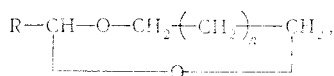


Д. Л. РАХМАНКУЛОВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ, А. И. НАЙМУШИН,
Э. Х. КРАВЕЦ, Р. А. КАРАХАНОВ, академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ РАДИКАЛОВ
1,3-ДИОКСАЦИКЛАНОВ *

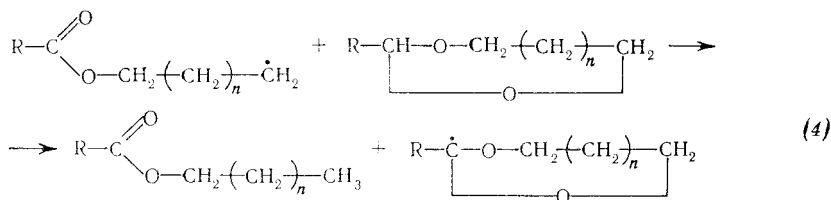
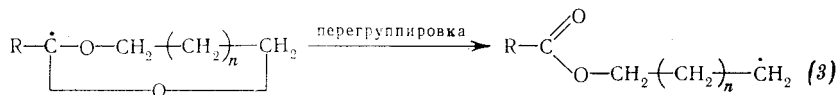
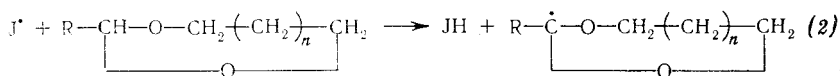
Свободнорадикальные реакции 1,3-диоксацикланов



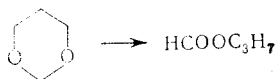
где R=H, CH₃, C₆H₅; n=0, 1, в жидкой фазе в одних случаях идут с сохранением ацетальной функции (^{1, 2}), в других — с образованием сложноэфирных продуктов (^{3, 4}), сообщалось также об одновременном образовании как линейных, так и циклических соединений (⁵).

Сложноэфирные продукты образуются в результате изомеризации промежуточного циклического ацетального радикала (стадия 3).

Инициатор → 2J

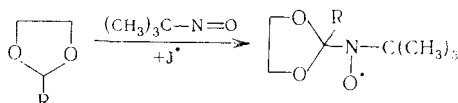


Так, к пропилформиату приводит термический распад ди-трет.-бутил-перекиси в 1,3-диоксане (⁶)

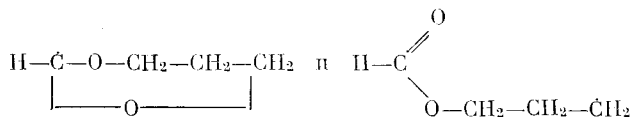


* $\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$.

В индуцированных ди-трет.-бутилпероксидом реакциях 1,3-диоксолана обнаружены только производные циклических ацеталей (7)



В недавно опубликованной работе предложена качественная оценка возможности перегруппировки на основании расчета полной энергии изолированного радикала (8). Последняя рассчитывалась нами для радикалов



по методу Гоффмана (9), в расчетную схему которого включаются все валентные орбитали. Несмотря на грубо приближенный характер метода, не учитывающего возмущающего влияния неспаренного электрона на гео-

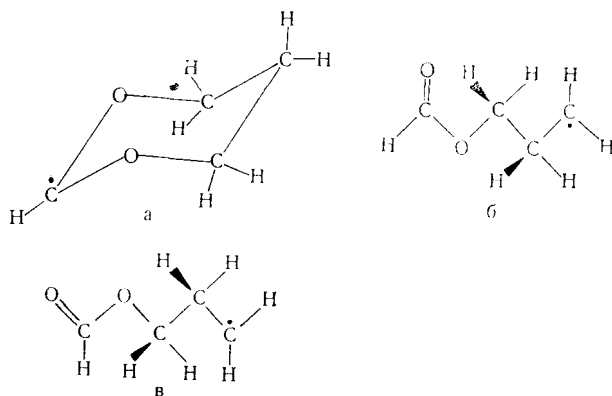


Рис.1. Геометрическая модель радикалов для $\text{H}\dot{\text{C}}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (а), $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ и для (б и в)

метрические параметры радикалов, эффекты сольватации, участие растворителя в образовании переходных состояний и некоторые другие факторы, результаты вычислений позволяют предложить вероятные пути превращения радикалов.

