с p_z -орбиталью менее эффективно.

С целью установления количественных соотношений между структурой ацетала и его реакционной способностью при взаимодействии с озоном изучено влияние заместителей на изменение констант скоростей в сериях, отличающихся друг от друга только заместителем. Эксперименты проводились при различных температурах (-78, 0, 20° С) и в растворителях различной полярности (CCl_4 [36, 37, 40], этилацетат [37]). В работе [36] индукционные константы Тафта и Гамметта сопоставлялись с относительными константами скорости озонирования 2-алкил- или 2-арил-1,3-диоксоланов, которые определялись конкурентным методом при 0° С в CCl_4 , а также с псевдомономолекулярными константами озонирования 2-алкил-1,3-диоксанов и 1,1-диметоксиалканов, измеренными в этилацетате при -78° С. Эти результаты показали, что электронодонорные заместители увеличивают, а электроноакцепторные уменьшают активность ацеталей, причем реакционная способность ацеталей увеличивается в ~2 раза при замене неполярного растворителя (гексан) на полярный (етиалацетат, уксусный ангидрид). Реакционные параметры ρ , абсолютная величина и знак которых определяют характер изменения плотности заряда в реакционном центре при переходе от основного к переходному состоянию, приведены в табл. 7. Следует отметить увеличение отрицательного значения ρ при замене неполярного растворителя (CCl_4) на более полярный (етиалацетат).

Исследованы количественные соотношения между структурой ацеталей и их реакционной способностью при взаимодействии с озоном в CCl_4 при 20° С с учетом индукционных σ^* и стерических E_s эффектов заместителей [40]. С этой целью измерены константы скорости реакции озона с линейными формальдегидами и ацетальными симметричного и несимметричного строения, 2-алкил-1,3-диоксоланами и 2-алкил-1,3-диоксанами (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Константы скоростей реакции (k , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$) ацеталей $\text{H}_2\text{C}(\text{OR})_2$,

№ п/п	R	k	№ п/п	R ¹	k	№ п/п	R ⁴	k	№ п/п	R ⁵	k
(XXXIV)	C_2H_5	0,67	(XXVI)	H ^a	0,5	(XXXXV)	H	10,1	(XXXXIX)	H	0,90
(XXXV)	C_3H_7	0,69	(XXXXI)	H ^b	0,42	(XXVIII)	CH_3	22,8	(L)	CH_3	3,91
(XXXVI)	C_4H_9	0,78	(XXXI)	CH_3^{B}	3,09	(XXXXVI)	<i>изо</i> - C_3H_7	40,1	(LI)	C_3H_7	9,01
(XXXVII)	<i>изо</i> - C_4H_9	0,91	(XXXXII)	$\text{C}_3\text{H}_7^{\text{B}}$	4,01	(XXXXVII)	C_4H_9	49,2	(LII)	<i>изо</i> - C_3H_7	11,0
(XXXVIII)	C_5H_{11}	1,00	(XXXXIII)	$\text{C}_4\text{H}_9^{\text{B}}$	4,56	(XXXXVIII)	<i>изо</i> - C_4H_9	61,7	(LIII)	C_4H_9	10,5
(XXIX)	<i>изо</i> - C_5H_{11}	0,79	(XXXXIV)	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7^{\text{B}}$	5,47	(I)	C_6H_5	56,3	(LIV)	C_6H_5	19,5
(XXXX)	цикло- C_6H_{11}	2,06									

Примечание: 25° С, растворитель CCl_4 ; $[\text{O}_3] = 1,6 \cdot 10^{-4} \div 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [ацеталь] = $10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/л; ^a $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{C}_4\text{H}_9$; ^b $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = *изо*\text{-C}_3\text{H}_7$; ^B $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$

ТАБЛИЦА 9

Индукционные (ρ) и стерические (δ) постоянные реакционных серий озонирования ацеталей [40]

Соединение	$\lg(k/k_0) = \rho\sigma^*$		$\lg(k/k_0) = \rho\sigma^* + \delta E_s$			
	ρ	r	ρ	δ	r	s
	-1,55	0,973	-2,42	-0,054	0,975	$0,4 \cdot 10^{-2}$
	-1,32	0,991	-2,30	0,38	0,998	$2,6 \cdot 10^{-4}$
	-1,02	0,937	0,68	-0,58	0,992	$0,4 \cdot 10^{-2}$
	-1,6	0,994	5,89	-2,92	0,990	$1,6 \cdot 10^{-2}$

Обозначения: r — коэффициент корреляции; s — дисперсия.

