

Національна Академія Наук України

Інститут органічної хімії

На правах рукопису

УДК : 547.322+547.314+546.227

БРИЦУН

ВАСИЛЬ МИКОЛАЙОВИЧ

СЕЛЕКТИВНІСТЬ ХЛОРУВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК
В ПРИСУТНОСТІ НУКЛЕОФІЛІВ В АПРОТОННИХ РОЗЧИННИКАХ

02.00.03. - Органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1995

АВ 32.809



00755692 (Y) лабораторія механізмів галогенування

органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України.

Науковий керівник :

доктор хімічних наук, професор Сєргучов В.О.

Офіційні опоненти :

доктор хімічних наук, професор Бальон Я.Г.

кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник Баклан В.Ф.

Провідна установа :

Львівський державний університет ім. І.Франко

Захист відбудеться 1996 р. о годині на
засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 01.72.01 в Інституті
органічної хімії НАН України (253660, м.Київ-94,
вул. Мурманська, 5)

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

Автореферат розісланий " " 1996 р.

Вчений секретар

Спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук, професор

Алч

Ільченко А.Я.

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність і ступінь дослідженості теми. Галогенування ненасичених сполук є важливою науковою і практичною проблемою, яка інтенсивно вивчається для розробки нових технологій і пошуку селективних методів синтезу важливих похідних вуглеводнів. Сучасні наукові та технологічні розробки направлені на створення селективних і збалансованих по галогену процесів. Це дозволяє розробляти екологічно чисті технології і сприяє зменшенню техногенного тиску на навколишнє середовище.

В цьому контексті є актуальним питання про селективність реакцій галогенування ненасичених сполук, про вклад різних механізмів в загальний процес і про можливість регулювання напрямку реакції.

Реакції спряженого галогенування ненасичених сполук дозволяють в одну стадію синтезувати похідні з двома функціональними групами. За допомогою реакцій спряженого галогенування алкінів можна одержувати біфункціональні похідні, які містять ще й подвійний зв'язок, що робить їх перспективними синтонами для синтезу гетероциклічних сполук і біологічно-активних речовин.

Реакції галогенів з ненасиченими сполуками в азотовмісних розчинниках вивчені недостатньо. Найбільш досліджено приєднання галогенів до алкенів у присутності нітрилів і амінів, але і в останньому випадку не досліджена regio- та стереоселективність реакцій, майже немає даних про аналогічні реакції ацетиленових сполук. Вивчення закономірностей та механізмів цих реакцій дозволить розробити загальні підходи в синтезі азотистих сполук методом спряженого галогенування. На сьогоднішній день актуальним також є питання заміни агресивних і токсичних галогенів на м'якші, неток-

сичні і селективні галогенуючі системи, чого досягають, використовуючи процеси окиснювального галогенування. Одним із ефективних окисників є персульфат калію. Високий редокс-потенціал, зручність в користуванні і ефективність окиснення, низька токсичність у порівнянні з галогенами та галогенідами металів змінної валентності дозволяють використовувати персульфат-аніон для окиснювального галогенування органічних субстратів.

Метою роботи було вивчення закономірностей і механізму хлорування ненасичених сполук (головним чином арилацетиленів) в залежності від природи розчинника і присутності нуклеофілів, вивчення спряженого хлорування ненасичених сполук (олефінів і ацетиленів) у присутності азотовмісних розчинників, вивчення дії окиснювальної системи $K_2S_2O_8-MCl_n$ при хлоруванні олефінів і ацетиленів в азотовмісних розчинниках та розробка селективних методів хлорування ацетиленових сполук.

Наукова новизна і практична цінність роботи. Виявлено залежність селективності приєднання хлору до ацетиленів від впливу розчинника, температури і концентрації хлорид-аніону в розчині. В ході досліджень вивчена регіоселективність утворення четвертинних піридинієвих солей (ЧПС) в реакції спряженого хлорування довголанцюгових олефінів в присутності піридину. Знайдено, що при хлоруванні термінальних алкінів в присутності піридину проходить головним чином утворення 1-арил-2-хлорацетилену, а не четвертинної солі.

За допомогою квантово-хімічних розрахунків, зроблених напівемпіричним методом за програмов MORAC 6.0, проведено дослідження механізму хлорування ацетилену в газовій фазі. Показано, що утворення цис- і транс-продуктів приєднання можна пояснити виникненням в реакційному середовищі карбену,

який також може бути джерелом утворення радикалів. Утворення цис-1,2-дихлоретилену може також протікати за молекулярним механізмом через чотирьохчленний плоский несиметричний ІС. Проведені розрахунки узгоджуються з експериментальними даними.

