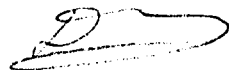


Б ОД  
- 8 ДЕК 1998

На правах рукописи

ВЛАСОВ ДМИТРИЙ ВИКТОРОВИЧ



ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ  
НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ  
АЛКАНОВ В РЕАКЦИЯХ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО  
ХЛОРИРОВАНИЯ

Специальность 02.00.03 - органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тула - 1998

Работа выполнена в Новомосковском институте Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

**Научный руководитель:** доктор химических наук,  
профессор  
**Аверьянов В.А.**

**Научный консультант:** доктор химических наук,  
профессор  
**Швец В.Ф.**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор **Каминский А.Я.**  
кандидат химических наук, доцент **Демкина И.И.**

**Ведущая организация:** Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится "29" декабря 1998 г. в 15<sup>00</sup> часов  
на заседании диссертационного совета К 113.48.01 при Тульском  
государственном педагогическом университете им. Л.Н. Толстого по  
адресу: 300026, г. Тула, пр. Ленина, 125

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТГПУ им. Л.Н.  
Толстого (300026, г. Тула, пр. Ленина, 125)

Автореферат разослан "27" ноября 1998 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



**Шахкельдян И.В.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение факторов реакционной способности органических соединений в реакциях свободно-радикального хлорирования представляет значительный интерес по двум причинам. Во-первых, выявление этих факторов имеет важное значение для решения практических задач управления производительностью и селективностью процессов хлорирования. Во-вторых, задача изучения количественных аспектов селективности должна рассматриваться в контексте важнейшей проблемы физической органической химии – взаимосвязи реакционной способности со структурой реагентов.

За последние годы накоплен значительный экспериментальный материал по селективному влиянию комплексообразующих (ароматических) растворителей на процессы хлорирования. Такое влияние обычно связывают с образованием  $\pi$  - комплексов хлор-радикалов с молекулами растворителя. В то же время, существующие представления о селективном действии ароматических растворителей на реакции хлорирования исходят из идеи об абсолютной сольватационной инертности алифатических субстратов к хлор-радикалам, играющим ключевую роль в образовании продуктов реакции. Обнаруженный факт влияния субстратов на селективность реакций хлорирования в среде ароматических растворителей показывает, что селективный эффект последних должен рассматриваться на фоне неспецифической сольватации субстратами. Поэтому систематическое изучение селективного действия некомплексообразующих растворителей на реакции свободнорадикального хлорирования может дать физически обоснованную трактовку совместного вклада в селективный эффект специфической и неспецифической сольватации, и, на основе этой трактовки, разработать обобщенные уравнения селективности для широкого круга растворителей и субстратов. Наконец, практическая организация процессов хлорирования в среде ароматических растворителей требует создания условий, обеспечивающих их практическую инертность. В этой связи возникает задача изучения конкурирующего хлорирования ароматических растворителей со стандартным алифатическим субстратом. Такое исследование открывает также возможность создания единой шкалы реакционной способности органических соединений в радикальном хлорировании, включающей алифатические и ароматические субстраты.

Работа выполнялась в рамках государственных научно-технических программ "Наукоемкие химические технологии" в 1992 – 1993 гг. и "Новые принципы и методы получения химических ве-

ществ и материалов" в 1994 – 1995 гг., "Фундаментальные исследования в области химических технологий" в 1997-1998 гг.

**Цель работы.** Цель работы заключалась в установлении количественных закономерностей влияния сольватационных и структурных факторов на селективность реакций свободнорадикального хлорирования функциональных производных алканов. В этой связи в диссертации решались следующие задачи:

- Установление механизма совместного действия специфической и неспецифической сольватации на селективность реакций свободнорадикального хлорирования на примере систем ароматический растворитель – замещенный алкан;
- Систематическое исследование влияния ароматических растворителей на селективность хлорирования органических соединений, определение на этой основе относительных реакционных способностей связей С-Н при атаке их сольватированными хлор-радикалами и их комплексами с ароматическими молекулами, разработка корреляционных зависимостей относительных реакционных способностей от структуры реагентов и растворителей;
- Изучение реакционных способностей ароматических растворителей в реакциях радикального хлорирования и выявление их связи со структурой ароматических молекул.

**Научная новизна.** Обнаружен селективный эффект некомплексообразующих растворителей на реакции свободнорадикального хлорирования. Показано, что в основе этого эффекта лежит неспецифическая сольватация хлор-радикалов.

Предложен механизм селективного действия ароматических растворителей на реакции свободнорадикального хлорирования, включающий, в качестве атакующих частиц, связанные между собой равновесием сольватированные хлор-радикалы и их  $\pi$ -комплексы с молекулами растворителя.

Систематически изучены относительные реакционные способности связей С-Н в реакциях отрыва водорода сольватированными хлор-радикалами и их  $\pi$ -комплексами с ароматическими молекулами.

На основе анализа полученных результатов сформулирован принцип, лежащий в основе количественного описания влияния ароматических растворителей на селективность реакций свободнорадикального хлорирования.

