

Національна Академія Наук України  
Інститут органічної хімії

На правах рукопису

НІКІТЧЕНКО  
ВІТАЛІЯ СЕРГІЙОВИЧ

ОКСИДОВАЛЬНЕ СПРЯЖЕНЕ ГАЛОГЕНУВАННЯ ОЛЕФІНІВ В ПРИСУТНОСТІ  
ГАЛОГЕНІД-АНІОНІВ В ВОДНО-КИСЛОТНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

02.00.03 - Органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1994



00778706 (Z)

Робота виконана в лабораторії механізмів галогенування  
органічних сполук Інституту органічної хімії  
НАН України

Наукові керівники:

доктор хімічних наук, професор

Сергучов Ю.О.

кандидат хімічних наук

Гупуляк Р.Б.

Офіційні опоненти:

член-кор. НАН України, доктор хімічних наук,  
професор (Інститут фізичної хімії  
НАН України ім. Л.О.Писаржевського)

Бударін Л.І.

кандидат хімічних наук

Орда В.В.

(Інститут органічної хімії НАН України)

Провідна установа:

Фізико-хімічний інститут  
НАН України ім. О.В.Богатського  
(м.Одеса)

Захист відбудеться "30" серпня 1994 р. на засіданні  
Спеціалізованої вченої ради Д 016.05.01 при Інституті  
органічної хімії НАН України (253660, м.Київ-94,  
вул.Мурманська, 5). 0 13 год

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотечі  
Інституту органічної хімії НАН України.

Автореферат розісланий "24" травня 1994 р.

Вчений секретар

Спеціалізованої вченої ради Д 016.05.01

доктор хімічних наук, професор Ільченко А.Я.

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН України

Національна Академія Наук України  
Інститут органічної хімії

На правах рукопису

НІКІТЧЕНКО  
ВІТАЛІЙ СЕРГІЙОВИЧ

ОКСИДОВАЛЬНЕ СПРЯЖЕНЕ ГАЛОГЕНУВАННЯ ОЛЕФІНІВ В ПРИСУТНОСТІ  
ГАЛОГЕНІД-АНІОНІВ В ВОДНО-КИСЛОТНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

02.00.03 - Органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1994

AB 30,449

STATE OF CALIFORNIA  
COUNTY OF [illegible]

[illegible text]

[illegible text]

[illegible text]

[illegible text]

[illegible text]

[illegible text]

[illegible text]

[illegible text]

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Окиснювальне галогенування вуглеводнів є важливою науковою та практичною проблемою, яка інтенсивно вивчається для розробки збалансованих по галогену процесів, заміни токсичних галогенів на галогеноводневі кислоти та їх солі, які є відходами виробництв, а також для розробки нових селективних методів галогенування різних класів органічних сполук.

В останні роки для реакцій окиснювального галогенування органічних сполук широко використовували солі металів змінної валентності. При окисненні алкенів ацетатами металів у присутності галогенідів металів в середовищі органічних кислот (оцтової, трифтороцтової та інш.) протікає спряжене приєднання атома галогена і аніона відповідної кислоти. Важливою особливістю цих реакцій є досить проста можливість введення в молекулу вуглеводню сильного електроноакцепторного замісника, що приводить до утворення ефективних алкілюючих реагентів. Такими реагентами можуть бути органічні перхлорати і сульфати. Наявність в них легко відхідних груп ставить задачу вивчення хімічних перетворень цих сполук в реакціях з нуклеофілами для синтезу різних класів органічних сполук.

Важливо також, що принцип, наприклад, сульфатної активації має місце в живих організмах, а похідні сульфокислот є реакційноздатними метаболітами. В зв'язку з цим цікавим є вивчення утворення алкілсульфонатів (і алкілперхлоратів) у водних розчинах. Це тим більш важливо, що в останні роки на основі вивчення реакцій органічних субстратів у воді розробляються екологічно чисті і безпечні процеси органічного синтезу.

Таким чином, актуальною проблемою є вивчення реакцій окиснювального спряженого галогенування олефінів у водних розчинах неорганічних кислот, застосування різних окисників, що дозволило б знайти ефективні окиснювальні системи, розробка селективних методів окиснювального галогенування ненасичених сполук, вивчення механізму окиснювального приєднання.

Метод роботи було вивчення закономірностей окиснення довголанцигових олефінів ( $C_{10} - C_{18}$ ) при дії сильних окиснювачів ( $Pb_2O_3$ ,  $Pb(OAc)_2$ ,  $K_2S_2O_8$ ) в присутності галогеноводневих кислот та їх солей у водних розчинах неорганічних кислот, розробка селективних методів одержання дигалогеналканів, міжгалогідних органічних сполук, галоїдалкілових ефірів неорганічних кислот та їх перетворення під дією нуклеофільних реагентів, встановлення механізму цих реакцій.

Наукова новизна і практична цінність роботи. В ході досліджень знайдено, що при взаємодії довголанцигових олефінів з сполуками  $Pb(IV)$  в водних неорганічних кислотах ( $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $HF$ ,  $H_2SO_4$ ) в присутності хлоридів металів з досить високим виходом і селективністю проходить приєднання до кратного зв'язку хлорид-аніона і аніона відповідної кислоти. Даний метод є ефективним способом приєднання галогенід-іона і нуклеофільних аніонів сильних мінеральних кислот; який значно переважає відомі способи спряженого галогенування при дії галогенів у присутності відповідних кислот.