Розроблено селективні методи синтезу 1-хлор-1-алкінів, транс- і цис-1,2-дихлоралкенів.

Встановлено, що система $K_2S_2O_8-MCl_n$ при підвищених температурах (80-90°) в реакціях окиснювального хлорування алкінів приводить до утворення транс-дихлоралкенів з високою селективністю.

Показано, що хлорування термінальних ацетиленів в присутності нітрилів приводить до утворення продуктів спряженого приєднання, які під дією води перетворюються в заміщені амідні, а під дією первинних амінів - в амідини.

Знайдено, що N-оксид піридину та його похідні можуть брати участь у спряженому хлоруванні алкенів, при цьому утворюється маловивчений тип четвертинних N-оксипіридинієвих солей, що мають бактерицидну активність.

Розроблені методи селективного і спряженого хлорування ненасичених сполук можуть використовуватись в препаративному органічному синтезі.

Апробація роботи та публікації. Результати роботи доповідались на XXVII конференції молодих вчених ІОХ НАН України в 1991 р. (м. Київ) та XVI Українській конференції з органічної хімії 1992 р. (м. Тернопіль). За матеріалами дисертації опубліковано 3 статті та тези 2-х доповідей.

Обсяг та структура роботи. Дисертація складається із вступу, 4 розділів, висновків і списку цитованої літератури. Вона викладена на сторінках машинописного тексту і містить 13 таблиць. В першому розділі зроблено літературний ог-

ляд "Селективність галогенування ацетиленових сполук." В інших розділах викладено і обговорено результати власних досліджень.

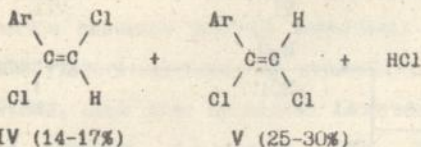
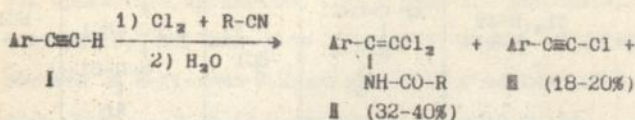
Конкретний особистий внесок дисертанта. Експериментальна частина роботи виконана дисертантом особисто. Квантово-хімічні розрахунки реакції хлорування ацетилену проведені за допомогою к.х.н. М.М. Ільченка і к.х.н. Л.Г. Горба (Інститут колоїдної хімії та хімії води НАН України).

Методологія, методи дослідження. Склад та будову синтезованих сполук встановлено за допомогою сучасних фізико-хімічних методів дослідження: спектроскопії ^{13}C і ^{15}N , ІЧ-спектроскопії, ГРХ.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

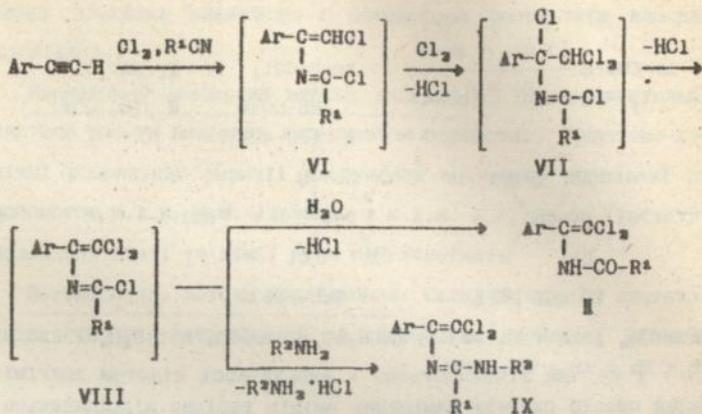
1. Хлорування ненасичених сполук в присутності азотвмісних нуклеofilів.

Відомо, що хлорування олефінів в присутності нітрилів приводить до утворення продуктів спряженого приєднання. Аналогічна реакція в ряду алкінів була вивчена лише при хлорванні бутіну-2 в присутності бензонітрилу. Нами встановлено, що хлорування термінальних арилацетиленів в присутності нітрилів з послідовною обробкою реакційної суміші водою приводить до утворення N -(1-арил-2,2-дихлорвініл)амідів карбонових кислот (II) з виходом до 40% по арилацетилену. Синтезовані похідні з різними замісниками. Вони були ідентифіковані за допомогою ІЧ-спектрів, спектрів ПМР і елементного аналізу. В спектрах ПМР ці сполуки мають характеристичні сигнали в області 7,4-7,2 м.д. (Ar), 8,0-7,1 м.д. (-NH-) і 2,0-1,26 м.д. (CH_2CO). В ІЧ-спектрі характерними є полоси $3200\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ (-NH-) і $1680\text{-}1610\text{ см}^{-1}$ (-NHCO-).