Впервые изучены реакционные способности бензола и ряда его функциональных производных при их взаимодействии с сольватированными хлор-радикалами и  $\pi$ -комплексами  $\text{ArH} \rightarrow \text{Cl}^\cdot$ . Показано, что кинетические параметры скоростей этих реакций коррелируют с электронодонорными свойствами ароматических молекул.

**Научно - практическая ценность.** Результаты работы вносят вклад в развитие представлений о влиянии среды на свободно-радикальные реакции. Полученные корреляционные уравнения позволяют прогнозировать селективность реакций свободнорадикального хлорирования на основе структурных свойств растворителей и субстратов. Значения кинетических параметров реакций присоединительного хлорирования позволяют расширить банк констант скоростей реакций хлор-радикалов и их  $\pi$ -комплексов  $AgH \rightarrow Cl^{\cdot}$ , дополнив его реакциями этих интермедиатов с ароматическими молекулами.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты работы докладывались на V Всесоюзной научной конференции "Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов" (Баку, 1991), на 1-й Международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы фундаментальных наук" (Москва, 1991г.), Международном научном форуме "ЭКОБАЛТИКА - XXI век" (1996), научно-технических конференциях Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева (1990-98). По материалам диссертации опубликовано 3 статьи, 1 доклад и 2 доклада в виде тезисов.

**Структура и объём работы.** Работа состоит из Введения, пяти глав, в том числе аналитического обзора и экспериментальной части, содержит список использованной литературы из 179 источников. Диссертационная работа изложена на 123 страницах, содержит 14 рисунков и 34 таблицы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Введение. Глава 1. Глава 2.

Во введении кратко сформулированы цели и задачи работы. В первой главе дан анализ литературных данных по влиянию структуры реагентов и характера реакционной среды на реакционную способность связей C-H в реакциях радикального хлорирования. Во второй главе изложена методическая часть работы.

### Глава 3. Количественные аспекты влияния ароматических растворителей на селективность реакций свободнорадикального хлорирования

Обнаруженное в работах последних лет влияние алифатических субстратов на селективность реакций хлорирования, осуществляемых в ароматических растворителях, поставило вопрос о пересмотре концепции об абсолютной сольватационной инертности субстратов по отношению к хлор-радикалам.

С целью выявления сольватационной роли субстратов в реакциях свободнорадикального хлорирования, было проведено систематическое исследование влияния ряда некомплексообразующих растворителей на селективность хлорирования 1,1-дихлорэтана при широком варьировании концентрации растворителей. Результаты этого исследования при 293 К представлены на рис.1 в виде зависимости соотношения продуктов монохлорирования,  $[CH_3CCl_3] / [CH_2ClCHCl_2]$  от концентрации растворителя.

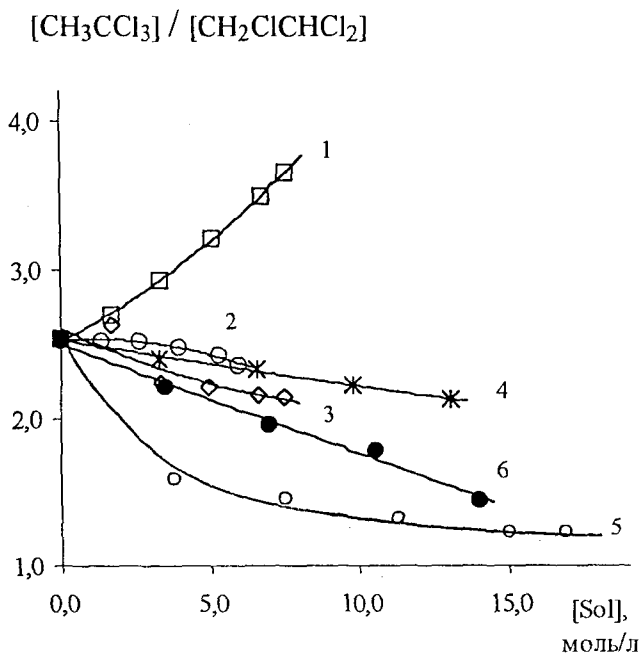
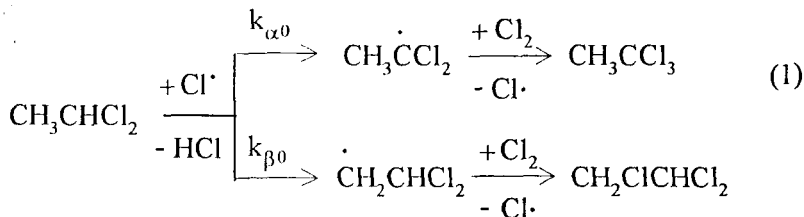


Рис. 1 Зависимость селективности монохлорирования 1,1-дихлорэтана от концентрации растворителя:  
1 - фреон-113, 2 - гексахлорацетон, 3 - пентахлорэтан,  
4 - дихлорметан, 5 - нитрометан, 6 - уксусная кислота,

Можно видеть, что фреон-113 увеличивает селективность хлорирования, а уксусная кислота, гексахлорацетон, пентахлорэтан, дихлорметан и нитрометан — снижают.

