

На правах рукописи

АБДРАХМАНОВА АЛЬБИНА РИФОВНА

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ  
1,3-ДИОКСАЦИКЛОАЛКАНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОД  
ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА**

02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

**УФА – 2001**

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Научные руководители: доктор химических наук, с.н.с.  
Рольник Л.З.  
доктор технических наук, профессор  
Ягафарова Г.Г.

Научный консультант: кандидат химических наук, с.н.с.  
Кабальнова Н.Н.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Курамшин Э.М.  
кандидат химических наук, с.н.с.  
Сираева И.Н.

Ведущее предприятие: Башкирский государственный медицинский университет.

Защита состоится « 21 » декабря 2001г. в 12<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при Уфимском Государственном Нефтяном Техническом Университете по адресу: 450062, г.Уфа, ул. Космонавтов 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГНТУ.

Автореферат разослан « 19 » ноября 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
Профессор

А.М. Сыркин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одним из распространенных способов превращения органических соединений самых различных классов является их окислительная трансформация под действием неорганических и органических окислителей. Поиск новых высокоэффективных окислителей является важной и актуальной задачей современной химии.

Несомненный интерес в качестве окислительных реагентов представляют кислородные соединения хлора – диоксид хлора и гипохлорит натрия – доступные продукты, часто используемые в качестве отбеливающих агентов и в водочистке. Широкое применение данных окислителей в промышленности делает необходимым понимание механизмов процессов, протекающих с их участием. Между тем, органическая химия диоксида хлора слабо изучена, сведения о реакциях диоксида хлора в неводной среде практически отсутствуют, что ограничивает его применение в органическом синтезе.

Большой интерес также представляет изучение окислительной трансформации 1,3-диоксациклоалканов и их производных, поскольку продукты этих химических реакций находят широкое практическое применение (ингибиторы коррозии металлов, компоненты смазочных масел и топлив, растворители, пластификаторы).

Диссертационная работа выполнена в соответствии с межвузовской научно-технической программой «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники». Подпрограмма (203) «Химия и химические продукты». Раздел (203.01) «Теоретические основы химической технологии и новые принципы управления химическими процессами». Приказ Министерства образования России № 6539 от 12.02.2001.

**Цель работы** заключается в изучении продуктов и кинетических закономерностей окисления 1,3-диоксациклоалканов различного строения диоксидом хлора и гипохлоритом натрия, в подборе оптимальных условий ведения реакции; окислительной трансформации функционально замещенных циклических ацеталей под действием различных окислителей.

---

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., профессору Шершовцу В.В. за неоценимую помощь в работе.

**Научная новизна работы** заключается в том, что впервые изучены продукты, кинетика и механизм взаимодействия ряда циклических ацеталей с гипохлоритом натрия и диоксидом хлора, определены активационные параметры процессов. Оценена относительная активность исследованных 1,3-диоксациклоалканов по отношению к гипохлориту натрия и диоксиду хлора. Показано, что процесс окисления можно интенсифицировать путем добавления в систему силикагеля или стабильных нитроксильных радикалов. Изучены продукты окисления амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфида рядом окислителей. Установлено, что амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфид проявляет бактерицидные свойства и подавляет рост сульфатовосстанавливающих бактерий.

**Практическая ценность.** Предложен удобный метод синтеза сложных моноэфиров гликолей, основанный на окислении 1,3-диоксациклоалканов гипохлоритом натрия или диоксидом хлора. Показана эффективность применения силикагеля или стабильного нитроксильного радикала (2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксила) в качестве катализаторов реакции циклических ацеталей с данными окислителями. На примере амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфида показано, что селективное окисление серусодержащих циклических ацеталей различными окислителями (диметилдиоксираном, оксоном, пероксидом водорода, озоном, диоксидом хлора и гипохлоритом натрия) приводит к образованию соответствующих сульфоксидов и сульфонов. Амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфид является эффективным бактерицидом и подавляет рост сульфатовосстанавливающих бактерий.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на Тринадцатой конференции по химическим реактивам «Реактив - 2000»; на Первой Всероссийской Конференции по Химии Гетероциклов (Суздаль, 2000), на Всероссийской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2001).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 3 статьи и 6 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 125 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, спи-

ска литературы и приложения, содержит 17 таблиц и 22 рисунка. Список литературы включает 162 ссылки на публикации отечественных и зарубежных авторов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, а также ее новизна и практическая ценность.

**В первой главе** (обзор литературы) рассмотрены окислительные превращения 1,3-диоксациклоалканов под действием различных окислителей, представлены характеристики кислородсодержащих соединений хлора – диоксида хлора и гипохлорита натрия, а также особенности окисления данными реагентами органических соединений различных классов.

**Во второй главе** обсуждены продукты, кинетические закономерности окисления циклических ацеталей гипохлоритом натрия и диоксидом хлора. Предложены и обоснованы возможные механизмы окисления. Представлены результаты окислительной трансформации амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфида в реакции с диметилдиоксираном, оксоном, пероксидом водорода, озоном, диоксидом хлора и гипохлоритом натрия. Показана эффективность амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфида для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий – основных источников биогенной коррозии нефтепромыслового оборудования в нефтедобывающей промышленности.

**В третьей главе** описаны методы синтеза, очистки и анализа исходных 1,3-диоксациклоалканов, окислителей, методы выделения и идентификации продуктов реакции, представлены методики проведения экспериментов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

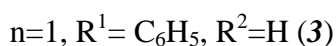
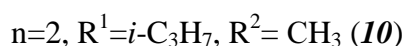
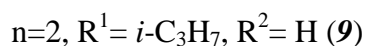
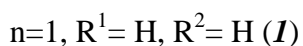
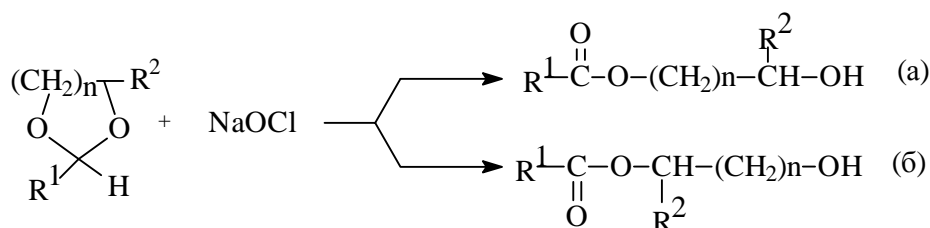
### **1. Окисление 1,3-диоксациклоалканов кислородсодержащими соединениями хлора.**

Исследованы продукты и кинетические закономерности реакции 1,3-диоксолана (**1**), 2-изопропил-1,3-диоксолана (**2**), 2-фенил-1,3-диоксолана (**3**), 2,2-пентаметилен-1,3-диоксолана (**4**), 4-хлорметил-1,3-диоксолана (**5**), 2-фенил-4-хлорметил-1,3-диоксолана (**6**), 2,2-пентаметилен-4-гидрокси-1,3-диоксолана

(7), 4-метил-1,3-диоксана (8), 2-изопропил-1,3-диоксана (9), 2-изопропил-4-метил-1,3-диоксана (10), 2-фенил-4-метил-1,3-диоксана (11), 2-фенил-5,5-диметил-1,3-диоксана (12) (DH) с гипохлоритом натрия и диоксидом хлора.