Показано, що в реакціях окиснювального приєднання в конкуренції з сильними нуклеофілами ( $H_2O$ ,  $HOAc$ ,  $Cl^-$ ) відбувається переважно приєднання аніонів сильних кислот. Ефективність приєднання аніонів кислот симетрична силі відповідної кислоти.

Знайдено, що при дії окиснювальних систем  $Pb(IV) - Cl^-$  і  $K_2S_2O_8 - Cl^-$  в реакціях окиснювального приєднання приймають участь не тільки одноосновні, але і двоосновні кислоти, в результаті чого проходить зшивання двох молекул алкену з утворенням ізомерних біс-( $\beta$ -хлордецил)-сульфатів.

Встановлено, що ефективним окисником 1-децену у водних розчинах є пероксодисульфат калію в присутності галогенід-іонів у сильно кислому середовищі. Запропонована і обґрунтована схема протікання реакції за участю персульфат-аніону, що включає утворення нового електрофільного реагенту гіпохлоритсульфату, який веде подальшу реакцію з алкеном. На основі одержаних даних розроблено препаративні методи синтезу  $\beta$ -галогеналкілових ефірів неорганічних кислот. Запропоновані нові методи окисного хлорування, бромхлорування і хлорфторування довголанцигових

олефінів у водному середовищі, що значно спростило проведення цих процесів і дозволило позбутись токсичних галогенуючих реагентів.

Апробація роботи та публікації. Результати роботи були подані на XXVI конференції молодих вчених ІОХ НАН України в 1991 р. (м. Київ) та на ХІ Українській конференції з органічної хімії 1992 р. (м. Тернопіль). За матеріалами дисертації опубліковано 3 статті та тези 2 доповідей.

Обсяг та структура роботи. Дисертація складається із вступу, 4 розділів, висновків і списку цитованої літератури. Вона викладена на сторінках машинописного тексту і містить 9 таблиць. В першому розділі зроблено літературний огляд окиснювального галогенування ненасичених сполук. В інших розділах викладено та обговорено результати власних дослідів.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

Відомо, що приєднання галогенів до ненасичених сполук в протонних розчинниках (вода, карбонові кислоти, спирти) проходить з утворенням, крім дигалогенідів, різних біфункціональних похідних вуглеводнів, вихід яких в ході реакції зменшується з накопиченням в розчині галогенід-аніонів. Вихід продуктів спряженого приєднання особливо низький при галогенуванні рідиннофазових ненасичених сполук у водних розчинах.

Проведення окиснювального галогенування ненасичених сполук має ті переваги, що дозволяє замість токсичних галогенів використовувати галогеноводневі кислоти та їх солі, розробляти селективні методи утворення важливих функціональних похідних.

В результаті взаємодії компонентів системи олефін - окисник - галогенід-аніон реакція може йти в двох напрямках:

1. Реакція окиснення подвійного зв'язку з утворенням катіон-радикала чи карбеній-іона, по яких можливе приєднання двох нуклеофільних часток.

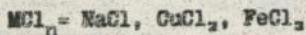
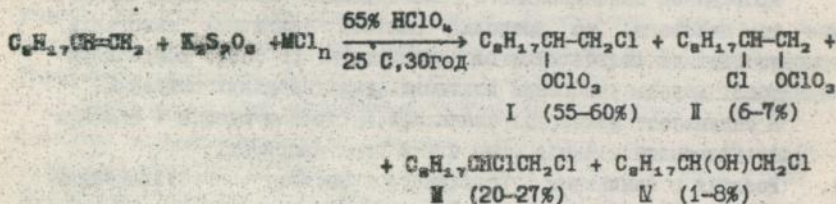
2. Реакції окиснення галогенід-аніона до галогену або галоген-катіона з утворенням нового електрофільного реагенту, що буде ефективно реагувати з подвійним зв'язком олефіну.

Одержані в роботі результати свідчать про те, що перший

напрямок реакції, в основному, реалізується при дії сполук чотирьохвалентного свинцю, в той час як за другий шлях реакції відповідає, головним чином, пероксодисульфат калію.

1. Окиснювальне галогенування *n*-децену при дії системи  $K_2S_2O_8 - NaI$  в водно-кислотному середовищі

Знайдено, що системи  $S_2O_8^{2-} - Cl^-$  і  $S_2O_8^{2-} - Br^-$  взаємодіють з *n*-деценом у водно-кислотному середовищі при кімнатній температурі, тобто в нерадикальних умовах. Окиснювальне хлорування *n*-децену пероксодисульфатом калію при близьких до стехіометричних кількостях окисника іолефіна в присутності концентрованої соляної кислоти проходить практично з кількісним утворенням 1,2-дихлордекану (93%). Вихід 1,2-дихлордекану зменшується зі знизженням концентрації соляної кислоти і збільшується при посиленні кислотності середовища добавками хлорної кислоти. При подальшому збільшенні концентрації хлорної кислоти шлях реакції кардинально змінюється. При використанні 65%-ної хлорної кислоти в присутності хлорид-аніону з високим виходом (60-65%) утворюються  $\beta$ -хлордецилперхлорати (I, II). Співвідношення 2-перхлорилокси-1-хлордекану до 1-перхлорилокси-2-хлордекану, що визначали за інтегральною інтенсивністю сигналів ПМР: 5,01 м (1H, HC - OClO<sub>2</sub>) і 4,67 м (2H, CH<sub>2</sub>OClO<sub>2</sub>), відповідно дорівнює 9:1. Це говорить про високу регіоселективність даної реакції. Як побічний продукт реакції утворюється 1,2-дихлордекан 20-27%.