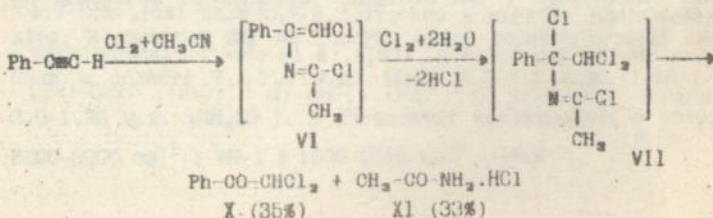
R = CH₃ ; Ar = Ph (40%), п-СН₂ОС₂Н₅ (35%), п-СlС₆Н₄ (32%)
 R = Ph ; Ar = Ph (20%)

Даний спосіб синтезу заміщених амідів вигідно відрізняється від описаних в літературі методик одностадійністю і простотою. Потрібно відзначити, що продукт спряженого приєднання має два гемінальні атоми хлору біля подвійного зв'язку, тобто протікає приєднання хлору до потрібного зв'язку і заміщення ацетиленового водню на хлор. Нами знайдено, що даний продукт утворюється з арилацетилену, а не з 1-арил-2-хлорацетилену або 1,2-дихлоралкенив, тому ми вважаємо, що реакція протікає через N-(1-арил-2,2-дихлорвініл)імідойлхлорид (VIII). Доказом існування сполуки (VIII) є утворення N²-(1-арил-2,2-дихлорвініл)-N²-алкіламідину (IX) при обробці реакційної суміші первинними амінами та аміаком. Синтезовані амідини були ідентифіковані за допомогою спектрів ІМР, ІЧ-спектрів і елементного аналізу. Вони мають характеристичні сигнали в області 7,6-7,0 м.д. (Ar), 6,3-4,4 м.д. (-NH-) і 2,0-1,8 м.д. (CH₂). В ІЧ-спектрі характерними є полоси 3300-2800 см⁻¹ (NH), 1680 см⁻¹ (C=N), 1290-1250 см⁻¹ (C-N).



Ar = Ph ; R² = CH₃ ; R³ = H (32%), CH₃ (28%), Ph (35%)

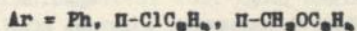
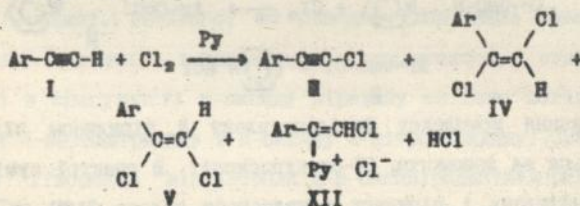
При хлоруванні фенолацетилену в водному ацетонітрилі замість N-(2,2-дихлорвініл-1-феніл)ацетаміду в еквімолярній кількості утворюються 2,2-дихлорацетофенон (X) і гідрохлорид ацетаміду (XI), причому приблизно з тим же виходом, що і N-(2,2-дихлорвініл-1-феніл)ацетамід. В умовах реакції ацетамід практично не гідролізується. Утворення одного продукту замість другого свідчить, що реакція протікає через один і той же інтермедіат (VI), який, в залежності від умов, перетворюється в амід (II) чи в дихлорацетофенон (X) і гідрохлорид ацетаміду (XI). Можна запропонувати наступну схему перетворень для реакції спряженого хлорування термінальних арилацетиленів у водному ацетонітрилі :



Таким чином, показано, що хлорування термінальних ацети-

ленів в присутності нітрилів приводить до утворення продуктів спряженого приєднання - N-(1-арил-2,2-дихлорвініл)імідохлоридів, які під дією первинних амінів легко перетворюються в N-(1-арил-2,2-дихлорвініл)-N-алкіламідини, а під дією води - в N-(2,2-дихлорвініл-1-арил)аміди.