В соответствии с механизмом развития цепей



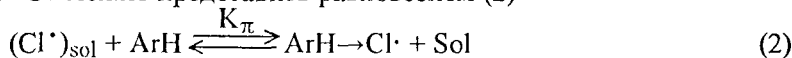
соотношение продуктов монохлорирования 1,1-дихлорэтана в некомлексообразующей среде определяется (при низких степенях превращения субстрата) равенством

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CCl}_3]}{[\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2]} = \frac{k_{\alpha 0}}{k_{\beta 0}}$$

Экстраполяцией приведенных зависимостей к 100 %-ной концентрации растворителей были получены значения  $k_{\alpha 0} / k_{\beta 0}$ , соответствующие чистым растворителям. Показано что эти значения хорошо коррелируют с параметром растворимости  $\delta$ .

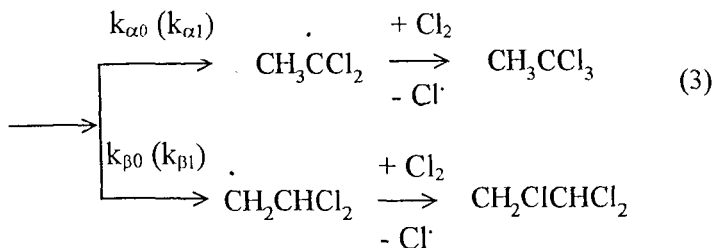
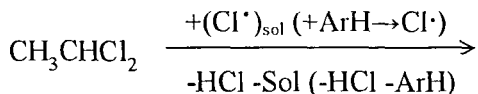
Полученные результаты могут быть обоснованы в рамках концепции о сольватированном характере хлор-радикалов. Дополнительными аргументами в пользу этого являются снижение на несколько порядков констант скоростей радикального хлорирования при переходе от газовой к жидкой фазе, а также факт компенсации между активационными параметрами для соотношения констант скоростей  $k_{\alpha 0} / k_{\beta 0}$  в различных растворителях.

Таким образом, селективное влияние ароматических растворителей на реакции свободнорадикального хлорирования должно рассматриваться на фоне сольватирующего действия самих субстратов. В свете этого требования, акт генерирования  $\pi$ -комплексов  $\text{ArH} \rightarrow \text{Cl}\cdot$  можно представить равновесием (2)



где функцию растворителя Sol, осуществляющего неспецифическую сольватацию хлор-радикалов, выполняет субстрат ( $\text{Sol} \equiv \text{RH}$ ). В этом случае соотношение сольватированных хлор-радикалов и  $\pi$ -комплексов  $\text{ArH} \rightarrow \text{Cl}\cdot$ , а, следовательно, селективность хлорирования, должны определяться соотношением  $[\text{ArH}]/[\text{RH}]$ . В соответствии с этими представлениями, любая реакция свободнорадикального заместительного хлорирования в присутствии ароматических растворителей может быть представлена механизмом, включающим в качестве атакующих частиц сольватированные хлор-радикалы и их  $\pi$ -комплексы с

ароматическими молекулами. Так, хлорирование 1,1-дихлорэтана может быть интерпретировано равновесием (2) и совокупностью элементарных стадий развития цепей (3):



При установившемся равновесии (2), низких степенях превращения органического реагента и длинных кинетических цепях, соотношение продуктов хлорирования будет описываться выражением (4)

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CCl}_3]}{[\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2]} = \frac{k_{\alpha 0}/k_{\beta 0} + k_{\alpha 1}/k_{\beta 0} K_{\pi} \frac{[\text{ArH}]}{[\text{CH}_3\text{CHCl}_2]}}{1 + k_{\beta 1}/k_{\beta 0} K_{\pi} \frac{[\text{ArH}]}{[\text{CH}_3\text{CHCl}_2]}} \quad (4)$$

Оценка значений  $k_{\alpha 1} / k_{\beta 0}$  и  $k_{\beta 1} / k_{\beta 0}$  на основе собственных и литературных данных дает величину  $10^2$ . Константа  $K_{\pi}$  (Ингольд, Бюлер) составляет  $10^3 - 10^4$ . Тогда, при более чем десятикратном избытке ароматического растворителя по отношению к субстрату, первыми членами в числителе и знаменателе уравнения (4) можно пренебречь, и соотношение продуктов хлорирования можно описать выражением

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CCl}_3]}{[\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2]} = \frac{k_{\alpha 1}}{k_{\beta 1}} \quad (\text{при } [\text{ArH}]/[\text{CH}_3\text{CHCl}_2] \rightarrow \infty)$$

С целью выявления взаимосвязи реакционных способностей связей С-Н со структурой реагентов и свойствами среды при их взаимодействии с сольватированными хлор-радикалами и комплексами  $\text{ArH} \rightarrow \text{Cl}^\bullet$  было проведено систематическое исследование селективности монохлорирования ряда субстратов при широком варьировании



температуры, растворителей и состава реакционной массы. Исследование осуществляли методом конкурирующих реакций при более чем десятикратном избытке субстрата по отношению к хлору. Типичные результаты экспериментов представлены на рис.2 в виде зависимости соотношения продуктов монохлорирования изопропилацетата от концентрации бензола.