Умови реакції та вихід продуктів в присутності хлоридів металів приведено в табл.1.

Таблиця 1

Окиснювальне хлорперхлоратування 1-децену системою  $K_2S_2O_8-Cl^-$  в воднокислотному середовищі при кімнатній температурі

№	Сіль хлориду металу	Співвідношення реагентів $K_2S_2O_8 : Cl^- : C_{10}H_{22}$	Час реакції (год)	Вихід продуктів реакції (%) (на взятий олефін)			
				залишок олефіну	I + II	III	IV
1*	$CuCl_2$	2 : 1 : 1	20	46	19	28	-
2#	$CuCl_2$	2 : 1 : 1	20	19	42	16	-
3	$CuCl_2$	2 : 1 : 1	30	17	60	21	-
4	$CuCl_2$	2 : 1 : 1	40	16	57	19	-
5	$CuCl_2$	2 : 1 : 1	70	5	47	28	-
6	$CuCl_2$	2 : 1,3 : 1	40	9	63	27	-
7	$CuCl_2$	2 : 1,3 : 1	40	10	63	27	-
8	$FeCl_3$	2 : 1,2 : 1	30	10	27	58	-
9 <sup>а</sup>	$CuCl_2$	2 : 1 : 1	30	13	44	16	1
10	$NaCl$	2 : 1,2 : 1	30	19	55	25	-
11	$CuCl_2$	1,2 : 1,2 : 1	40	18	57	23	-
12	$CuCl_2$	1 : 1,2 : 1	40	8	50	19	-
13	$CuCl_2$	1 : 1,2 : 1	40	10	63	27	-
14	$CuCl_2$	1 : 1,2 : 1	40	9	63	27	-
15 <sup>б</sup>	$CuCl_2$	1 : 1,2 : 1	40	14	41	9	2
16 <sup>в</sup>	$CuCl_2$	2 : 1,2 : 1	7	70	-	14	8

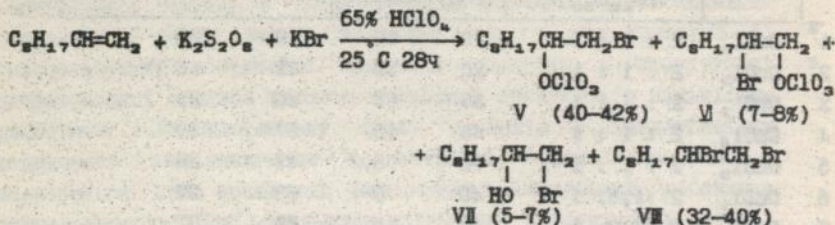
Примітка:

- \* ) в досліді децен додавали до суміші усіх реагентів через 1 год  
 # ) в досліді децен додавали до суміші усіх реагентів через 10 хв.  
 а ) проводили поетапне додавання  $K_2S_2O_8$  (5 порцій через 1 год)  
 б ) дослід проводили в присутності НОАс  
 в ) в досліді мольна концентрація кислоти 0,13, а в решті дослідів - 9,7.

Оптимальний вихід  $\beta$ -хлордецилперхлорату при конверсії олефіну 90% спостерігається при приблизно стехіометричних кількостях реагентів. Збільшення вмісту хлорид-аніону приводить до збільшення виходу 1,2-дихлордекану, а при його зменшенні знижується конверсія 1-децену.

Розведення реакційної суміші водою в 2-10 разів приводить до помітного зменшення конверсії олефіну до 20-50%, а при зменшенні вихідної концентрації  $\text{HClO}_4$  в 100-1000 разів (рН 1,5-2) реакція не йде.

Аналогічно проходить реакція 1-децену в системі  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - $\text{KBr}$  в 65%-ній хлорній кислоті, однак вихід ковалентнозв'язаного перхлорату менший, ніж при окиснювальному хлорперхлоратуванні:



Аналіз спектрів ГМР показує, що регіоізомери 1-бром-2-перхлорилоксидекан і 2-бром-1-перхлорилоксидекан утворюються в співвідношенні 5:1. Оптимальний вихід  $\beta$ -бромдецилперхлоратів (V,VI) спостерігається при 2-3-х кратному надлишку пероксодисульфату калію по відношенню до олефіну.

В табл.2 приведені результати окиснення 1-децену в присутності бромід-аніону і броду.