З метов вивчення реакції хлорування ацетиленових сполук в присутності азотовмісних нуклеофілів більш основних, ніж нітрили, нами було проведено хлорування алкінів в присутності піридину, 4-піколіну, ДМФА, N-оксида піридину. Знайдено, що результат хлорування алкінів в присутності піридину залежить від структури алкіну. Хлорування термінальних ацетиленів в присутності піридину приводить до утворення суміші продуктів :



серед яких для фенілацетилену і p-хлорфенілацетилену основними є 1-арил-2-хлорацетилен (вихід до 70%). 1-феніл-2-хлорацетилен є також основним продуктом при хлоруванні фенілацетилену в присутності інших основних азотовмісних реагентів - 4-метилпіридину, N-оксида піридину і диметилформаміду, причому його вихід симпатний дононим властивостям розчинника (див. табл. 1).

ПМР, в результаті реакції утворюються два регіоізомери у співвідношенні 1:1. 2-Хлор-1-алкілпіридинійхлорид має характерні сигнали в області 9,8 м.д. (o-H_{Py}), 5,85 і 4,5 м.д. (2H , $\text{CH}_2\text{-Py}$), 4,08 м.д. (1H) $-\text{CHCl}$. 1-Хлор-2-алкілпіридинійхлорид - 9,62 (o-H_{Py}), 5,83 м.д. (CH-Py), 4,86 (1H) і 4,5 м.д. (1H) $-\text{CH}_2\text{Cl}$.

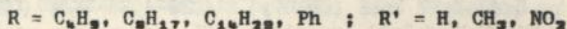
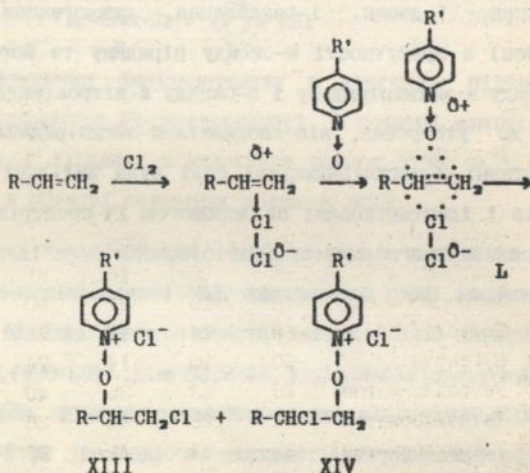
Знайдено, що синтезовані солі є катіонними поверхнево-активними речовинами і інгібіторами корозії в кислому середовищі.

Представляло інтерес розширити реакцію спряженого приєднання на інші азотовмісні нуклеофіли, наприклад N-оксид піридину та його похідні, які за хімічною будовою генетично близькі піридину. Знайдено, що реакція хлорування алкенів (1-гексен, 1-децен, 1-гексадецен, циклогексен, стирол, стильбен) в присутності N-оксиду піридину та його похідних (N-оксиду 4-метилпіридину і N-оксиду 4-нітропіридину) приводить до утворення віц-хлоралкіл-N-оксипіридинійхлоридів. Четвертинні N-оксипіридинієві солі були виділені у вигляді йодидів і ідентифіковані за допомогою ІЧ-спектрів, спектрів ПМР і елементного аналізу. Регіоізомери були ідентифіковані по спектрах ПМР. В спектрах ПМР 1-хлоралкіл-2-N-оксипіридиніййодиди (XIII) мають характеристичні сигнали в області 9,57-9,47 м.д. (o-H_{Py}), 5,61-5,68 м.д. (CH-ORu), 4,38-4,34 м.д. (CH_2Cl). 2-Хлоралкіл-1-N-оксипіридиній йодиди (XIV) мають характеристичні сигнали в області 9,73-9,65 м.д. (o-H_{Py}), 5,42-4,97 м.д. (CH_2ORu), 4,38-4,33 м.д. (CHCl). В ІЧ-спектрі характерними є полоси $3100\text{-}2900\text{ см}^{-1}$ (Ar) і 1480 см^{-1} (C=N), 1290 см^{-1} (C-N).

Вихід четвертинних солей - від 10% для віц-хлордецил-N-окси-4-нітропіридиній йодиду до 65% для (1,2-дифеніл-2-

хлоретил-1-N-оксипіридиній йодиду. Вихід залежить від співвідношення алкен : N-оксид піридину і від структур субстрату і N-оксиду піридину. Чим більший лишок N-оксиду піридину у реакційному розчині, тим більше вихід четвертинної солі - при зміні співвідношення децен : N-оксид піридину від 1:1 до 1:5 вихід змінюється від 23% до 46%. Введення в молекулу N-оксиду піридину електроноакцепторного замісника (нітрогрупи) зменшує вихід солі в 3 рази.