Можно видеть, что с ростом концентрации растворителя различие в реакционных способностях С-Н связей заметно увеличивается. Более рельефно изменение соотношения продуктов с температурой в области высоких концентраций растворителя свидетельствует об увеличении вклада в селективность хлорирования энергетического фактора. Из соотношения продуктов конкурирующего хлорирования в отсутствие растворителя и при  $[AgH] \rightarrow 100\%$  определяли соотношение констант скорости отрыва водорода соответственно сольватированными хлор-радикалами и их комплексами  $AgH \rightarrow Cl^{\cdot}$ .

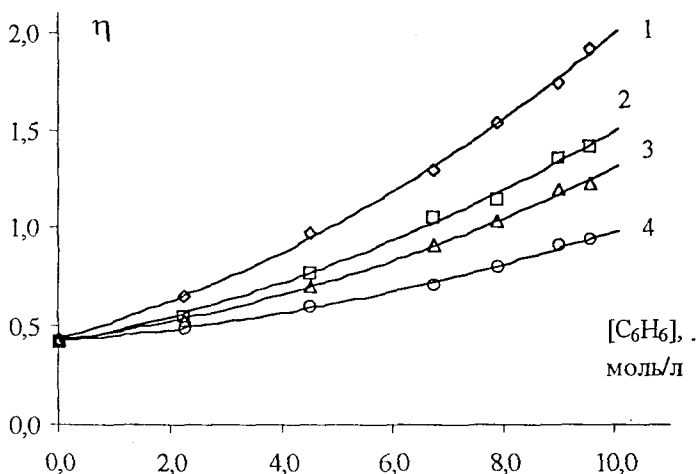


Рис. 2 Зависимости соотношения продуктов монохлорирования изопропилацетата  $\eta = [CH_3COOCCl(CH_3)_2] / [CH_3COOC(CH_3)CH_2Cl]$  от концентрации бензола при различных температурах: 1 – 273 К; 2 – 298 К; 3 – 313 К; 4 – 353 К.

Полученные соотношения удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса. Значения активационных параметров полученных соотношений констант представлены в таблице 1.

Таблица 1

Активационные параметры соотношений констант скорости отрыва водорода от различных положений субстратов сольватированными атомами хлора и комплексами  $\text{AgH} \rightarrow \text{Cl}^{\cdot}$  ( $i = 0, 1$ ;  $E$  – в Дж/моль)

Атакующая частица	$-\lg$ ( $A_{\alpha i}/A_{\beta i}$ )	$-(E_{\alpha i}-E_{\beta i})$	$-\lg$ ( $A_{\alpha i}/A_{\beta i}$ )	$-(E_{\alpha i}-E_{\beta i})$	$-\lg$ ( $A_{\alpha i}/A_{\beta i}$ )	$-(E_{\alpha i}-E_{\beta i})$	$-\lg$ ( $A_{\alpha i}/A_{\beta i}$ )	$-(E_{\alpha i}-E_{\beta i})$
	1,1,2-Трихлорэтан		Изопропилацетат		2-Цианпропан		1,1-Дихлорэтан	
$(\text{Cl}^{\cdot})_{\text{sol}}$	0,140	550±100	0,367	0±100	0,080	-2030±250	-0,13	1500±200
$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{Cl}^{\cdot}$	0,676	5100±500	1,190	8090±100	0,965	6570±300	-0,682	9090±200
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F} \rightarrow \text{Cl}^{\cdot}$	0,597	4400±200	0,954	6580±400	0,935	6140±300	-0,49	7700±300
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^{\cdot}$	-	-	-	-	-	-	-0,45	7800±100
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3 \rightarrow \text{Cl}^{\cdot}$	0,549	4300±200	0,680	4150±300	0,834	5740±100	-0,515	6930±400
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3 \rightarrow \text{Cl}^{\cdot}$	-	-	-	-	-	-	-0,40	6400±100
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^{\cdot}$	0,441	3400±300	0,577	3360±200	0,583	3270±400	-0,34	6340±200
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3 \rightarrow \text{Cl}^{\cdot}$	0,456	3200±300	0,418	2000±200	0,499	2370±300	-0,13	4210±300

Анализ полученных данных показывает, что для каждой исследуемой системы различия в энергиях активации конкурирующих реакций отрыва водорода комплексами  $\text{AgH} \rightarrow \text{Cl}$  коррелируют с полусуммой констант Гаммета, подчеркивая важную роль в селективном эффекте растворителей электронодонорной способности ароматических молекул. Примеры таких корреляций представлены на рисунке 3.