Таблиця 2

Окиснювальне бромперхлоратування 1-децену в водно-кислотному середовищі при кімнатній температурі

№	Br-вміс на сполука	Співвідношення реагентів $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8:\text{Br}:\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Час реакції (год)	Вихід продуктів реакції* (%) (на взятий олефін)			
				Залишок олефіну	V + VI	VII	VIII
1	KBr	1,2 : 1 : 1	50	50	7	40	3
2	KBr	2 : 1 : 1	21	55	19	18	5
3	KBr	2 : 1 : 1	63	5	46	32	7
4	KBr	4 : 2,4 : 1	60	-	40	46	6
5	KBr	4 : 1,5 : 1	28	5	50	39	6
6	$\text{Br}_2$	1 : 0,5 : 1	14	48	10	38	4
7	$\text{Br}_2$	2 : 1 : 1	21	11	14	74	-
8	$\text{Br}_2$	0 : 1 : 1	1	7	81	12	-

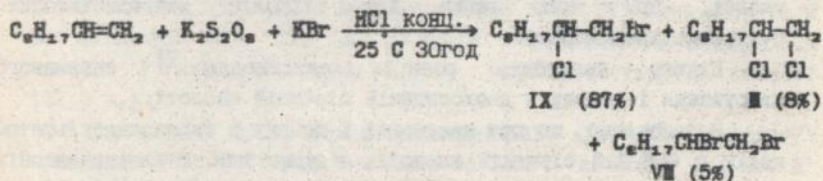
\* Вихід продуктів реакції визначали методом ГРХ з точністю  $\pm 2\%$ .

Збільшення вмісту бромід-аніону приводить до збільшення виходу 1,2-дибромдекану, а при його зменшенні знижується конверсія 1-децену.

Заміна  $KBr$  на бром приводить до збільшення виходу 1,2-дибромдекану до 74% і зменшення виходу регіоізомерів  $\beta$ -бромдецилперхлорату.

$\beta$ -Бромдецилперхлорати виділяли з реакційної суміші за допомогою колонкової хроматографії.

Кількісно  $\beta$ -бромдецилперхлорати визначали перетворенням їх в бромхлордекан реакцією з тетрабутиламоній-хлоридом в хлористому метилені і подальшим визначенням бромхлордекану методом ГРХ. В ІЧ-спектрі  $\beta$ -бромдецилперхлорати дають дуже інтенсивні характеристичні полоси  $1260\text{ см}^{-1}$ ,  $1220\text{ см}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням (C-Cl). При проведенні ТШХ перхлорати проявляються при слабкому нагріванні ( $40-50^\circ\text{C}$ ), утворюючи чорні плями. При заміні хлорної кислоти на концентровану соляну кислоту з високим виходом утворюється 1-бром-2-хлордекан (XI), а побічними продуктами є 1,2-дибромдекан (XI) і 1,2-дихлордекан.



Ця реакція може використовуватись як препаративний метод одержання бромхлоралканів, оскільки вона має високу субстратну селективність і більш зручна, ніж реакції, в яких застосовують токсичний і нестабільний бромхлорид.

Таким чином, знайдена ефективна окиснювальна система  $K_2S_2O_8 - NaI^-$ , яка в сильно кислому середовищі дозволяє одержувати з високим виходом і селективністю 1,2-дихлордекан, 1-бром-2-хлордекан і  $\beta$ -хлордецилперхлорати.

З метою більш широкого вивчення цих реакцій і виявлення області їх застосування була проведена реакція в пристності азотної, фтористоводневої і сірчаної кислот.

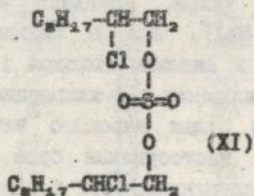
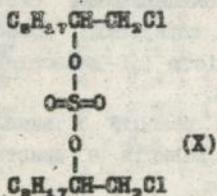
Знайдено, що при взаємодії 1-децену з пероксодисульфатом калію в присутності хлорид-аніонів в азотній кислоті утворюється суміш продуктів:  $\beta$ -хлордецилнитрат 35-45%, 1,2-дихлордекан 35%, 2-гідрокси-1-хлордекан 10%.

Нітроокисполуки визначали за допомогою ІЧ, ПМР спектрів і елементного аналізу. В ІЧ-спектрі вони дають інтенсивні характеристичні смуги  $1620 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}=\text{O}$ ),  $1260 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}=\text{O}$ ),  $850 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{O}-\text{N}$ ), що дозволяє ідентифікувати їх навіть у суміші продуктів. В ПМР-спектрі акцепторна група  $-\text{ONO}_2$  зсуває сигнал метинового протону  $\text{CH}-\text{ONO}_2$  в область 5,15 м.д., а сигнал метиленового протону  $\text{CH}_2-\text{ONO}_2$  спостерігається в області 4,59 м.д. Співвідношення інтегральних інтенсивностей цих сигналів говорить про те, що в результаті реакції утворюються регіоізомери 2-нітроокси-1-хлордекан і 1-нітроокси-2-хлордекан у співвідношенні 3:4:1.

Треба відмітити, що утворені нітроокисполуки є дуже стійкими сполуками. Вони не реагують з нуклеофільними реагентами (з тетрабутиламоній-бромідом, триметиламоній-хлоридом і ароматичними амінами) та не гідролізують в умовах, при яких легко йде гідроліз довголанцюгових  $\beta$ -хлоралкілперхлоратів.