### 1.1 Окисление 1,3-диоксациклоалканов гипохлоритом натрия.

На примере соединений (1), (2), (3), (7), (9), (10), (11) исследованы продукты реакции 1,3-диоксациклоалканов с гипохлоритом натрия. Показано, что основными продуктами окисления циклических ацеталей гипохлоритом натрия являются соответствующие моноэфиры гликолей. Выход моноэфиров достигает 94% (табл. 1). Установлено, что добавление в систему силикагеля позволяет интенсифицировать процесс окисления (1), (2), (3), при этом состав продуктов реакции остается неизменным. Взаимодействие кетала (7), а также 1,3-диоксанов (9), (10), (11) с гипохлоритом натрия в отсутствие силикагеля не происходит, либо протекает медленно. По-видимому, силикагель способствует активации молекул одного из реагентов.



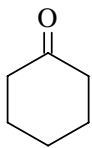
Окисление (3) гипохлоритом натрия проходит неселективно и наряду с моноэфиром образуется бензальдегид (соотношение моноэфир:бензальдегид=2:1). 2,2-Пентаметилен-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан (7) разрушается гипохлоритом натрия до исходного кетона – циклогексанона.

При окислении несимметричного 2-изопропил-4-метил-1,3-диоксана (10) образуется смесь двух изомерных эфиров (а) и (б) в соотношении 2:1.

2-Фенил-4-метил-1,3-диоксан (11), взаимодействуя с гипохлоритом натрия разрушается до бензальдегида.

Таблица 1.

Продукты окисления 1,3-диоксациклоалканов (DH) гипохлоритом натрия  
(25 °С, 1000 об/мин., растворитель - CH<sub>3</sub>CN).

DH	NaOCl/ DH, моль/моль	Время,ч.	Продукты	Выход, %
<b>I</b>	1:1	3	$\text{HC}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	90
	1:1(SiO <sub>2</sub> *)	0.5		90
<b>2</b>	1:1	3	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{H}_3\text{C})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	94
	1:1 (SiO <sub>2</sub> *)	0.5		94
<b>3</b>	1:1	2	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	60
			$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	30
<b>7</b>	5:1 (SiO <sub>2</sub> *)	5		23
<b>9</b>	1:1 (SiO <sub>2</sub> *)	2.5	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{H}_3\text{C})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	40
<b>10</b>	1:1 (SiO <sub>2</sub> *)	2	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{H}_3\text{C})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	28
			$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{H}_3\text{C})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	56
<b>11</b>	1:1 (SiO <sub>2</sub> *)	1.5	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	31

\* - окисление в присутствии силикагеля (1 г.)

С целью подбора оптимальных условий ведения реакции нами были учтены различные факторы, влияющие на скорость окисления циклических ацеталей гипохлоритом натрия. Взаимодействие гипохлорита натрия с 1,3-диоксациклоалканами – гетерофазный процесс. Следовательно, для успешного осуществления реакции необходимо интенсивное перемешивание. Показано, что с увеличением числа оборотов магнитной мешалки скорость реакции возрастает, но начиная с 800 об/мин и выше интенсивность перемешивания практически не влияет на ско-

рость реакции, что свидетельствует о проведении реакции в кинетической области.

Кинетические закономерности реакции 1,3-диоксациклоалканов с гипохлоритом натрия исследовали на примере (I) при условии  $[DH]_0 \gg [NaClO]_0$ , где  $[DH]_0$ ,  $[NaClO]_0$  – начальные концентрации 1,3-диоксолана и гипохлорита натрия соответственно. Показано, что в указанных условиях кинетические кривые распада гипохлорита натрия с высоким коэффициентом корреляции  $r \approx 0.99$  описываются уравнением первого порядка.

Из анаморфоз кинетических кривых рассчитаны эффективные константы скорости первого порядка  $k_{эф} = k \cdot [DH]^n$ , где  $k$  – константа скорости второго порядка;  $n$  – порядок реакции по ДН.

Наблюдаемая линейная зависимость эффективной константы скорости реакции  $k_{эф}$  от концентрации 1,3-диоксолана ( $r \approx 0.99$ ) свидетельствует о первом порядке по субстрату (рис. 1). Следовательно, скорость окисления 1,3-диоксолана гипохлоритом натрия описывается кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[NaOCl]}{dt} = k \cdot [NaOCl] \cdot [DH]$$

Суммарный второй порядок (первый по гипохлориту натрия и первый по субстрату) указывает на то, что в лимитирующей стадии реакции участвуют оба реагента. Из температурной зависимости константы скорости второго порядка  $k$  (рис. 2) определены энергия активации и предэкспоненциальный множитель:  $E_a = 15 \pm 1$  ккал·моль<sup>-1</sup>;  $lgA = 12 \pm 1$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>).

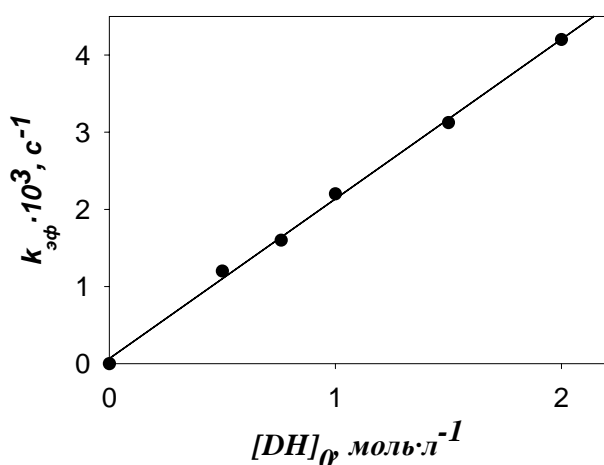


Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости окисления 1,3-диоксолана гипохлоритом натрия от концентрации 1,3-диоксолана ( $[NaClO]_0 = 0.1$  моль·л<sup>-1</sup>, 25°C, 1000 об/мин).