Згідно спектрів ІМР, при хлоруванні термінальних олефінів утворюється суміш двох регіоізомерів віц-хлоралкіл-N-оксипіридинійхлориду в співвідношенні 1:1. Тому ми вважаємо, що ця реакція, як і реакція хлорування олефінів в присутності піридину, протікає через бімостиковий інтермедіат (L):



Знайдено, що N-оксид піридину та його похідні можуть приймати участь в реакціях спряженого хлорування. При цьому зручним одностадійним методом можна синтезувати маловивчені N-оксипіридинієві солі.

2. Хлорування арилацетиленів в апротонних розчинниках. Для вивчення впливу умов і механізму реакції хлорування алкінів на її селективність нами вивчалось хлорування алкінів в апротонних розчинниках.

Відомо, що хлорування алкінів в апротонних розчинниках може протікати з значним вкладом радикального процесу. Для виявлення залежності вкладу радикальної реакції від розчинника було проведено хлорування алкінів в апротонних розчинниках різної природи - неполярних, малополярних, ароматичних. В неполярних розчинниках (н-гексан, фреон-113, тетрахлорметан) реакція протікає неселективно (див. табл. 2).

Таблиця 2.

Хлорування фенілацетилену в апротонних розчинниках^а.

| № | Розчинник | Температура °C | Вихід, % (ГРХ) | | | IV/V |
|-----------------|----------------|-------------------|----------------|----|----|------|
| | | | III | IV | V | |
| 1 | Тетрахлорметан | 25 | 25 | 37 | 38 | 0,97 |
| 2 | Фреон-113 | 25 | 28 | 30 | 42 | 0,76 |
| 3 | Хлороформ | 25 | 40 | 25 | 35 | 0,71 |
| 4 | н-Гексан | 25 | 20 | 32 | 47 | 0,68 |
| 5 | Бензол | 25 | 22 | 23 | 55 | 0,42 |
| 6 ^б | Толуол | 25 | 11 | 23 | 63 | 0,36 |
| 7 | Хлорбензол | 25 | 28 | 16 | 51 | 0,32 |
| 8 | Тетрахлорметан | -60 | 19 | 21 | 60 | 0,35 |
| 9 | Толуол | -60 | 14 | 13 | 71 | 0,18 |
| 10 | н-Гексан | -60 | 10 | 14 | 74 | 0,15 |
| 11 ^в | Тетрахлорметан | 25 | 23 | 35 | 40 | 0,87 |
| 12 ^г | Тетрахлорметан | 25 | 26 | 44 | 28 | 1,62 |
| 13 ^д | Тетрахлорметан | 25 | 32 | 41 | 26 | 1,59 |
| 14 ^е | Тетрахлорметан | 25 | 33 | 31 | 36 | 0,86 |

а) Концентрація фенілацетилену 0,85 моль/л, час реакції 15 хв.

б) В продуктах хлорування знайдений бензилхлорид - 3% на

хлор, що прореагував. в) В темноті. г) При УФ-освітленні.

д) При освітленні денним світлом. е) В присутності кисню.

З переходом до ароматичних розчинників (хлорбензол, бензол,

толуол) збільшується вихід цис-ізомеру. В малополярному хлороформі основним є продукт заміщення.

Щоб оцінити вклад радикальної реакції при хлоруванні фенілацетилену в бензолі, тетрахлорметані і хлороформі в темних умовах, хлорування проводили в присутності циклогексану як індикатору радикального хлорування. При хлоруванні фенілацетилену в апротонних розчинниках найбільший вклад радикального процесу спостерігається в тетрахлорметані - вихід хлорциклогексану 31%. В бензолі і хлороформі вклад радикальної реакції на порядок менший (вихід хлорциклогексану 2-3,5%). Фотохімічне хлорування фенілацетилену в тетрахлорметані, яке ініціюється як звичайним, так і УФ-освітленням, приводить до збільшення виходу транс-1,2-дихлоралкену, а хлорування в присутності інгібітора радикальної реакції (кисню) зменшує вихід транс-ізомеру в порівнянні з умовами темного хлорування. Тому можна зробити висновок, що в умовах радикального хлорування арилацетиленів йде переважно утворення транс-ізомеру.