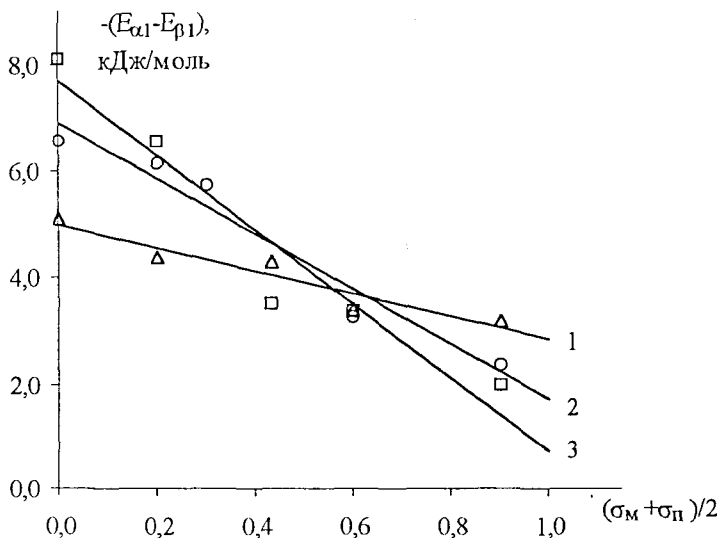
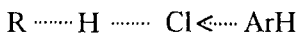


Рис. 3 Зависимости  $-(E_{\alpha 1}-E_{\beta 1})$  от  $(\sigma_m + \sigma_p) / 2$  для различных субстратов: 1 – 1,1,2-трихлорэтан; 2 – 2-цианпропан; 3 – изопропилацетат.

Наблюдаемые корреляции являются естественным результатом изменения степени растяжения связей С-Н в переходном состоянии реакций



при варьировании прочности комплексов.

Реакции с участием более прочных комплексов более эндотермичны, и, в соответствии с постулатом Хэммонда, характеризуются более растянутыми связями в переходном состоянии. В этом случае, структурные возможности, обуславливающие стабилизацию образующихся при отрыве водорода радикалов, проявляются в большей степени. Важной характеристикой полученных корреляций является угол наклона, отражающий чувствительность селективности хлорирования данного субстрата к электронодонорной способности растворителя. Вопрос взаимосвязи этого параметра со структурными

свойствами реагентов является принципиальным, поскольку его решение открывает возможность прогнозирования селективного действия ароматических растворителей для широкого круга органических реагентов. Постулировано, что в основе такой взаимосвязи лежит различная степень стабилизации образующихся при конкурентном отрыве водорода радикалов: чем больше это различие, тем больше чувствительность относительной реакционной способности связей С-Н к прочности комплекса  $AgH \rightarrow Cl$  и, соответственно, к электронодонорной способности ароматических молекул. Справедливость сформулированного принципа подтверждена зависимостью

$$\operatorname{tg} \chi = \rho^r \Delta \sigma^r + h \Delta N$$

где:  $\chi$  - угол наклона зависимостей  $-(E_{\alpha 1} - E_{\beta 1})$  от  $(\sigma_m + \sigma_p) / 2$ ;

$\Delta \sigma^r = \sigma^r_{\alpha} - \sigma^r_{\beta}$  - разность резонансных констант при реакционных центрах  $\alpha$  и  $\beta$ , соответственно;

$\Delta N = N_{\alpha} - N_{\beta}$  - разность числа связей С-Н, участвующих в стабилизации радикалов, образующихся при отрыве водорода от положений  $\alpha$  и  $\beta$ ;

$\rho^r$  и  $h$  - чувствительность селективного эффекта ароматических растворителей к эффектам сопряжения и сверхсопряжения.

Установлено, что между активационными параметрами  $k_{\alpha 1} / k_{\beta 1}$  ( $k_{\alpha 0} / k_{\beta 0}$ ) имеет место изокINETическое соотношение. Подчинение единому изокINETическому соотношению данных по комплексообразующим и некомплексообразующим растворителям для каждого из субстратов свидетельствует о подобии структуры переходных состояний реакций отрыва водорода независимо от типа атакующей частицы. Значение изокINETической температуры для всех исследуемых систем оказалось равным 523 К. Это значение существенно выше верхнего предела исследуемого диапазона температур, что подтверждает установленный факт определяющего вклада энергетического фактора в селективность хлорирования.

#### Глава 4. Реакционная способность бензола и его функциональных производных в реакциях свободнорадикального присоединительного хлорирования

Важной практической задачей является выявление условий хлорирования, обеспечивающих инертность растворителей в ходе синтеза в их среде ценных хлоралифатических соединений. С другой стороны, изучение конкурирующих реакций свободнорадикального хлорирования аренов и алифатических субстратов позволяет расширить шкалу реакционной способности хлор-радикалов и  $\pi$ -комплекс-

сов  $\text{ArH} \rightarrow \text{Cl}^\cdot$ , дополнив ее реакциями аддитивного хлорирования аренов. В этой связи было предпринято исследование конкурирующего хлорирования бензола и его функциональных производных со стандартным алифатическим субстратом, 1,2-дихлорэтаном. Хлорирование осуществляли в условиях инициирования реакции УФ-светом.

Типичные результаты этих экспериментов представлены на рисунке 4 в виде зависимости интегральной селективности по заместительному хлорированию  $\Phi = [\text{HCl}] / [\text{Cl}_2]_0$  от начальной концентрации хлора для системы фторбензол - 1,2-дихлорэтан, где  $[\text{HCl}]$  - концентрация выделившегося в результате заместительного хлорирования хлороводорода.