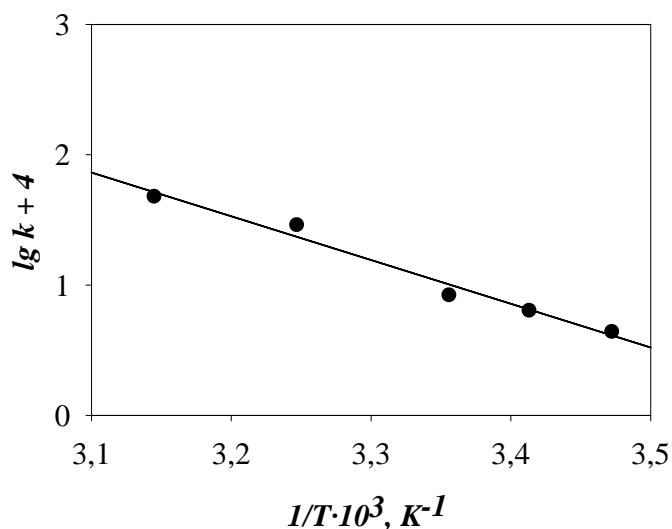
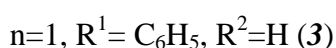
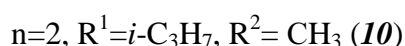
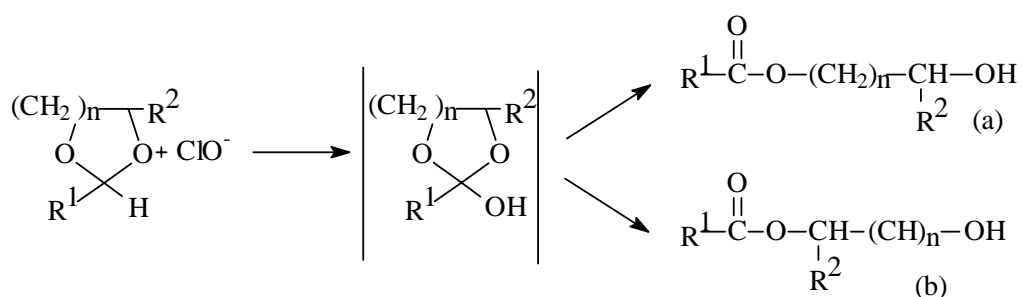


Рис. 2. Аррениусовская зависимость константы скорости второго порядка окисления 1,3-диоксолана гипохлоритом натрия ( $[\text{NaClO}]_0 = 0.1$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[\text{DH}]_0 = 0.5$  моль·л<sup>-1</sup>, 1000 об/мин).

Изучена зависимость скорости окисления 1,3-диоксолана водным раствором гипохлорита натрия от pH среды. Значения pH варьировали в интервале 7.5÷11.5 ( $[\text{DH}]_0 \gg [\text{NaOCl}]_0$ , 1000 об/мин., 25 °C). С ростом pH скорость реакции снижается. Наибольшая скорость наблюдается при pH=7.5.

Изучение кинетических закономерностей, а также сведения о составе продуктов реакции позволяют предположить, что окисление циклических ацеталей гипохлоритом натрия до моноэфиров происходит путем внедрения атома кислорода по углерод-водородной связи, смежной с двумя атомами кислорода, через стадию образования неустойчивого промежуточного соединения с последующим его разрушением.

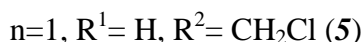
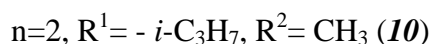
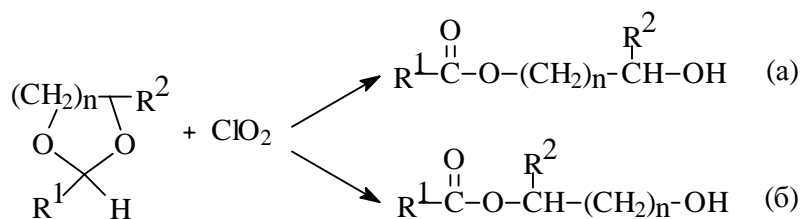


Накопление бензальдегида при взаимодействии (3) и (II) с гипохлоритом натрия обусловлено атакой  $\text{ClO}^-$  по  $\text{C}^4$ -углеродному атому. Аналогично происходит разрушение (7), приводящее к регенерации циклогексанона.

Образование эфиров (а) и (б) при окислении несимметричного (10) объясняется параллельным разрывом связей  $C^2-O^3$  и  $C^2-O^1$  в интермедиате.

## 1.2 Окисление 1,3-диоксациклоалканов диоксидом хлора.

Изучены продукты реакции диоксида хлора с соединениями (2), (3), (4), (5), (6), (8), (10), (11) (12). Установлено, что окисление (2), (3), (5), (6), (8), (10), (11) (12) диоксидом хлора приводит к соответствующим моноэфиром гликолей (табл. 2, 3).



При окислении несимметричных 1,3-диоксациклоалканов (5), (6), (10), (11) образуется смесь двух изомерных эфиров (а) и (б) в соотношении 2:1. Взаимодействие (4) с диоксидом хлора приводит к регенерации исходного циклогексанона и продукту хлорирования кетона – хлорциклогексанону. В реакции диоксида хлора с циклическими ацетальми, содержащими во втором положении фенильный заместитель наряду с моноэфиром, образуются бензальдегид и бензойная кислота.