Цікаво проходить реакція окиснювального спряженого хлорування 1-децену в двохосновній сірчаній кислоті.

Встановлено, що при взаємодії 1-децену з пероксодисульфатом калію в 65%-ній сірчаній кислоті, в присутності хлорид-аніонів проходить спряжене приєднання хлорид- і сульфат-аніонів до подвійного зв'язку 1-децену таким чином, що два хлордецильні радикали зв'язуються з одним сульфат-аніоном. При цьому утворюється 1,1'-дихлор-2,2'-дидецилсульфат (X) і 2,2'-дихлор-1,1'-дидецилсульфат (XI) з загальним виходом 38%.



Продукти реакції (X, XI) визначали за допомогою ТШХ, ІЧ, ПМР-спектрів і елементного аналізу. В ІЧ-спектрі вони дають інтенсивні характеристичні полоси  $1360 \text{ см}^{-1}$  (S=O),  $1190 \text{ см}^{-1}$  (S=O) і  $900 \text{ см}^{-1}$  (S-O). При проведенні ТШХ хлорсульфати проявляються слабким нагріванням ( $40-50^\circ\text{C}$ ), утворюючи чорні плями, що дає можливість ідентифікувати їх навіть у суміші продуктів. В ПМР-спектрі сигнали метинових протонів ( $\text{CH-O-SO}_2\text{-O-}$ ) спостерігаються в області 4,86 м.д., а сигнали метиленових протонів ( $\text{CH}_2\text{-O-SO}_2\text{-O-}$ ) - в області 4,37 м.д. Співвідношення інтегральних інтенсивностей цих сигналів говорить про те, що в результаті реакції утворюються регіоізмери 1,1'-дихлор-2,2'-дидецилсульфат і 2,2'-дихлор-1,1'-дидецилсульфат у співвідношенні 3,5:1. В мас-спектрі продуктів (XIV і XV) є сигнал молекулярного іона 446,37.

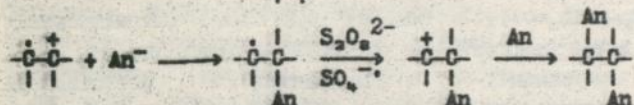
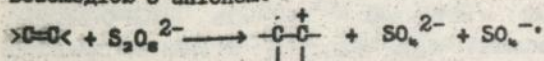
З допомогою окиснювальних системи  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Cl}^-$  і  $\text{Pb(IV)} - \text{Cl}^-$  проведено окиснювальне хлорфторування 1-децену в 30-60%-ній  $\text{HF}$ . В результаті проведених досліджень встановлено, що в результаті реакції утворюються 1-фтор-2-хлордекан (XII), 2-фтор-1-хлордекан (XIII), 1,2-дихлордекан, хлоргідрин (IV) і  $\beta$ -хлорацетати (XVI, XVII). Фторхлоралкани (XII, XIII) ідентифікували за допомогою ГРХ, ІЧ, ПМР-спектрів і елементного аналізу. В спектрі  $\text{F}^{19}$  сигнал групи ( $\text{CH-F}$ ) спостерігається в області 182,3 м.д.

Загальний вихід 1,2-фторхлордеканів (XII, XIII) складає приблизно 30%. Цей вихід звичайно не досить високий, але все ж він майже в дві перевищує вихід 1,2-фторхлоретану відомої реакції фторхлорування етилену у безводному фтористому водні при дії молекулярного хлору.

Поскільки реакції окиснювального хлорування н-децену в системі  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NaI}^- - \text{H}^+$  проводили при кімнатній температурі, термічний розпад пероксодисульфату на аніон-радикали малоймовірний. Більш вірогідно, що, оскільки, при низьких рН окиснювальна функція пероксидів зростає, здійснюється взаємодія молекулярної або іонної форм пероксодисульфату з олефіном або галогенід-аніоном.

Розглянемо можливі схеми механізму реакції. Реакція пероксодисульфат-аніону з подвійним зв'язком олефіна в

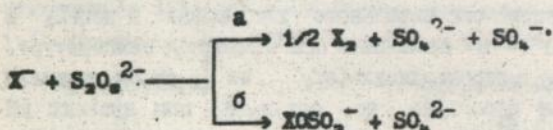
результаті переносу одного електрона повинна привести до проміжного катіон-радикалу, який при взаємодії з аніонами реакційного розчину повинен давати алкільний радикал. Одержаний алкільний радикал може приймати участь в реакції полімеризації або підлягати подальшому окисненню до катіону з послідовною взаємодією з аніоном.



де  $An^- = Cl^-, ClO_3^-, NO_2^-$  та інші

Відомо, що окиснення алкільних радикалів до катіонів при дії  $S_2O_8^{2-}$  або  $SO_4^{\cdot-}$  не вважають ефективною реакцією. Окиснення алкільних радикалів до катіонів йде звичайно в присутності катіонів металів перемінної валентності. Але цей напрямок реакції в наших умовах напевно не реалізується, оскільки виходи продуктів реакції, я. дихлориду так і  $\beta$ -хлоралкілперхлоратів, однакові в системах  $K_2S_2O_8 - CuCl_2$  і  $K_2S_2O_8 - NaCl$ . Ми не виявили також полімерних продуктів при проведенні реакції при кімнатних температурах. Вони з'являються лише при збільшенні температури на 30–60°C. Тому розглянуті схеми механізмів реакції оксигалогенування при дії  $K_2S_2O_8$  не вносять значного вкладу в загальний механізм цієї реакції.