Установлено, что активность изученных соединений уменьшается в ряду: 1,3-диоксоланы $>$ 1,3-диоксаны $>$ 1,1-диалкоксиалканы $>$ диалкоксиметаны. Константы скорости реакции удовлетворительно коррелируют с индукционными константами Тафта σ^* ; знак ρ отрицательный, а абсолютная величина изменяется в интервале 1,0—1,6 (табл. 9). Отрицательные значения ρ во всех рассмотренных примерах показывают, что на ацетальном атоме углерода в переходном состоянии формируется частичный положительный заряд и озонолиз лимитируется стадией гидридного переноса [43, 44]. Характерное влияние природы растворителя на скорость процесса, отмеченное выше, подтверждает полярность переходного состояния. Для одновременного учета влияния индукционного и стерического эффекта [45] заместителей на скорость озонолиза ацеталей были исследованы зависимости вида $\lg(k/k_0) = \rho\sigma^* + \delta E_s$ [40]. Двухпараметровая корреляция (табл. 9) лучше описывает реакционную способность изученных соединений. Алкильные заместители R в спиртовой части диалкоксиметанов не проявляют заметного стерического эффекта (сторическая постоянная реакционной серии $\delta = -0,054$) ввиду их удаленности от реакционного центра, так что реакционная способность соединений этого ряда, в основном, определяется индукционным эффектом заместителей ($\rho = -2,42$). Реакционная способность 1,1-диэтоксиалканов, как и диалкоксиметанов, определяется, в основном, индукционными эффектами ($\rho = -2,30$). Обращает на себя внимание положительный знак стерической постоянной δ , для этой реакционной серии, означающий понижение скорости реакции при увеличении объема заместителя у реакционного центра. Заместители в реакционных сериях озонолиза 2-алкил-1,3-диоксоланов и 2-алкил-1,3-диоксанов (табл. 8) оказывают значительное влияние на реакционную способность [36, 37]. Анализ значений постоянных ρ и δ (табл. 9) указывает на то, что скорость процесса определяется индукционными и стерическими эффектами заместителей, причем влияние последних становится определяющим в случае 2-алкил-1,3-диоксанов. Наблюдаемое различие между пятичленными и шестичленными циклами объясняется [40] конформационными особенностями рассматриваемых молекул. Известно, что введение заместителя в 1,3-диоксан приводит к закреплению конформации кресла [46], так что атакуемая связь C—H находится в благоприятной для реакции конформации, поскольку она ориентирована антиперипланарно по отношению к орбitalям свободных пар электронов атомов кислорода [20]. Пятичленный цикл не имеет столь ярко выраженного конформационного минимума [47, 48] и поэтому стерическое влияние заместителей во втором положении оказывается меньшим.

ТАБЛИЦА 10

Активационные параметры реакции озона с различными ацеталями [36]

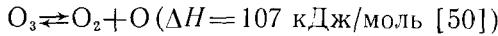
№ п/п	Ацеталь	Расторгатель	ΔH^\neq , кДж/моль	ΔS^\neq , Дж/(холь-град)
(XXVIII)		CCl ₄	22,6±2,9	-141±10
(I)	$R=C_6H_5$	CCl ₄	24,9±0,4	-125±2
(III)		Гексан	34,3±3,5	-106±17
(III)	То же	C_2H_5OAc	33,2±2,5	-106±12
(LV)		C_2H_5OAc	37,4±0,7	-110±3
(VII)		C_2H_5OAc	35,2±1,6	-121±7