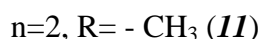
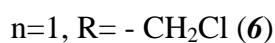
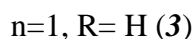
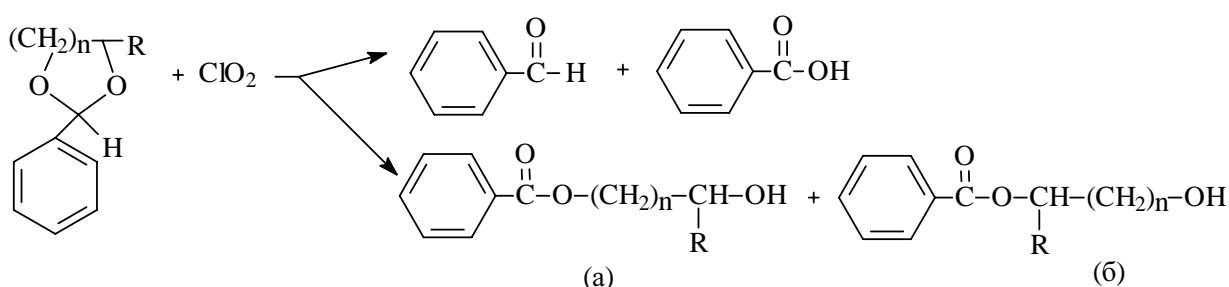
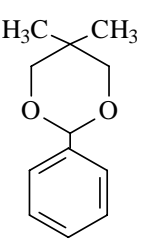
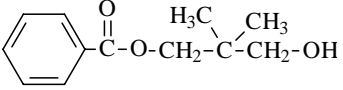
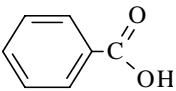
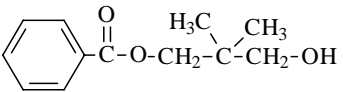
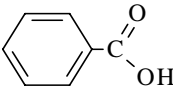
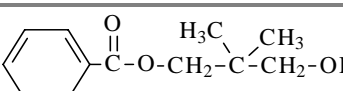
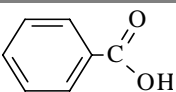
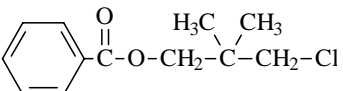
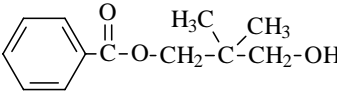
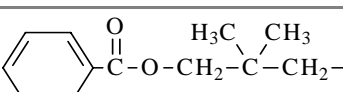
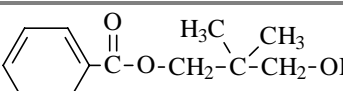
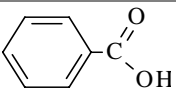
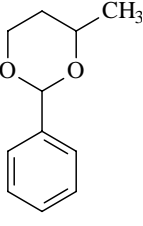
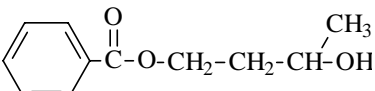
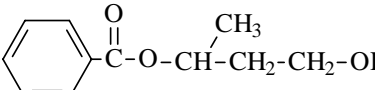
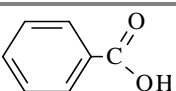
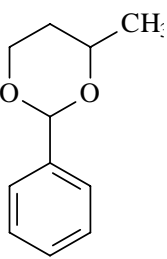
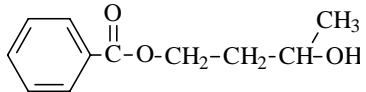
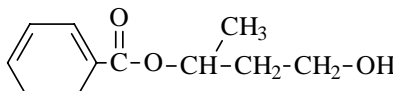
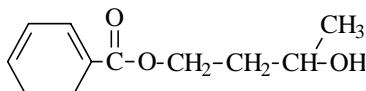
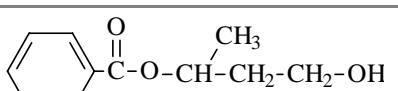
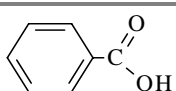
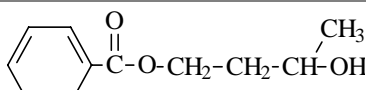
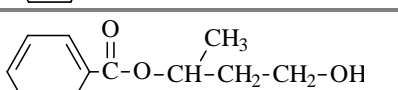
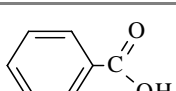
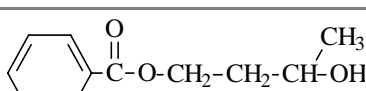
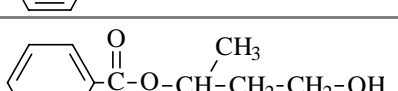
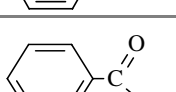
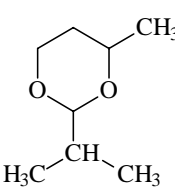
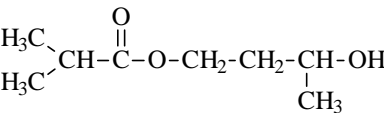
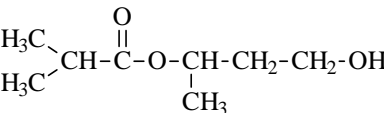
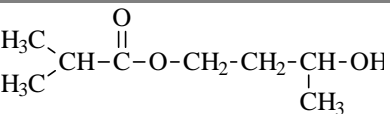
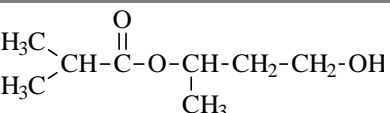


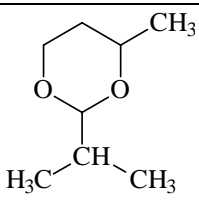
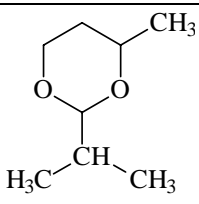
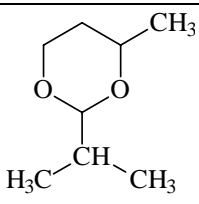
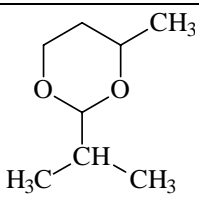
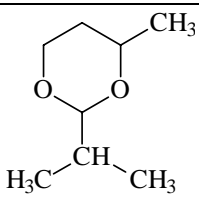
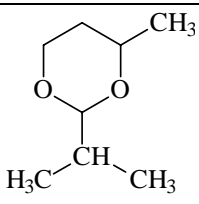
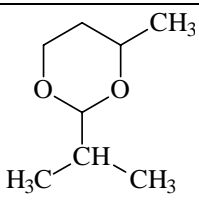
Таблица 2.

Продукты окисления 2-замещенных-1,3-диоксанов диоксидом хлора  
(35 °С, растворитель -CH<sub>3</sub>CN).

ДН	ДН/ClO <sub>2</sub> , Моль/моль	Время, ч.	Продукты	Выход, %
1	2	3	4	5
	1:1	4		16
				6
	1:3	4		24
				4
	1:3 (>N-O <sup>•</sup> )*	4		60
				4
				1.5
	1:2 SiO <sub>2</sub> **	4		92
				4
	SiO <sub>2</sub> ***	4		15
				30
		1:1	4	
				14
				1

1	2	3	4	5
	1:3	4		46
				23
	1:3 (>N-O*)*	4		53
				27
				1
	1:2 SiO <sub>2</sub> **	4		7
				4
				43
	SiO <sub>2</sub> ***	4		27
				13
				12
		1:1	6	
				12
1:3		6		60
				30

Продолжение табл. 2.