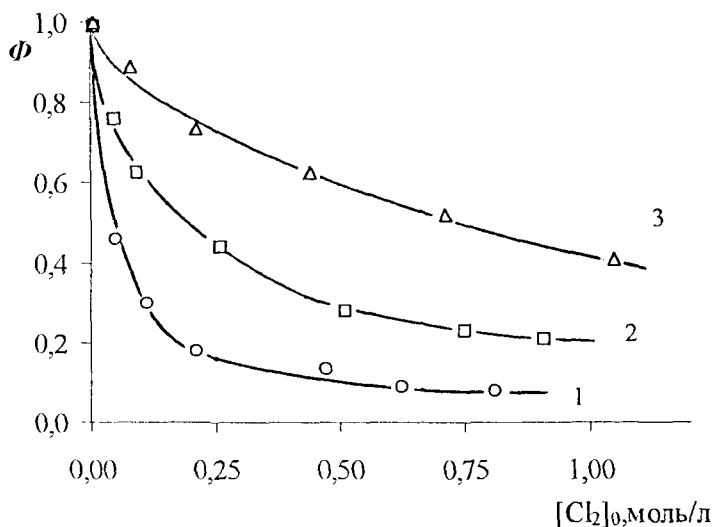
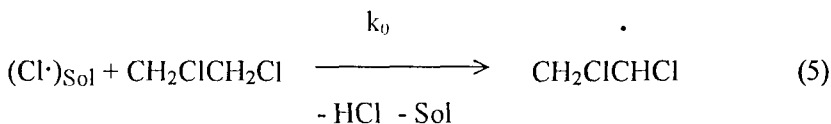


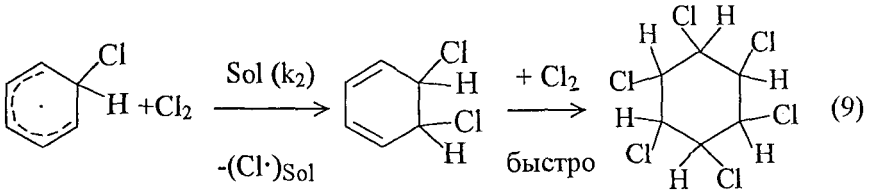
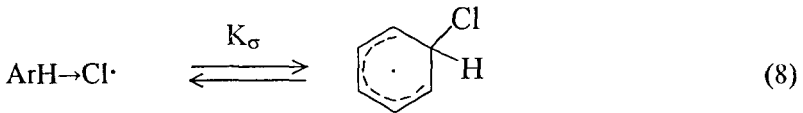
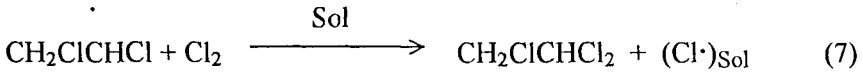
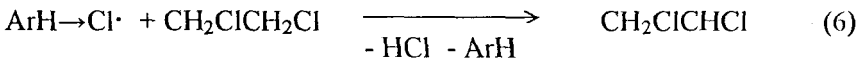
Рис.4 Зависимость интегральной селективности  $\Phi$  от начальной концентрации хлора для системы фторбензол - 1,2-дихлорэтан;  $[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}] / [\text{ArH}]$ : 1- 0,412; 2- 1,242; 3- 3,69

Можно видеть, что доля заместительного хлорирования возрастает с ростом соотношения  $[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}] / [\text{ArH}]$  и понижением концентрации молекулярного хлора.

Полученные результаты интерпретированы механизмом, включающим, в качестве интермедиатов, сольватированные хлор-радикалы и их  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы с ароматическими молекулами  $\text{ArH} \rightarrow \text{Cl}^\cdot$ ,



$k_1$



где функцию некомплексообразующего растворителя выполняет 1,2-дихлорэтан.

Полагая равновесия (2) и (4) установившимися, приходим к соотношению скоростей реакций хлорирования арена и 1,2-дихлорэтана:

$$-\frac{d[\text{ArH}]}{d[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}]} = \frac{[\text{Cl}_2]}{a}, \quad (10)$$

$$\text{где } a = \frac{k_0}{k_2 K_\pi K_\sigma} \cdot \frac{[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}]^2}{[\text{ArH}]} + \frac{k_1}{k_2 K_\sigma} \cdot \frac{[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}]}{[\text{ArH}]}$$

Проведя простые преобразования и интегрируя уравнение (10) в пределах, соответствующих полному исчерпанию хлора, приходим к выражению интегральной селективности по заместительному хлорированию.