Активационные параметры озонолиза линейных и циклических ацеталей, определенные в работах [36, 37], представлены в табл. 10. Обращают на себя внимание высокие отрицательные значения энтропии активации ΔS^\neq ($\Delta S^\neq = -141 \div -106$ Дж·моль⁻¹град⁻¹ [36]), а также аномальная связь между реакционной способностью линейных ацеталей и соответствующими значениями энталпии активации — увеличение активности ацетала сопровождается увеличением энталпии активации [37]. Установлено также [37], что энталпия активации ΔH^\neq и энтропия активации ΔS^\neq связаны между собой линейной зависимостью, так что наблюдается компенсационный эффект ($\Delta H^\neq = \beta \Delta S^\neq + h_0$; β — изокинетическая температура, h_0 — постоянная [37]). Для линейных ацеталей значение изокинетической температуры β лежит значительно ниже экспериментального интервала температур и реакционная способность определяется энтропийным фактором [37]. Поскольку, согласно [22], линейные ацетали существуют в конформации, инертной по отношению к озону, то для приобретения реакционной способности молекула ацетала должна принять благоприятную конформацию [20], при которой атакуемая связь C—H ориентирована антиперипланарно относительно неподеленных электронных пар атомов кислорода. Для циклических ацеталей, существующих в благоприятной конформации [22], значение β лежит в области более высоких температур по сравнению с рабочим диапазоном [37] и энталпийный фактор является определяющим в реакционной способности.

V. МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЗОНА С АЦЕТАЛЯМИ

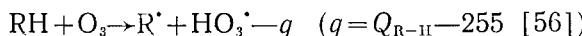
Реакция озона с насыщенной C—H-связью может протекать по гомолитическому, согласованному и гетеролитическому механизмам [36, 49, 50].

Гомолитический механизм в принципе может осуществляться несколькими способами [50]. Это могла бы быть цепная реакция, инициируемая атомами кислорода, которые образуются при обратимой диссоциации озона:



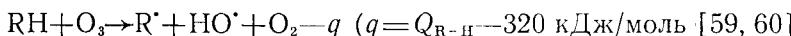
Анализ, выполненный в работе [50], свидетельствует о малой вероятности протекания цепной реакции при пониженных температурах. С этим согласуется тот факт, что инициирующее действие озона на газофазное окисление углеводородов наблюдается лишь при температурах выше

100° С, когда озон распадается с заметной скоростью [50]. В жидкой фазе при умеренных температурах радикалы могут генерироваться по бимолекулярной реакции. Однако возможность механизма с отрывом атома водорода считается маловероятной ввиду высокой эндотермичности реакции:



не согласующейся с экспериментальными данным [36]. Например, в случае 1,3-диоксациклических $Q_{R-H} \approx 340$ кДж/моль [10], $q \approx 85$ кДж/моль, в то время как энергия активации озонолиза ацеталей изменяется в интервале 22–35 кДж/моль [36].

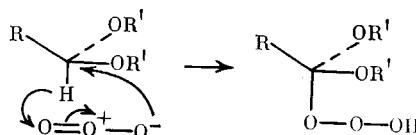
Образование радикалов в результате атаки озона на атомы С и Н связи С—Н по схемам $RH + O_3 \rightarrow RO^\cdot + HO_2$ [54, 55] и $RH + O_3 \rightarrow RO_2^\cdot + HO$ [57, 58] так же маловероятно поскольку, как известно [50], это должно приводиться к высокой энергии активации (выше 100 кДж/моль) и высокому отрицательному значению энтропии активации. Среди гомолитических реакций, как указывалось [50], термодинамически наиболее выгодной является реакция:



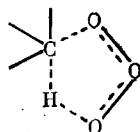
Например, для 1,3-диоксациклических эндотермичность этой реакции составляет всего 20 кДж/моль, что хорошо согласуется с энергией активации $E = 22-35$ кДж/моль [36] (для эндотермических реакций $E \geq |q|$ [50]). Проведенный анализ показывает, что гомолитическое взаимодействие озона с насыщенной С—Н-связью может идти с экспериментально наблюдаемой скоростью, при повышенных температурах, если энергия атакуемой связи С—Н не превышает 340 кДж/моль. С этим согласуется тот факт, что в условиях, подходящих для протекания цепной реакции ($[RH] > 5$ моль/л, $T \geq 50^\circ\text{C}$), озон инициирует цепное окисление ацеталей [32, 35]. При температуре ниже 0° С вероятность образования свободных радикалов в результате первичной реакции озона с ацеталями невелика.