1	2	3	4	5
	1:3 (>N-O <sup>•</sup> )*	6		75
				25
	1:2 SiO <sub>2</sub> **	6		30
				15
	SiO <sub>2</sub> ***	6		5
				3

\* - окисление в присутствии нитроксильного радикала - 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид-оксила (ДН: (>N-O<sup>•</sup>)\* = 1:0.01 моль/моль);

\*\* - окисление в присутствии силикагеля (1 г.);

\*\*\* - окисление на поверхности силикагеля.

Показано, что процесс окисления можно интенсифицировать путем добавления в систему силикагеля или стабильного нитроксильного радикала (2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксил).

Таблица 3.

Продукты окисления 2-замещенных-1,3-диоксоланов диоксидом хлора (35 °С, растворитель - CH<sub>3</sub>CN).

ДН	ДН/ClO <sub>2</sub> , моль/моль	Время, ч.	Продукты	Выход, %
1	2	3	4	5
	1:1	4		35
				23



ные концентрации диоксида хлора и субстрата, соответственно. Типичные кинетические кривые расходования диоксида хлора с высоким коэффициентом корреляции ( $r \approx 0.98 \div 0.999$ ) описываются уравнением первого порядка.

Из анаморфоз кинетических кривых рассчитаны эффективные константы скорости первого порядка  $k_{эф} = k \cdot [DH]^n$ , ( $k$  – константа скорости второго порядка;  $n$  – порядок реакции по DH). Линейная зависимость эффективной константы скорости  $k_{эф}$  от концентрации 1,3-диоксациклоалкана ( $r > 0.99$ ) свидетельствует о первом порядке по субстрату (рис. 3, 4). Кинетическое уравнение реакции имеет следующий вид:

$$-\frac{d[ClO_2]}{dt} = k \cdot [ClO_2] \cdot [DH]$$

Суммарный второй порядок (первый по диоксиду хлора и первый по 1,3-диоксациклоалкану) указывает на то, что в лимитирующей стадии реакции участвуют оба реагента.

Для всех исследованных 1,3-диоксациклоалканов изучена температурная зависимость константы скорости второго порядка и определены активационные параметры процесса (табл. 4).

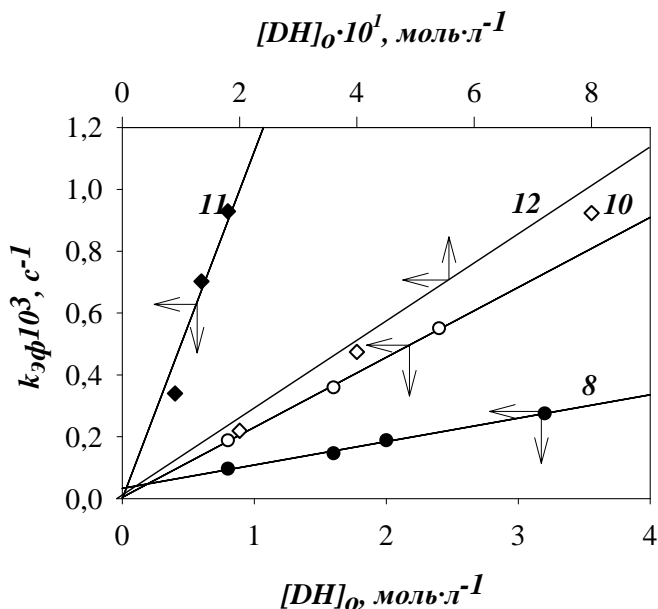


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости окисления 1,3-диоксанов (8), (10), (11), (12) диоксидом хлора от концентрации субстрата ( $61^\circ C$ ,  $CH_3CN$ ,  $[ClO_2]_0 = 4 \cdot 10^3 \div 8 \cdot 10^3$  моль·л $^{-1}$ ,  $[DH]_0 = 0.2 \div 3.2$  моль·л $^{-1}$ )

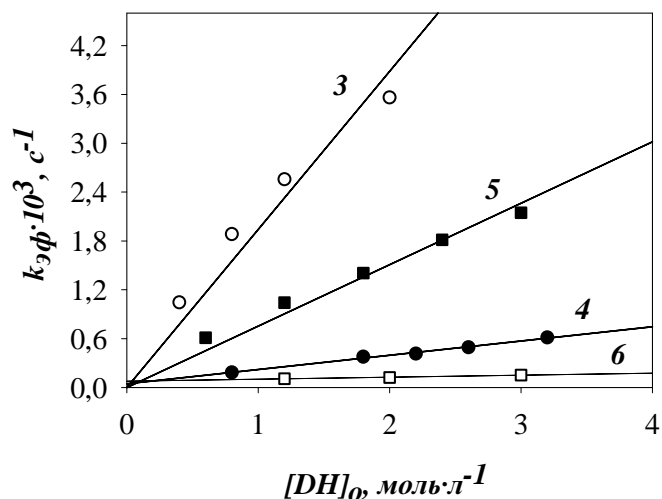


Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости окисления 1,3-диоксоланов (3) – (6) диоксидом хлора от концентрации субстрата (40°C, CCl<sub>4</sub>, [ClO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 4·10<sup>-3</sup> ÷ 5·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>, [DH]<sub>0</sub> = 0.4 ÷ 3.6 моль·л<sup>-1</sup>).

Таблица 4.

Активационные параметры реакции диоксида хлора с 1,3-диоксациклоалканами (25 °C).