Обработка полученных данных методом наименьших квадратов для нелинейных функций позволила оценить величины параметров, входящих в выражение для  $a$ .

$$\Phi = \frac{[\text{HCl}]}{[\text{Cl}_2]_0} = \frac{a}{3[\text{Cl}_2]_0} \cdot \ln \left[ \frac{3[\text{Cl}_2]_0}{a} + 1 \right]$$

Результаты такой оценки представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения параметров  $k_0/k_2K_\pi K_\sigma$ ,  $k_1/k_2K_\sigma$  и  $k_0/k_1K_\pi$

Параметр	Ароматическое конкурирующее соединение				
	$C_6H_6$	$C_6H_5F$	$C_6H_5Cl$	$C_6H_5CF_3$	$C_6H_4Cl_2$
$k_0/k_2K_\pi K_\sigma$	0,003	0,02	0,033	0,119	0,46
$k_1/k_2K_\sigma$	0,012	0,04	0,047	0,136	0,292
$k_0/k_1K_\pi$	0,25	0,50	0,691	0,875	1,58

Брутто-константы  $k_0/k_2K_\pi K_\sigma$  и  $k_1/k_2K_\sigma$  отражают соотношение констант скорости заместительного хлорирования алифатического стандарта и присоединительного хлорирования ароматического соединения под действием сольватированных хлор-радикалов и  $\pi$ -комплексов  $ArH \rightarrow Cl^\cdot$ , соответственно. Комбинация брутто-констант  $k_0/k_2K_\pi K_\sigma$  и  $k_1/k_2K_\sigma$  позволяет найти константу  $k_0/k_1K_\pi$ , которая определяет соотношение реакционных способностей, хлор-радикалов и  $\pi$ -комплексов  $ArH \rightarrow Cl^\cdot$  при их взаимодействии с 1,2-дихлорэтаном.

Полученные константы хорошо коррелируют с электронодонорными свойствами ароматических молекул, что иллюстрируется рисунком 5. Наклон полученных прямых согласуется с чувствительностью отдельных констант, входящих в приведенные параметры, к электронодонорной способности ароматического растворителя.

Полученные данные позволяют, используя известные данные по константам скорости взаимодействия хлор-радикалов и их комплексов  $ArH \rightarrow Cl^\cdot$  с 1,2-дихлорэтаном ( $k_0$  и  $k_1$ ), рассчитать значения брутто-констант  $k_2K_\pi K_\sigma$  и  $k_2K_\sigma$ , которые отражают скорости взаимодействия хлор-радикалов и их комплексов  $ArH \rightarrow Cl^\cdot$  с аренами. Таким образом, открывается возможность, на основе приведенных корреляций, существенно расширить банк констант скоростей реакций хлор-радикалов и их комплексов.

lg (брутто-  
-константы)

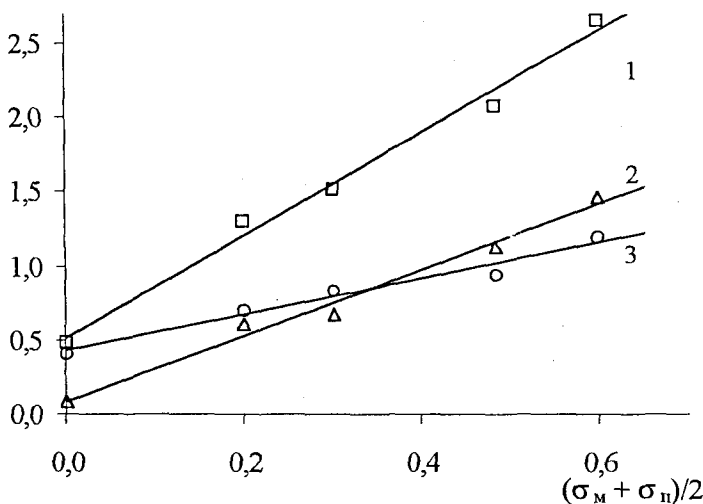


Рис.5 Корреляции между константами  $k_0/k_2K_\pi K_\sigma$ ,  $k_1/k_2K_\sigma$  и  $k_0/k_1K_\pi$  и основностью ароматического конкурирующего соединения ( $T = 273 \text{ K}$ ): 1-  $3 + \lg (k_0/k_2K_\pi K_\sigma)$ ; 2-  $2 + \lg (k_1/k_2K_\sigma)$ ; 3-  $1 + \lg (k_0/k_1K_\pi)$

Практический вывод, вытекающий из полученных данных: инертность ароматического растворителя может быть достигнута переводом реакции в диффузионную область, обеспечивающую предельно низкие концентрации хлора.

**Глава 5.** Практическое приложение сольватационных эффектов в реакциях свободнорадикального хлорирования.  
Селективный синтез хлорциклогексана

Приведенная в главе 3 корреляция между селективностью хлорирования 1,1-дихлорэтана и параметром растворимости показывает, что хлорирование в замещенное положение может быть подавлено действием растворителя с высоким значением параметра  $\delta$ . Этот результат оказывается полезным для разработки синтезов, в которых целевым продуктом является продукт монохлорирования. В этой связи предложен и разработан селективный синтез хлорциклогексана, являющегося полупродуктом при получении лекарственных препара-



тов, ингибиторов коррозии и других ценных соединений. Процесс осуществляется в присутствии ацетонитрила в режиме конденсации продукта реакции при иницировании процесса УФ-светом. Применение растворителя позволяет увеличить выход хлорциклогексана на 7-12 %, доведя его до 91-95 % при степенях превращения до 80 %. При этом, выход нежелательных полихлорциклогексанов снижается с 17 % до 5-9 % при увеличении степени превращения циклогексана за цикл на 40 %. Полученные результаты являются основой для организации промышленного процесса синтеза хлорциклогексана, характеризующегося высокой степенью ресурсосбережения.