В качестве базисных функций использовались Слейтеровские орбитали: $1s$ для атома водорода, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ для атомов углерода и кислорода. Диагональные элементы H_{ii} эффективного гамильтониана приравнены к потенциалам ионизации в соответствующем валентном состоянии, взятым с обратным знаком. Последние были заимствованы из работы (10) и приведены в табл. 1. Недиагональные элементы вычислялись по формуле

Таблица 1

Валентные состояния, потенциалы ионизации атомов Н, С и О

Атом	Орбиталь	Экспонента	Потенциал ионизации	Атом	Орбиталь	Экспонента	Потенциал ионизации
Н	$1s$	1,000	13,60	О	$2s$	2,275	35,30
С	$2s$	1,625	21,43	О	$2p$	2,275	17,76
С	$2p$	1,625	11,42				

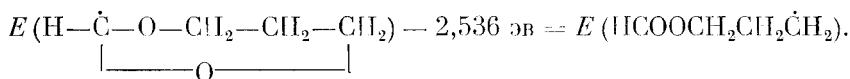
Вольфсберга — Гельмгольца (¹¹):

$$H_{ii}=0,5K(H_{ii}+H_{jj})S_{ij},$$

где S_{ij} — интегралы перекрывания между i -й и j -й атомными орбиталями, $K=1,75$.

Длины связей были приняты равными: $r_{C-O}=1,36$ Å, $r_{C-O}=1,23$ Å, $r_{C-C}=1,54$ Å и $r_{C-H}=1,09$ Å. В зависимости от гибридизации атомов валентные углы приравнивались 120° или $109^\circ 28'$. Гибридизация атома углерода, имеющего свободную валентность, принята тригональной.

В рамках использованного подхода сравнивались энергии наиболее стабильных конформаций. Полные электронные энергии форм (а), (б) и (в) рис. 1 составляют —685, 227; —687, 702 и —687, 763 эв соответственно. Эти величины показывают, что переход циклического радикала в линейный должен сопровождаться выигрышем в энергии



Отсюда следует, что линейный радикал устойчивее циклического на 58,6 ккал/моль.

Расчет теплового эффекта перехода 1,3-диоксана в пропилформиат, выполненный по аддитивному термодинамическому методу Бенсона, показал, что процесс в жидкой фазе реализуется с выделением энергии 9,43 ккал/моль, что также указывает на возможность радикально-цепного механизма изомеризации.

Уфимский нефтяной
институт

Поступило
16 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Rosenthal, D. Elad, J. Org. Chem., v. 33, 805 (1968).
- ² Д. Л. Рахманкулов, Э. П. Серебряков и др., Журн. орг. хим., т. 10, 3, 55 (1974).
- ³ Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский, В. И. Исагулянц, ДАН, т. 203, № 3, 585 (1972).
- ⁴ Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский и др., Журн. орг. хим., т. 9, 6, 1309 (1973).
- ⁵ B. Maillard, M. Cazaux, R. Lalonde, Bull. Soc. chim. France, 1971, 467.
- ⁶ Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский, Нефтехимия, т. 13, № 2, 254 (1973).
- ⁷ G. W. Hartgerink, Tetrahedron, v. 27, 18, 4323 (1971).
- ⁸ Д. П. Бочвар, Р. Г. Гасанов и др., ДАН, т. 211, № 6, 1337 (1973).
- ⁹ R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
- ¹⁰ A. C. Hopkinson, K. Lates, G. Csizmadia, Tetrahedron, v. 26, 1845 (1970).
- ¹¹ M. Wolfsberg, L. Helmholtz, J. Chem Phys., v. 20, 837 (1952).