DH	E <sub>a</sub> , Ккал·моль <sup>-1</sup>	lg A	ΔH <sup>‡</sup> <sub>298</sub> , ккал·моль <sup>-1</sup>	ΔS <sup>‡</sup> <sub>298</sub> , ккал·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	ΔG <sup>‡</sup> <sub>298</sub> , ккал·моль <sup>-1</sup>
2 <sup>a)</sup>	17.3±2.6	9.0±1.9	16.7	-19.2	22.4
3 <sup>a)</sup>	10.2±0.2	4.4±0.6	9.6	-40.5	21.7
4 <sup>a)</sup>	15.5±0.2	7.0±0.4	14.9	-28.3	23.3
5 <sup>a)</sup>	13.8±0.7	5.2±2.2	13.2	-36.8	24.2
6 <sup>a)</sup>	10.9±0.1	4.4±0.4	10.3	-40.45	22.3
8 <sup>b)</sup>	24.3±0.6	11.79±2	23.7	-6.65	25.65
10 <sup>b)</sup>	21.1±0.12	10.2±0.4	20.5	-14.0	24.7
11 <sup>b)</sup>	17.6±0.4	8.6±1.2	17.0	-21.2	23.3
12 <sup>b)</sup>	18.5±0.5	9.1±1.6	17.9	-18.7	23.5

<sup>a)</sup> - растворитель - CCl<sub>4</sub>; <sup>b)</sup> – растворитель CH<sub>3</sub>CN.

По данным табл. 4 рост энтропии активации сопровождается увеличением энтальпии активации (компенсационный эффект) (рис. 5).

$$\Delta H^{\ddagger}_{298} = (25.26 \pm 0.7) + (0.37 \pm 0.03) \cdot \Delta S^{\ddagger}_{298} \quad (r=0.99)$$

Наличие компенсационного эффекта, по-видимому, указывает на единый механизм реакции для всех исследованных 1,3-диоксациклоалканов.

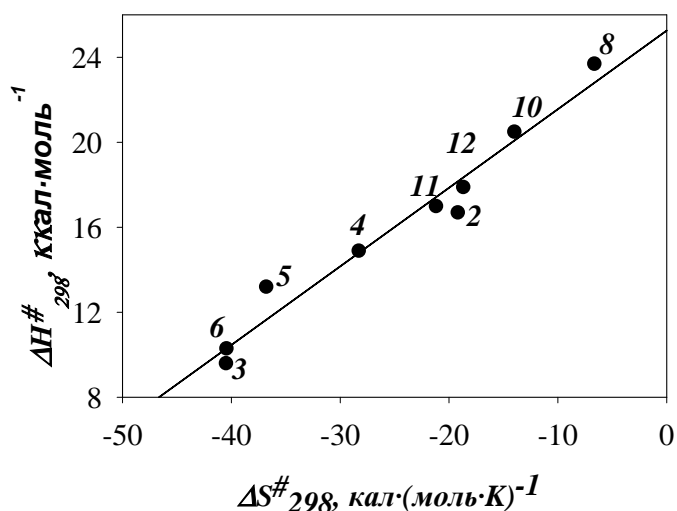


Рис. 5. Зависимость  $\Delta H^\ddagger$  от  $\Delta S^\ddagger$  для 1,3-диокса-циклоалканов (2)–(6), (8), (10), (11), (12).

Исследовано влияние природы растворителя на эффективную константу скорости расщепления диоксида хлора в реакции с 2-изопропил-1,3-диоксоланом. Установлено, что замена неполярного растворителя  $\text{CCl}_4$  ( $\epsilon=2.2$ ) на полярный  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\epsilon=32.7$ ) незначительно изменяет эффективные константы скорости, что свидетельствует о малой полярности переходного состояния ( $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость среды).

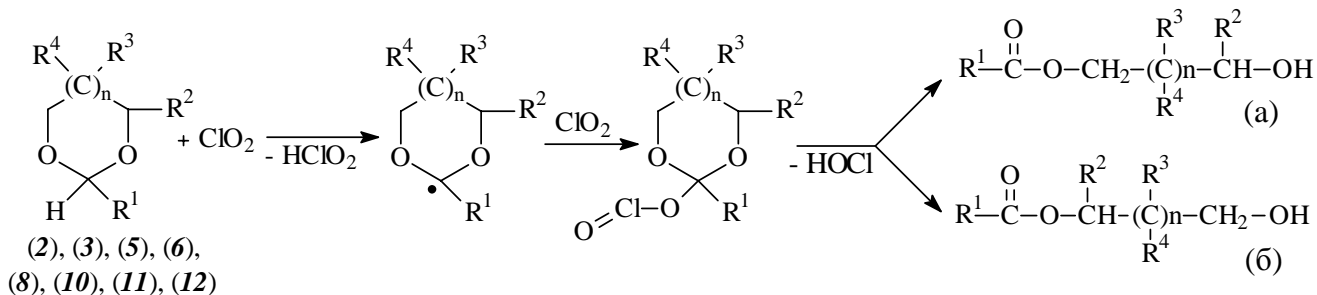
Реакционная способность исследованных соединений изменяется в ряду  
**4-метил-1,3-диоксан < 2-изопропил-4-метил-1,3-диоксан < 2-фенил-5,5-диметил-1,3-диоксан < 2-фенил-4-метил-1,3-диоксан**

**4-хлорметил-1,3-диоксолан < 2,2-пентаметилен-1,3-диоксолан < 2-фенил-4-хлорметил-1,3-диоксолан < 2-изопропил-1,3-диоксолан < 2-фенил-1,3-диоксолан**

Учитывая, что полярность растворителя незначительно влияет на скорость окисления 1,3-диоксациклоалканов диоксидом хлора и сравнивая константы скорости второго порядка реакции 1,3-диоксанов и 1,3-диоксоланов при одной температуре можно сделать вывод, что 1,3-диоксаны более устойчивы к действию диоксида хлора, чем 1,3-диоксоланы.

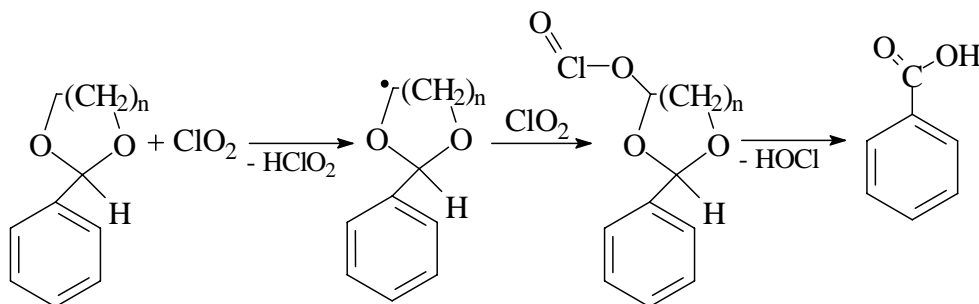
Изучение продуктов, стехиометрии, кинетических закономерностей реакции диоксида хлора с 1,3-диоксациклоалканами, позволили предположить механизм реакции, согласно которому диоксид хлора атакует соседнюю с атомом кислорода С-Н связь с образованием алкильного радикала. Дальнейшее окисление

полученного радикала диоксидом хлора приводит к образованию продуктов реакции:



Накопление смеси изомерных эфиров (а) и (б) при окислении несимметричных циклических ацеталей (5), (6), (10), (11) происходит за счет параллельного разрыва связей  $\text{C}^2-\text{O}^3$  и  $\text{C}^2-\text{O}^1$  в цикле алкилхлорита.