Зниження температури зменшує вклад радикальної реакції. Хлорування фенілацетилену в тетрахлорметані, толуолі і н-гексані при -60° приводить до досить високого виходу цис-1,2-дихлорстиролу (до 74%), причому продуктів хлорування толуола і н-гексана не спостерігалось. Отримані результати свідчать, що нерадикальне хлорування фенілацетилену в апротонних розчинниках протікає стереоселективно з утворенням переважно цис-1,2-дихлорстиролу.

Для більш детального вивчення механізмів хлорування алкінів нами були проведені квантовохімічні розрахунки напівемпіричним методом MNDO-PM3 реакції ацетилену з хлором у газовій фазі. Потрібно було з'ясувати механізм і стерео-

селективність реакції. Було припущено, що реакція може протікати за іонним, радикальним, молекулярним або карбеновим механізмом. Був обчислений і охарактеризований перехідний стан (ПС) для кожного механізму. Активаційний бар'єр в кожному випадку був вирахований як різниця ентальпій утворення вихідних речовин і ПС.

Вираховано, що утворення хлорацетилену із хлору і ацетилену протікає по електрофільному механізму. Активаційний бар'єр реакції дорівнює 248,1 кДж/моль.

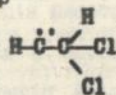
За нашими розрахунками, ΔH гетеролітичного механізму дорівнює 1016,8 кДж/моль. Тому вклад його є малоймовірним.

Обчислено, що в результаті приєднання радикалу хлору до молекули ацетилену утворюється хлорвінільний радикал, котрий при взаємодії з другим радикалом хлору перетворюється в транс-1,2-дихлоретилен. Активаційний бар'єр - 14,6 кДж/моль.

Вираховано, що молекулярний механізм може вносити значний вклад в утворення цис-1,2-дихлоретилену. Реакція протікає через несиметричний плоский чотирьохчленний ПС. Активаційний бар'єр 205,6 кДж/моль.

Розрахунки показали, що при взаємодії хлору і ацетилену може утворюватися 1,1-дихлоркарбен (див. мал. 1). Активаційний бар'єр цієї реакції 186 кДж/моль, причому з карбону можуть утворюватися як транс-, так і цис-1,2-дихлоретилен. Активаційний бар'єр переходу карбена в транс-ізомер 15,3 кДж/моль, в цис-ізомер - 23,8 кДж/моль.

Крім того, карбен може розпадатися з утворенням радикала хлору і хлорвінільного радикала.



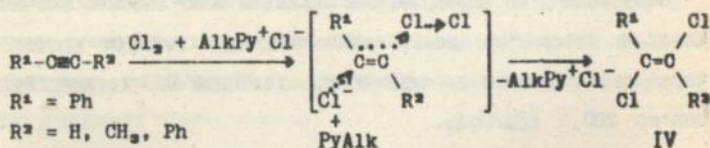
мал.1

Проведені розрахунки узгоджуються з експериментальними даними і пояснюють утворення транс-1,2-дихлоралкєну в нерадикальних умовах, а також значний вклад радикального процесу

при хлорванні алкінів.

Знайдено, що селективне транс-хлорування фенілацетилену в апротонних розчинниках протікає в присутності хлорид-аніон-вмісних сполук. При проведенні реакції в тетрахлорметані вихід транс-1,2-дихлоралкєну починає збільшуватися при концентрації хлорид-аніону 10^{-4} моль/л, а максимальний вихід транс-ізомеру (66-76%) досягається при концентрації солі 10^{-2} моль/л.

Хлорування фенілацетилену в присутності циклогексану і хлорид-аніону вказує на зменшення вкладу радикальної реакції. Таким чином, присутність в реакційній масі хлорид-аніону зменшує вклад радикального і молекулярного процесів і сприяє утворенню транс-ізомеру. Згідно літературних даних і наших дослідів, можна запропонувати схему реакції, яка узгоджується з принципом ДМА :



На відміну від фенілацетилену, хлорування інтернальних алкінів (1,2-дифенілацетилену і 1-метил-2-фенілацетилену) менш чутливе до присутності хлорид-аніонвмісних сполук.

Добавки гідрохлориду піридинію м'якше не впливають, а добавки віц-хлоргексадецилпіридинійхлориду мало впливають на процес в хлороформі і в бензолі. Така відмінність в дії солей різної будови пов'язана, напевно, з різним станом іонізації цих солей, про що свідчать дані спектрів ПМР. "Прості" солі (типу $C_{16}H_{15}N^+HCl$) характеризуються сигналами в області 8,9-7,8 м.д., а четвертинні солі - сигналами в області 9,8-8,07 м.д., тобто на 1,0-0,5 м.д. в більш слабому

полі, що свідчить про більшу йонність четвертинних солей. Зменшення виходу транс-ізомеру в ароматичних і малополярних розчинниках можна також пояснити сольватацією перехідного трьохчленного стану.