Наблюдаемые высокие значения скорости взаимодействия озона с ацеталами при пониженных температурах (табл. 1) свидетельствуют о возможности согласованного и гетеролитического механизмов реакции.

Согласованный механизм 1,3-диполярного внедрения озона по С—Н-связи с образованием промежуточного гидротриоксида, согласно [49], может быть представлен схемой:



В случае согласованной реакции внедрение O_3 по связи С—Н предположительно происходит через пятичлененное циклическое переходное состояние, которое имеет вид [49]:



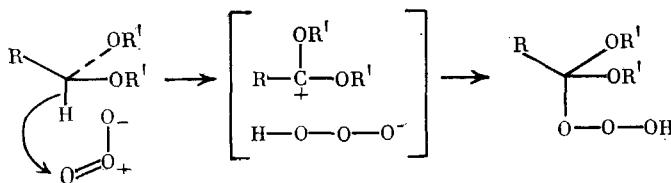
Расчеты показали, что образование циклического переходного состояния, связанное с сильным растяжением связи С—Н и значительным изменением валентного угла О—О—О в молекуле озона приводит к высокой энергии активации (выше 100 кДж/моль) [51] и высокому отрицательному значению энтропии активации [50]. Следовательно, механизм 1,3-диполярного внедрения озона также маловероятен.

ТАБЛИЦА 11

Кинетический изотопный эффект и энтропия активации при озонировании ацеталей (20° С) [53]
 $v_{O_3} = k \cdot c_{ac} \cdot c_{O_3}$

Соединение	$k, л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$		k_H/k_D	ΔS^\ddagger (Х=Н) Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹
	X=H	X=D		
	22,8	4,8	4,9	-141
	53,6	12,4	4,3	-125
$\cdot CX_3CX(OC_3H_7)_2$	2,0	0,55	3,6	-104
	1,3	0,4	3,0	-94,3
	5,6	1,9	2,9	-
$X_2C(OC_3H_7)_2$	0,60	0,28	2,1	-

Первичная реакция озона с ацеталями, по-видимому, осуществляется гетеролитически, путем переноса гидрид-иона к молекуле O_3 , с образованием тесной ионной пары в клетке растворителя, которая затем рекомбинирует с образованием гидротриоксида [36, 49]:



При этом на ацетальном углеродном атоме в переходном состоянии формируется частичный положительный заряд. Справедливость этого подтверждается результатами исследования реакционной способности ацеталей с использованием корреляционного уравнения Тафта (табл. 9) [36, 40], изучение влияния размера цикла и природы заместителя у ацетального углерода на активность ацеталей [18] и высокими отрицательными значениями энтропии активации ΔS^\ddagger озонолиза ацеталей (табл. 10) [36]. Как известно [52], возникновение в переходном состоянии пары зарядов приводит к существенному снижению энтропии, и величина ΔS^\ddagger может достичь значения -120 Дж·град⁻¹·моль⁻¹ [52]. Результаты термохимических расчетов, выполненные Бенсоном [49], свидетельствуют в пользу гетеролитического пути реакции.

Дополнительные сведения о первичной реакции озона с ацеталами были получены при изучении кинетического изотопного эффекта (КИЭ) [53]. Опыты по озонированию дейтеропроизводных ацеталей уксусного альдегида, бензальдегида и формальдегида однозначно доказывают, что в ацеталах атака озона направлена на С—Н-связь, смежную с двумя гетероатомами (табл. 11). Оценка абсолютных значений КИЭ и их сопоставление с известными величинами ΔS^\ddagger для соответствующих ацеталей [36] позволяет судить о степени разделения зарядов в переходном состоянии. Поскольку КИЭ проявляется, когда в переходном состоянии гидрид-ион лишь частично перенесен к молекуле озона, его величина растет с увеличением степени переноса и достигает своего максимального значения (25° С, $k_H/k_D \approx 6,9$ [52]) при полной симметрии переходного состояния, когда разрываемая связь С—Н и образующаяся связь Н—О близки по прочности [52]. Следовательно, увеличение значе-