Образование бензальдегида и бензойной кислоты при окислении циклических ацеталей (3), (6), (11), (12) содержащих во втором положении фенильный заместитель, обусловлено атакой  $\text{ClO}_2$  по  $\text{C}^4$ -углеродному атому.



Аналогично происходит разрушение (4) до исходного кетона - циклогексанонона. Накопление продуктов хлорирования можно объяснить действием хлорноватистой кислоты, образующейся в процессе окисления.

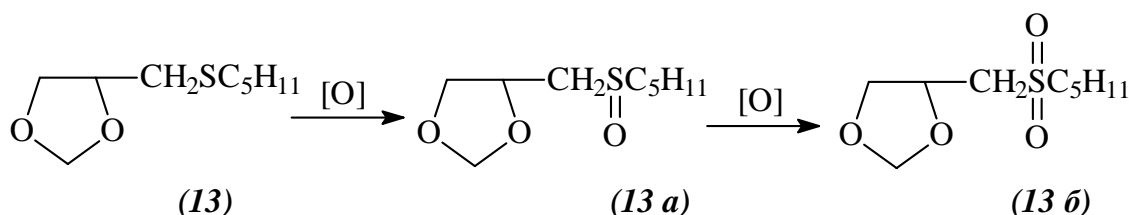
## 2. Окислительная трансформация и биологическая активность амил(4-метилден-1,3-диоксоланил)сульфида и продуктов окисления.

Изучены продукты окисления амил(4-метилден-1,3-диоксоланил)сульфида (13) различными окислителями. Подобраны оптимальные условия проведения реакции. Исследована биологическая активность амил(4-метилден-1,3-диоксоланил)сульфида и амил(4-метилден-1,3-диоксоланил)сульфона для подавления сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ).

## 2.1 Окислительная трансформация амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)-сульфида.

Нами изучены продукты окисления (**13**) различными соединениями, содержащими активный кислород – пероксидом водорода, озоном, диметилдиоксираном, оксоном, диоксидом хлора, гипохлоритом натрия (табл. 5).

Установлено, что при окислении амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфида диметилдиоксираном (ДМДО) в зависимости от условий продуктами реакции являются соответствующие сульфоксид и сульфон. Так, в растворе ацетона ДМДО в мягких условиях (0 °С) быстро окисляет циклический ацеталь (**13**) до амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфоксида (**13 а**). При мольном соотношении реагентов (ДМДО):(b>13) равном 1:1 выход сульфоксида составил 94%. Увеличение мольного соотношения (ДМДО):(b>13) от 1:1 до 2.2:1 приводит к практически единственному продукту реакции – амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфону (**13 б**). Выход (**13 б**) на израсходованный диметилдиоксиран приближается к количественному.

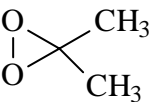


Окисление сульфида (**13**) оксоном ( $\text{KHSO}_4 \cdot 2\text{KHSO}_5 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) при температуре 50 °С, в хлороформе и мольном соотношении реагентов 1:1 протекает неселективно с образованием сульфоксида (**13 а**) и сульфона (**13 б**) в соотношении 2:1. При мольном соотношении ( $\text{KHSO}_4 \cdot 2\text{KHSO}_5 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ):(**13**) равном 6:1 единственный продукт реакции - амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфон.

Взаимодействие пероксида водорода с амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)-сульфидом (30 °С, ацетон, соотношение реагентов ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):(**13**) = 1:1 привело к неполной конверсии (**13**) и образованию смеси продуктов (**13 а**) и (**13 б**).

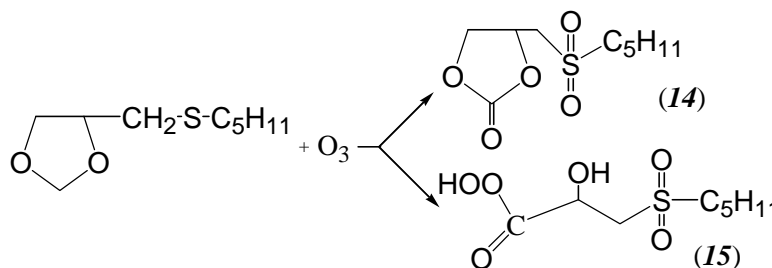
Использование окислителей, содержащих хлор (диоксида хлора и гипохлорита натрия), позволяет в мягких условиях получить (**13 б**) с количественным выходом.

Продукты окисления амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфида различными окислителями

Окислитель	Окислитель/ субстрат, моль/моль	Раствори- тель	Т, °С	Время, ч.	Продукты, (выход, %)*
	1:1	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0	0.2	(13 а) (94)
	2.2:1				(13 б) (97)
KHSO <sub>4</sub> ·2KHSO <sub>5</sub> · K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1	CHCl <sub>3</sub>	50	2	(13 а) (30), (13 б) (7)
	6:1			6	(13 б) (95)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:1	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	30	0.5	((13 а)+ (13 б)) (82)
ClO <sub>2</sub>	1:1	CCl <sub>4</sub>	25	6	(13 а) (30), (13 б) (40)
	3:1				(13 б) (100)
NaOCl	1:1	CH <sub>3</sub> CN	25	3	(13 а) (41), (13 б) (2)
	3:1				(13 б) (100)
O <sub>3</sub>	3:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-40	5	((14)+(15)) (100)

\* - выход на исходный амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфид.

Реакция с более сильным окислителем – озоном (- 40°С, 5 часов при полной конверсии исходного соединения) приводит к смеси продуктов. Отметим, что в условиях эксперимента окисление идет не только по атому серы, но также происходит разрушение циклоацетального фрагмента:



## 2.2 Исследование биологической активности амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфида и амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфона.

Амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфид и амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфон были испытаны на бактерицидную активность для подавления роста

сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ), основных источников биогенной коррозии нефтепромыслового оборудования в нефтедобывающей промышленности. В качестве СВБ использовали культуру, выделенную из пластовой воды НГДУ «Южарланнефть» – *Desulfovibrio desulfuricans* ВКМ-1388.