Таким чином, при хлоруванні арилацетиленів протікає кілька конкурентних реакцій, напрям яких можна регулювати зміною полярності чи основності розчинника, температури, концентрації хлорид-аніону.

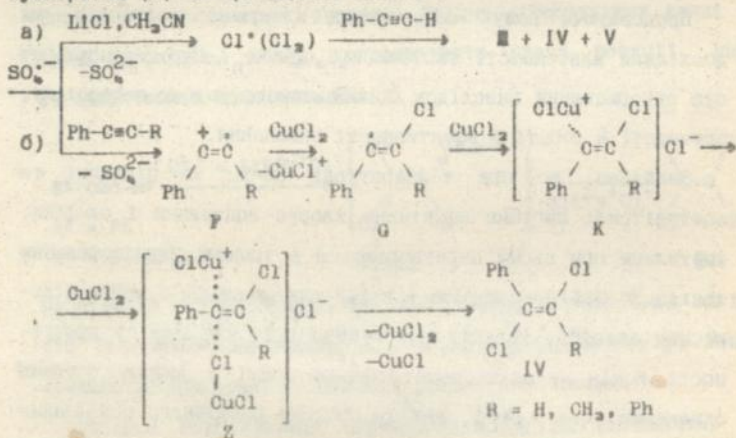
3. Окиснювальне хлорування ненасичених сполук при дії окиснювальної системи $K_2S_2O_8-MCl_n$ в піридині та ацетонітрилі.

Продовжуючи пошук селективних хлоруючих реагентів, ми дослідили властивості системи $K_2S_2O_8-MCl_n$. Пероксодисульфат був використаний внаслідок його високого редокс-потенціалу, зручності в роботі і ефективності окиснення.

Знайдено, що при температурах 80-90° в піридині та ацетонітрилі система ефективно хлорує ацетилени і олефіни. Ацетилени при цьому перетворюються в транс-1,2-дихлоралкени (вихід до 86%), а олефіни - в 1,2-дихлоралкани з майже кількісним виходом. Реакція селективно протікає лише у присутності йонів металів змінної валентності у вищому ступеню окиснення (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}). Продукт спряженого приєднання при окиснювальному хлоруванні в ацетонітрилі майже не утворюється, тому що, як свідчать наші досліді, при температурі 80° він нестійкий і розкладається. При температурі 80-90° в піридині реакція протікає за 2-5 годин, в ацетонітрилі - за 6-10 годин, тоді як при кімнатній температурі за 2 місяці конверсія досягає лише кілька відсотків. Хлорид міді сам по собі (без пероксодисульфату) в ацетонітрилі при 81° може хлорувати алкіни, але реакція протікає неселективно і за

менший проміжок часу, ніж у присутності пероксодисульфату, що підтверджує те, що атакуючим реагентом є пероксодисульфат.

Принципові відмінності в стереоселективності хлорування фенолацетилену вільним хлором і системою $K_2S_2O_8-MCl_n$ свідчать про те, що механізми цих реакцій зовсім різні. Тому ми вважаємо, що процес безперечно пов'язаний з термічною дисоціацією пероксодисульфату при підвищеній температурі. Сульфатні аніон-радикали, які утворюються при термічному розкладі, можуть реагувати або з хлорид-аніоном (а) або з субстратом (б) за приведеною схемою :



Згідно з напрямом (а), в реакції повинні утворюватися атоми чи молекули хлору, які ведуть хлорування неспецифічно, що спостерігається при реакції в ацетонітрилі в присутності хлориду літію. З іншого боку, окиснювальне хлорування в присутності хлоридів металів змінної валентності протікає за маршрутом (б). У відповідності з цим напрямком $\text{SO}_4^{\cdot-}$ взаємодіє з потрібним зв'язком субстрата з утворенням катіон-радикала (F), котрий реагує з хлорид-аніоном і утворює хлоралкільний радикал (G). Роль катіона металу змінної валентності

зводиться до окиснення хлоралкільного радикалу (G), що не в змозі ефективно робити аніон-радикал $SO_4^{\cdot-}$. Ця взаємодія може приводити до утворення купратів (K). Подальша атака хлориду міді на купрат (K) приводить до перерозподілу електронів, розриву зв'язку C-Cu і утворення зв'язку C-Cl.