ния КИЭ при переходе от формалей и линейных ацеталей к циклическим ацеталям (табл. 11), сопровождающееся уменьшением соответствующих значений ΔS^\ddagger свидетельствует об увеличении степени разделения зарядов в переходном состоянии реакции ацеталей с озоном.

Таким образом, анализ данных о составе продуктов озонирования ацеталей [20, 29, 32], стехиометрии реакции [32, 36], влияния природы заместителей и структуры ацеталей на их реакционную способность в широком температурном интервале ($-78 \div 60^\circ\text{C}$) [18, 40], учет полярности среды [37], анализ активационных параметров процесса и величин КИЭ [36, 53] позволяют сделать вывод о том, что природа первичной реакции озона с ацеталями имеет комплексный характер. При пониженных температурах процесс осуществляется по гетеролитическому механизму с переносом гидрид-иона и образованием ионной пары в клетке растворителя; рекомбинация приводит к промежуточному весьма неустойчивому гидротриоксиду, при разложении которого образуются наблюдаемые продукты реакции. В этих условиях ($-70 \div 20^\circ\text{C}$) вероятность гомолитического направления процесса незначительна. С увеличением температуры ($>20^\circ\text{C}$) доля озона, расходующаяся на образование свободных радикалов, растет и при 50°C достигает $\sim 40 \div 50\%$ [32, 35].

ЛИТЕРАТУРА

1. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
2. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 2344.
3. Одиноков В. Н., Толстиков Г. А. Там же, 1981, т. 50, с. 1207.
4. Комиссаров В. Д., Герчиков А. Я., Галимова Л. Г., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, с. 881.
5. Комиссаров В. Д., Галимова Л. Г., Денисов Е. Т. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1063.
6. Герчиков А. Я., Кузнецова Е. П., Денисов Е. Т. Там же, 1974, т. 15, с. 509.
7. Price C. C., Timolo A. L. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 4691.
8. Erickson R. E., Hausen R. T., Harkins J. Ibid., 1968, v. 90, p. 6777.
9. Bailey P. S. Organic Chemistry, v. 39. Ozonation in Organic Chemistry, v. II, New York: Academic Press, 1982, p. 255.
10. Рахманкулов Д. Л., Карабанов Р. А., Злотский С. С., Кантор Е. А., Имашев У. Б., Сыркин А. М. Химия и технология 1,3-диоксациклических веществ (итоги науки и техники) т. 5. М.: ВИНИТИ, 1979, с. 202.
11. Deslongshamps P., Moreau C. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 2465.
12. Deslongshamps P., Prehel D. Ibid., 1972, v. 50, p. 1783.
13. Deslongshamps P., Moreau C., Prehel D., Malaval A., Atlani P. Ibid., 1974, v. 52, p. 3651.
14. Deslongshamps P., Moreau C., Prehel D., Chenevert R. Ibid., 1975, v. 53, p. 1204.
15. Deslongshamps P. Пат. США 3723506 (1973); С. А., 1974, v. 81, 169770.
16. Deslongshamps P. Пат США 3829413 (1974); С. А., 1975, v. 83, 10.
17. Kovač F., Plesničar B. Chem. Commun., 1978, p. 122.
18. Брудник Б. М., Злотский С. С., Имашев У. Б., Рахманкулов Д. Л. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 129.
19. Имашев У. Б., Рахманкулов Д. Л., Брудник Б. М., Злотский С. С. Авт. свид. СССР 702019 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 45, с. 106.
20. Deslongshamps P. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2461.
21. Deslongshamps P. Pure Appl. Chem., 1975, v. 43, p. 351.
22. Deslongshamps P., Moreau C., Prehel D., Atlani P. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 3402.
23. Deslongshamps P., Atlani P., Prehel D., Malaval A. Ibid., 1972, v. 50, p. 3405.
24. Story F. E., Etage D. E., Murray R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 880.
25. Шерешовец В. В., Садыков Р. А., Бачанова Л. А., Панасенко А. А., Комиссаров В. Д., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1675.
26. Шерешовец В. В., Бачанова Л. А., Комиссаров В. Д., Востириков Н. С., Толстиков Г. А. Там же, 1982, с. 1922.
27. Шерешовец В. В., Комиссаров В. Д., Шафиков Н. Я., Бачанова Л. А., Колосницин В. С., Никитин Ю. Е., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1982, т. 18, с. 225.
28. Kovač F., Plesničar B. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2677.
29. Брудник Б. М., Спирюхин Л. В., Курамшин Э. М., Имашев У. Б., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1281.
30. Брудник Б. М., Курамшин Э. М. Химия и технология ацеталей. Уфа: УНИ, 1980, с. 60.
31. Брудник Б. М., Шерешовец В. В., Курамшин Э. М., Имашев У. Б., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 2359.
32. Брудник Б. М., Курамшин Э. М., Имашев У. Б., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 700.