### Выводы

1. На примере конкурирующего хлорирования 1,1-дихлорэтана выявлена роль неспецифической сольватации в реакциях свободнорадикального хлорирования;
2. Предложен и экспериментально обоснован механизм селективного действия ароматических растворителей на реакции свободнорадикального хлорирования, включающий в качестве атакующих частиц сольватированные субстратом хлор-радикалы и их  $\pi$ -комплексы с ароматическими молекулами  $ArH \rightarrow Cl^{\cdot}$ ;
3. На основе кинетического анализа свободнорадикальных реакций хлорирования алифатических субстратов в присутствии ароматических растворителей разработан метод определения относительной реакционной способности связей C-H в реакциях отрыва водорода комплексами  $ArH \rightarrow Cl^{\cdot}$ ;
4. Систематически изучены относительные реакционные способности связей C-H в 1,1-дихлорэтано, 1,1,2-трихлорэтано, 2-цианпропано и изопропилацетате. Показано, что различия в энергиях активации конкурирующих реакций отрыва водорода коррелируют с электронодонорной способностью ароматических молекул. Сформулирован принцип, лежащий в основе селективного влияния ароматических растворителей на относительную селективность (*RS*) свободнорадикального хлорирования: чувствительность *RS* к электронодонорным свойствам растворителей определяется различием в стабильности образующихся при конкурентном отрыве водорода радикалов. Справедливость этого принципа подтверждена корреляционным уравнением, отражающим вклад в чувствительность *RS* к электронодонорной способности растворителя различий в стабилизации образующихся радикалов за счет

эффектов сопряжения и сверхсопряжения. Дано обоснование полученным результатам в рамках постулата Хэммонда;

5. Выявлено изокинетическое соотношение для всех исследуемых систем с изокинетической температурой 523 К. Дано обоснование этого явления с точки зрения взаимосвязи между степенью сольватации атакующей частицы и пространственными затруднениями при ее атаке связи С-Н;
6. Изучено конкурирующее хлорирование бензола и ряда его производных со стандартным алифатическим субстратом, 1,2-дихлорэтаном. Получено уравнение селективности, параметры которого отражают относительные реакционные способности ароматических соединений при их взаимодействии с хлор-радикалами и их  $\pi$ -комплексами. Выявлены корреляции между этими параметрами и электронодонорной способностью аренов. Показано, что полученные данные расширяют банк констант скоростей реакций сольватированных хлор-радикалов и их  $\pi$ -комплексов. Предложены решения для обеспечения практической инертности ароматических растворителей при использовании последних в качестве селективирующих агентов в реакциях радикального заместительного хлорирования;
7. На основе развитых представлений о влиянии сольватационного фактора на селективность свободнорадикального хлорирования разработан селективный синтез хлорциклогексана.

Основные положения диссертации изложены в работах:

1. Аверьянов В.А., Власов Д.В., Швец В.Ф. Оценка абсолютных значений констант скорости взаимодействия органических молекул с хлор-радикалами // Тез. докл. 5-й Всес. науч.-техн. конф. "Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов" .- Баку, 1991.- С. 22.
2. Аверьянов В.А., Власов Д.В. Корреляция селективного эффекта растворителей со структурными свойствами растворителей и субстратов в реакциях свободнорадикального хлорирования // Сб. докл. Междунар. научн. конф. "Актуальные проблемы фундаментальных наук".- М.: Издательство МГТУ, 1991.- Т.5.- Секция химии, С. 74.
3. Аверьянов В.А., Рубан С.Г., Власов Д.В. Прогнозирование селективного действия ароматических растворителей на реакции свободнорадикального хлорирования на основе структурных свойств

- растворителей и субстратов // Кинетика и катализ.- 1992.- Т.33, № 4.- С. 788-794.
4. Аверьянов В.А., Власов Д.В. Влияние некомплексообразующих растворителей на селективность свободнорадикального хлорирования 1,1-дихлорэтана // Журнал Органической Химии.- 1994.- Т.30, № 10.- С. 1448-1451.
  5. Аверьянов В.А., Власов Д.В. Реакционная способность бензола и его функциональных производных в реакциях свободнорадикального присоединительного хлорирования // Кинетика и катализ.- 1996.- Т.37, № 6.- С. 821-824.
  6. Аверьянов В.А., Рыльцова С.В., Алферов В.А., Власов Д.В., Трегер Ю.А. Разработка сбалансированных по реагентам процессов – путь создания экологически безопасных технологий в промышленном хлорорганическом синтезе // Int. Scientific Forum "The Youth Ecology Forum of the Baltic Region Countries – ECOBALTICA – XXI century. The Thesis Book. 23-26 October 1996.- Part 1.- St. Petersburg, 1996.- P. 2-9.

Заказ № 185

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100

---

Издательский центр Новомосковского института РХТУ  
им. Д.И. Менделеева