Більш вірогідно, що  $K_2S_2O_8$  взаємодіє з галогенід-аніонами за наступною схемою:



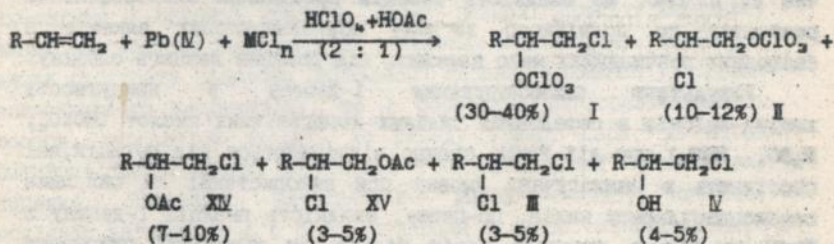
$X = Cl, Br$

Утворення незначної кількості галогенів, яке ми спостерігаємо в реакційному середовищі, відповідає, очевидно, за

вихід побічних дигалогеналканів в цій реакції. Поскільки їх кількість в загальній кількості продуктів незначна, а реакція 1-децену з хлором і бромом в 65%-ній хлорній кислоті за нашими даними, приводить до утворення тільки незначної кількості  $\beta$ -хлордецилперхлорату (3-5%) і  $\beta$ -бромдецилперхлорату (10-14%), можна вважати, що електрофільним реагентом утворення продуктів змішаного приєднання атомів галогену і аніонів кислот може бути галогенгіпосульфат (схема б). Атом галогену в цьому реагенті повинен бути сильно поляризований внаслідок його зв'язку з електронегативною групою. Це сприяє реакції галоген-катионного реагенту з олефіном з утворенням не-симетричного хлоралкільного катіону, взаємодія якого з перхлорат-аніоном забезпечує високу регіоселективність приєднання відповідно до правила Марковнікова.

## 2. Окиснювальне галогенування n-децену, n-додецену і n-гексадецену при дії системи $Pb(IV) - NaI^- - H^+$

Показано, що ковалентні перхлорати з високим виходом можна одержати при окисненні 1-децену, 1-додецену і 1-гексадецену сполуками чотирьохвалентного свинцю ( $TAC, Pb_2O_4$ ) в присутності хлоридів металів в суміші оцтової і хлорної кислот. Основними продуктами є  $\beta$ -хлоралкілперхлорати, при цьому як побічні продукти утворяться  $\beta$ -хлоралкілацетати, 1,2-дихлориди і 2-гідрокси-1-хлоралкани.



$MCl_n = NaCl, CuCl_2, FeCl_3, SnCl_4, ZnCl_2$ .

$Pb(IV) = Pb(OAc)_4, Pb_2O_4$ .

$R = C_9H_{17}, C_{10}H_{20}, C_{14}H_{28}$ .

Використання як вихідного окисника  $Pb_2O_3$  значно спрощує методику одержання ковалентнозв'язаних перхлоратів і робить органічні перхлорати легкодоступними. Розчинення  $Pb(OAc)_2$  і  $Pb_2O_3$  в суміші оцтової і хлорної кислот в присутності хлориду металу приводить, мабуть, до утворення близьких за складом і властивостями різнолігандних комплексів свинцю (M), оскільки в даних умовах окиснення олефінів при дії TAC і  $Pb_2O_3$  проходить практично однаково.

Окиснення 1-додецену і 1-гексадецену проходить аналогічно 1-децену, проте з більш низькими виходами  $\beta$ -хлоралкілперхлоратів та з меншою швидкістю (табл.3).

Таблиця 3

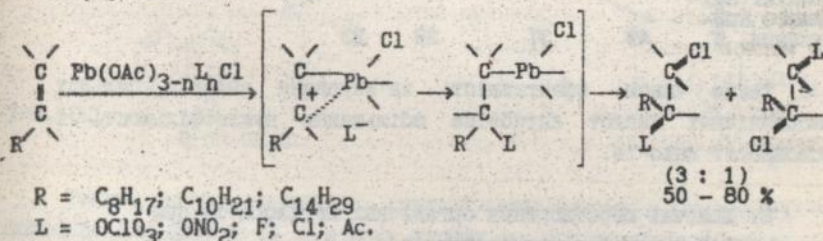
Вихід  $\beta$ -хлоралкілперхлоратів при окисненні олефінів системою  $Pb_2O_3 - CuCl_2 - HOAc - HClO_4$ .

Субстрат	Час реакції, год.	Вихід $\beta$ -хлоралкілперхлорату, %
Децен	0,6	50
Додецен	24,0	37
Гексадецен	36,0	41

Згідно даних табл.3 швидкість реакції оксиперхлоратування n-децену в 60 разів більша, ніж реакції з гексадеценом, в той час як відомо, що швидкість реакцій приєднання електрофільних реагентів до подвійного зв'язку довголанцюгових алкенів в безводних розчинниках мало залежить від довжини ланцюга олефіну.