33. Брудник Б. М., Имашев У. Б., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, с. 2125.
34. Brudnik B. M., Komissarova I. N., Kuramshin E. M., Imashev U. B., Zlotsky S. S., Rakhamkulov D. L. React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 13, p. 97.
35. Brudnik B. M., Shereshvets V. V., Kuramshin E. M., Imashev U. B., Zlotsky S. S., Rakhamkulov D. L. Ibid., 1979, v. 11, p. 179.
36. Taillefer R. J., Thomas S. E., Nadeau Y., Fliszar S., Henry H. Canad. J. Chem., 1980, v. 58, p. 1138.
37. Taillefer R. J., Thomas S. E., Nadeau Y., Beierbeck H. Ibid., 1979, v. 57, p. 3041.
38. Hinz I., Ruchardt C. Lieb. Ann. Chem., 1972, v. 765, p. 94.
39. Зорин В. В., Злотский С. С., Шувалов В. Ф., Моравский А. П., Рахманкулов Д. Л., Паушкин Я. М. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 106.
40. Брудник Б. М., Курамшин Э. М., Наймушин А. И., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1982, т. 18, с. 1807.
41. Bowden K. Canad. J. Chem., 1963, v. 41, p. 2781.
42. Pasto D. I., Kent R. I. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 2684.
43. Rocek J. Boll. Chech. Chem. Commun., 1960, v. 25, p. 1052.
44. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н. Успехи химии, 1961, т. 30, с. 1381.
45. Жданов Ю. А., Минкин В. Н. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во Ростовск. гос. ун-та, 1966, с. 312—341.
46. Eleil E. L. Angew Chem., 1972, v. 84, p. 779.
47. Willy W. E., Binch G., Eleil E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1970, с. 92, p. 5394.
48. Altona C., Buys H. R., Havinga E. Rec. trav. chim., 1966, v. 85, p. 973.
49. Nagia P. S., Benson S. W. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 3105.
50. Денисов Е. Т. Кинетика и катализ. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе (итоги науки и техники), т. 9, М.: ВИНИТИ 1981, с. 95.
51. Benson S. W. J. Chem. Phys., 1961, v. 31, p. 521.
52. Хоффман Р. В. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979, с. 54, 74.
53. Курамшин Э. М., Садаева Р. Х., Гумерова В. К., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1983, т. 19, с. 149.
54. White H. M., Bailey P. S. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 3037.
55. Erichson R. E., Hanseeu R. T., Harkins J. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 6777.
56. Benson S. Adv., 1968, v. 75, p. 288.
57. Shubert C. C., Pease R. N. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2044.
58. Dillemuth F. J., Shidmore D. R., Shubert C. C. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1496.
59. Денисов Е. Т., Харитонов В. В. Докл. АН СССР, 1960, с. 132.
60. Денисов Е. Т., Харитонов В. В. Там же, 1960, с. 595.

Уфимский нефтяной институт