Результаты показали, что амил(4-метил-1,3-диоксоланил)сульфид при концентрации  $500 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  полностью подавляет рост СВБ. Использование амил(4-метил-1,3-диоксоланил)сульфида в концентрации менее  $500 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  нецелесообразно, так как бактерицидная активность реагента снижается. Амил(4-метил-1,3-диоксоланил)сульфон во всем диапазоне исследованных концентраций ( $300\text{--}500 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ) практически не влияет на рост СВБ.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование реакции ряда 1,3-диоксациклоалканов с кислородсодержащими соединениями хлора – гипохлоритом натрия и диоксидом хлора. Установлено, что окисление 1,3-диоксолана, 2-изопропил-, 2-фенил-, 4-хлорметил-, 2-фенил-4-хлорметил-1,3-диоксоланов, 4-метил-, 2-изопропил-4-метил-, 2-фенил-4-метил-, 2-фенил-5,5-диметил-1,3-диоксанов данными окислителями приводит к соответствующим моноэфирам гликолей. При окислении несимметричных 4-хлорметил-, 2-фенил-4-хлорметил-1,3-диоксоланов, 2-изопропил-4-метил- и 2-фенил-4-метил-1,3-диоксанов образуется смесь двух изомерных эфиров. В реакциях гипохлорита натрия и диоксида хлора с циклическими ацетальями, содержащими во втором положении фенильный заместитель наряду с моноэфирами, образуются бензальдегид и бензойная кислота. 2,2-пентаметил-, 2,2-пентаметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксоланы разрушаются до исходного карбонильного соединения - циклогексанона. Показано, что процесс окисления можно интенсифицировать путем добавления в реакционную массу силикагеля или стабильного нитроксильного радикала – 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксила.
2. Изучены формально-кинетические закономерности окисления 1,3-диоксолана гипохлоритом натрия. Реакция характеризуется первым порядком по обоим реагентам. Исследовано влияние pH среды на скорость реакции, определены активационные параметры окисления:  $E_a=15\pm 1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\lg A=$

$=12 \pm 1$  (л·моль<sup>1</sup>·с<sup>-1</sup>). Предложен механизм окисления 1,3-диоксациклоалканов гипохлоритом натрия, лимитирующей стадией которого является внедрение атома кислорода по углерод-водородной связи ацетала, смежной с двумя атомами кислорода.

3. Кинетические закономерности окисления 1,3-диоксациклоалканов различного строения диоксидом хлора характеризуются первым порядком по обоим реагентам. Исследовано влияние строения 1,3-диоксациклоалканов, полярности растворителя, температуры на скорость реакции. Определены термодинамические характеристики процесса. Предложен механизм реакции 1,3-диоксациклоалканов с диоксидом хлора, лимитирующей стадией которого является образование алкильного радикала.
4. Показано, что окисление амил(4-метилена-1,3-диоксоланил)сульфида различными окислителями (диметилдиоксираном, оксоном, пероксидом водорода, озоном, диоксидом хлора и гипохлоритом натрия) приводит к образованию соответствующего сульфоксида и сульфона. Эффективными окислителями в реакции с амил(4-метилена-1,3-диоксоланил)сульфидом являются диметилдиоксиран, оксон, гипохлорит натрия и диоксид хлора. Однако более предпочтительными в использовании являются диоксид хлора и гипохлорит натрия в связи с большей экономичностью и технологической доступностью.
5. Амил(4-метилена-1,3-диоксоланил)сульфид при концентрации 500 мг·л<sup>-1</sup> полностью подавляет рост сульфатвосстанавливающих бактерий.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Абдрахманова А.Р., Суворкина Е.С., Якупов М.З., Тимергазин К.К., Кабальнова Н.Н., Шишлов Н.М., Рольник Л.З., Ягафарова Г.Г., Шерешовец В.В., Имашев У.Б., Комиссаров В.Д. Окисление органических соединений кислородсодержащими соединениями хлора.//Баш.Хим.Жур. – 2000. – Т.7. - №3. – С.6-16.
2. Абдрахманова А.Р., Кабальнова Н.Н., Рольник Л.З., Ягафарова Г.Г., Шерешовец В.В. Окислительная трансформация амил(4-метилена-1,3-диоксоланил)сульфида в присутствии различных окислителей.//Баш.Хим.Жур. – 2000. – Т.7. - №3. – С.27-29.
3. Абдрахманова А.Р., Кабальнова Н.Н., Шерешовец В.В., Рольник Л.З., Ягафарова Г.Г. Кинетические закономерности окисления 1,3-диоксациклоалканов гипохлоритом натрия.

хлоритом натрия.// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2001. – Т.44. – Вып.1. – С.98-102.

4. Сафаров А.Х., Абдрахманова А.Р., Рольник Л.З., Ягафарова Г.Г., Шерешовец В.В., Рахманкулов Д.Л. Окисление алкил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфидов в присутствии различных окислителей.//Тринадцатая Междунар. науч.-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Тез. докл. Тула. – 2000. – С.7.

5. Абдрахманова А.Р., Рольник Л.З., Ягафарова Г.Г., Шерешовец В.В., Рахманкулов Д.Л. Синтез и биологическая активность амил(4-метилен-1,3-диоксоланил)сульфона.// Тринадцатая Междунар. науч.-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Тез. докл. Тула. – 2000. – С.8.

6. Абдрахманова А.Р., Кабальнова Н.Н., Рольник Л.З., Ягафарова Г.Г., Шерешовец В.В. Окисление 1,3-диоксацикланов гипохлоритом натрия.//Первая Всероссийская конференция по химии гетероциклов. Тез. докл. Суздаль. – 2000. – С.75.

7. Петрова С.М., Абдрахманова А.Р., Кабальнова Н.Н., Рольник Л.З., Ягафарова Г.Г. Окислительная трансформация циклических ацеталей в присутствии гипохлорита натрия.//Молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии». Тез. докл. Новосибирск. – 2001. – С.208.

8. Петрова С.М., Абдрахманова А.Р., Кабальнова Н.Н., Рольник Л.З., Ягафарова Г.Г. Закономерности окисления циклических ацеталей двуокисью хлора.// Всероссийская студ. научн. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Тез. докл. Екатеринбург. – 2001. – Ч. II. – С.52.

9. Петрова С.М., Абдрахманова А.Р., Кабальнова Н.Н., Рольник Л.З., Ягафарова Г.Г. Поиск оптимальных условий окисления 1,3-диоксациклоалканов гипохлоритом натрия.// Всероссийская студ. научн. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Тез. докл. Екатеринбург. – 2001. – Ч. II. – С.53.