Результати оксихлорування 1-децену в присутності хлорид-аніонів в середовищі сильних неорганічних кислот ( $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) при дії  $Pb(M)$  значно відрізняються від реакцій, які протікають в аналогічних умовах при використанні як окисника пероксодисульфату калію. По-перше, швидкість реакції 1-децену з  $Pb(M)$  в кілька десятків разів більша, ніж швидкість окиснення 1-децену при дії  $K_2S_2O_8$ . По-друге, вихід 1,2-дихлордекану в реакції n-децену з сполуками свинцю в кілька разів менший, ніж при взаємодії пероксодисульфату з n-деценом і не перевищує 10%. Співвідношення продуктів  $\beta$ -хлордецилового ефіру неорганічної

кислоти / 1,2-дихлордекан становить при дії Pb(IV) від 6 до 13, а при дії пероксодисульфату калію від 0,4 до 1,0. Це вказує на те, що при спряженому оксихлоруванні олефінів у водно-кислотних розчинах в системі Pb(IV) - Cl<sup>-</sup>окисник в основному не взаємодіє з хлорид-аніоном з утворенням молекулярного хлору. Приймаючи до уваги схильність свинцю до утворення зв'язку Pb-C, можна вважати, що механізм реакції у водних розчинах кислот є аналогічним механізму реакції алкенів з Pb(IV) в безводних кислотах - оцтовій, трифторооцтовій, як встановлено раніше В.О.Сергучовим і Р.Б.Гуцуляком.



Згідно цього механізму сполуки свинцю в системі Pb(IV) - Cl<sup>-</sup> в сильних кислотах (HL = CF<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) знаходяться у вигляді різнолігандних комплексів типу Pb(OAc)<sub>4-n</sub>L<sub>n</sub>Cl при n = 1, 2. Напевно, що різнолігандний комплекс свинцю утворюється також при додаванні тетраацетату свинцю до розчинів сильних неорганічних кислот (HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і при використанні Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в розчині цих кислот і оцтової кислоти. Атака різнолігандного комплексу свинцю на субстрат приводить до утворення карбокатиону. Асиметрія будови субстрату відносно подвійного зв'язку викликає утворення несиметричного карбокатиону, що і обумовлює регіоселективність процесу, карбокатион входить до складу іонної пари, де місце протийона займає аніон, витіснений з координаційної сфери металу окисника. Переважно витісняється аніон сильної кислоти, оскільки зв'язок Pb-L є більш полярним і аніон сильної кислоти є нуклеофільною групою. Взаємодія карбокатиона з протийоном приводить до утворення моноалкіллітмобату, який є нестійким. При його розкладі проходить перерозподіл електронів і утворення кінцевих продуктів.

Для порівняння ефективності приєднання аніонів кислот сумісно з хлорид-аніоном проведено окиснювальне хлорування *n*-децену Pb(IV) в 60%-ному водному розчині хлорної, сірчаної, азотної і фтористоводневої кислот.

Цікаво, що вихід продуктів змішаного приєднання при хлоруванні *n*-децену в присутності Pb(IV) зростає зі збільшенням сили неорганічної кислоти в порядку:

Неорганічна кислота  $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 > \text{HF}$

Продукт змішаного приєднання, %	49	37	38	23
---------------------------------	----	----	----	----

Таким чином, ефективність зв'язування аніонів сильних неорганічних кислот антибатна збільшенню нуклеофільності і основності аніонів.

### 3. Хімічні перетворення органічних перхлоратів при дії нуклеофільних реагентів

Завдяки розробленому методу одержання β-хлоралкілперхлоратів з'явилась можливість вивчити закономірності хімічних перетворень органічних перхлоратів, що раніше не провелося. Оскільки перхлоратна група є нуклеофільною, то найбільш перспективними нами вважались реакції органічних перхлоратів з нуклеофільними реагентами.

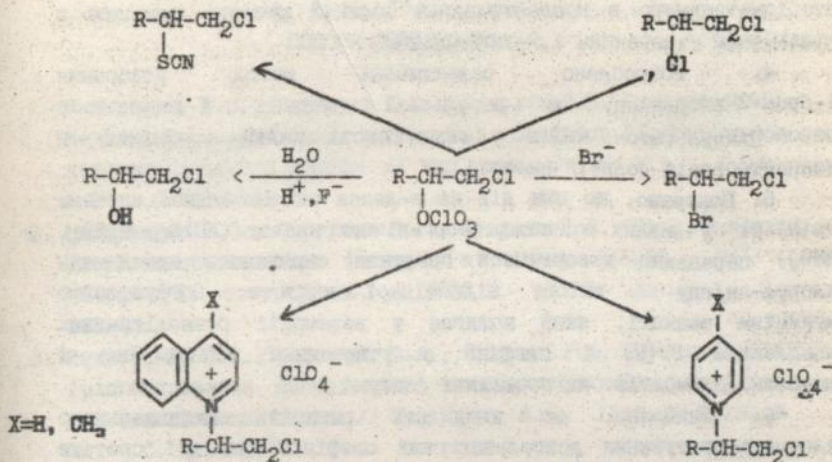
Таким способом було одержано 1-хлор-2-бромдекан з порядком приєднання атомів бром і хлору, протилежним тому, який одержують при приєднанні до олефінів молекулярного бромхлориду.

З кількісним виходом одержані хлоргідрини довголанцюгових олефінів - *n*-децену, *n*-додецену і *n*-гексодецену.

Показано, що родан-аніон заміщує перхлоратну групу і зв'язується з атомом вуглецю головним чином через атом сірки.

Метод дозволяє досить легко отримувати вторинні алкілпіридинієві солі, які важко одержати при дії амінів на вторинні галоїдалкани.

Загальна схема проведених реакцій і утворених продуктів наступна:



Таким чином, наявність нуклеофутної групи в субстраті дозволяє замішувати її в м'яких умовах на потрібний нуклеофіл, тобто проводити цілеспрямований синтез різних (в тому числі і важкодоступних) віцинальних алкілпохідних.

#### ВИСНОВКИ

1. Вперше знайдено, що система  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Hal}^-$  діє, як ефективна окиснювальна система галогенування ненасичених сполук в не радикальних умовах при кімнатній температурі в сильно-кислих середовищах. При цьому відбувається сумісне приєднання аніона кислоти і галогенід-аніона. Запропоновано схему реакції, діючим реагентом якої є сульфатогіпогалогеніт-аніон  $\text{HalOSO}_3^-$ .

2. Встановлено, що при дії на n-децен системи  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Cl}^- - \text{HCO}_2$  з високою регіоселективністю і виходом утворюється 1-хлор-2-перхлорилоксидекан.

3. Знайдено, що окиснювальне хлорування 1-децену при дії  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  при співвідношенні реагентів близькому до

стехіометричного в концентрованій соляній кислоті протікає з кількісним утворенням 1,2-дихлордекану.

4. Розроблено селективний метод утворення 1-бром-2-хлордекану в результаті реакції 1-децену з пероксодисульфатом калію у присутності калій - броміду в концентрованій соляній кислоті.

5. Показано, що при дії на н-децен окиснювальної системи  $Pb(IV)-Cl^-$  у водних розчинах неорганічних кислот ( $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) переважно утворюються продукти спряженого приєднання хлорид-аніону і аніону відповідної кислоти. Обґрунтовано механізм реакції, який полягає у взаємодії різнолігандних комплексів  $Pb(IV)$  і олефіна з утворенням іонних пар і моноалкіллітмобатів як проміжних сполук.

6. Знайдено, що швидкість реакції окиснювального хлорперхлоратування довголанцюгових олефінів при дії системи  $Pb(IV)-Cl^-$  в хлорній кислоті значно збільшується з скороченням довжини алкільного ланцюга олефіну в ряду:

н-децен > н-додецен > гексадецен.

7. Встановлено, що при взаємодії н-децену з  $K_2S_2O_8$  і  $Pb_2O_5$  в сірчаній кислоті в присутності хлорид-аніонів проходить спряжене приєднання хлорид- і сульфат-аніонів до подвійного зв'язку. Таким чином, два хлордецильні радикали зв'язуються з одним сульфат-аніоном з утворенням 1,1'-дихлор-2,2'-дидецилсульфату і 2,2'-дихлор-1,1'-дидецилсульфату.

8. Вивчені хімічні перетворення  $\beta$ -хлордецилперхлоратів при дії нуклеофільних реагентів ( $H_2O$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CNS^-$ ) і розроблені селективні методи утворення децилхлоргідрину, 1-хлор-2-бромдекану, 1-хлор-2-тіоціанатдекану.

9. Показано, що на відміну від інших замісників перхлоратна група в довголанцюгових алкенах досить легко заміщається навіть біля вторинного атома вуглецю на ароматичні аміни з утворенням четвертинних амонійних солей.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

1. Никитченко В.С., Сергучев Д.А., Гуцуляк Р.Б. Окислительное перхлоратирование длинноцепочечных олефинов соединениями четырехвалентного свинца // Укр. хим. ж. - 1993. - Т.59, № 3. - С. 315-318.
2. Никитченко В.С., Сергучев Д.А., Гуцуляк Р.Б. Окислительное хлорперхлоратирование 1-децена в системе  $K_2S_2O_8 - Cl^- - HClO_4$  // Ж. орг. химии. - 1993. - Т.29, вып.3. - С. 643-644.
3. Никитченко В.С., Сергучев Д.А., Гуцуляк Р.Б. Окислительное галогенирование непредельных соединений солями металлов переменной валентности // Укр. хим. ж. - 1993. - Т.29, № 11. - С. 1166-1178.
4. Никитченко В.С., Сергучев Д.А., Гуцуляк Р.Б. // Тез. доп. XI Української конференції з органічної хімії. - Тернопіль, 1992. - Ч.1. - С. 64.
5. Никитченко В.С. Способ получения длинноцепочечных  $\beta$ -хлоралкиловых эфиров кислородсодержащих неорганических кислот окислением терминальных олефинов соединениями четырехвалентного свинца // Тез. докл. XVII конференции молодых ученых. - Киев, 1991. - С. 37.

*Гуцуляк*

Політисано к печати 03.05.99 Зак. 1058 тираж 100  
 Размножено ІВЦ Мінстата України ООП



U57577

AB 30.449

**AB 30.449**