Запропонована схема пояснює роль металів змінної валентності в реакції і селективне утворення транс-ізомеру.

ВИСНОВКИ.

1. Знайдено, що в ароматичних розчинниках хлорування алкінів протікає в основному не радикально з утворенням переважно цис-1,2-дихлоралкенів, вихід яких збільшується в ряду розчинників : толуол > бензол > хлорбензол.
2. Знайдено, що хлорування арилацетиленів в неполярних розчинниках в присутності хлорид-аніонмісних сполук приводить до утворення в основному транс-1,2-дихлоралкенів. Вивчена залежність виходу транс-1,2-дихлоралкену від впливу розчинника, температури і концентрації хлорид-аніону в розчині.
3. Встановлено, що хлорування термінальних арилацетиленів в основних азотовмісних розчинниках приводить до утворення 1-арил-2-хлорацетиленів з препаративними виходами. Вихід продуктів заміщення зростає зі збільшенням основності молекула розчинника в ряду : 4-піколін > піридин > N-оксид піридину > диметилформамід.
4. Вивчена регіоселективність хлорування олефінів в присутності піридину. Показано, що реакція протікає з утворенням суміші регіоізомерів віц-хлоралкілпіридиній хлориду в співвідношенні 1:1 через бімостиковий інтермедіат.
5. Знайдено, що N-оксид піридину та його похідні приймають участь у спряженому хлоруванні олефінів, при цьому утворю-

ється суміш регіоізомерів (1:1) маловивченого типу четвертинних N-оксипіридинієвих солей. Встановлено, що синтезовані солі проявляють бактерицидну активність.

6. Показано, що хлорування термінальних арилацетиленів в присутності нітрилів приводить до утворення продуктів спряженого приєднання - N-(1-арил-2,2-дихлорвініл)імідоїлхлоридів, які під дією амінів перетворюються в N²-(1-арил-2,2-дихлорвініл)-N¹-алкіламідини, а під дією води - в N-(1-арил-2,2-дихлорвініл)аміди карбонових кислот.

7. Встановлено, що при окиснювальному хлоруванні арилацетиленів системою $K_2S_2O_8-MCl_n$ (де M - Cu, Fe, Co) з високою селективністю утворюються транс-1,2-дихлоралкени. В ацетонітрилі при дії системи $K_2S_2O_8-LiCl$ реакція протікає неселективно з проміжним утворенням молекулярного хлору. Запропоновано схеми механізмів реакції.

8. За допомогою квантово-хімічних розрахунків, зроблених напівемпіричним методом за програмою MOPAC 6.0, проведено дослідження механізму хлорування ацетилену в газовій фазі. Знайдено, що утворення цис- і транс-продуктів приєднання пов'язано з виникненням в реакційному середовищі карену, який також може бути джерелом утворення радикалів. Цис-1,2-дихлоретилен може утворюватися також за молекулярним механізмом через чотирьохчленний плоский несиметричний ЦС. Проведені розрахунки узгоджуються з експериментальними даними.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ.

1. Гуцуляк Р.В., Брицун В.Н., Сергучев Ю.А. Хлорирование фенилацетилена в присутствии нитрилов и пиридина. // Укр. хим. журн. - 1993. - № 59. - С. 1062-1066
2. Гуцуляк Р.В., Брицун В.Н., Сергучев Ю.А. Влияние

апротонных растворителей и хлорид-аниона на стереоселективность хлорирования Фенилацетилена. // ЖОХ. - 1994. - Т.64. - С. 470-474

3. Conjugative Chlorination of Olefins in Presence of the Pyridine N-Oxide // Mendeleev Commun. - 1995. - № 1. - P. 28

АННОТАЦІЯ.

Брицун В.Н. Селективність хлорування ненасичених сполучень в присутстві нуклеофілів в апротонних розчинниках. Дисертація на соискание ученої ступені кандидата хімічних наук по спеціальності 02.00.03 - органічна хімія, Інститут органічної хімії НАН України, Київ, 1995.

Захищається 3 научних роботи, які містять нові методи синтезу 1-хлоралкінів, транс- і цис-1,2-дихлоралкенів, N-(1-арил-2,2-дихлорвинил)імідоілхлоридів і N-(1-арил-2,2-дихлорвинил)амідів, N²-(1-арил-2,2-дихлорвинил)-N¹-алкіламідинів, малоизученних віц-хлоралкіл-N-оксипіридинійгалогенідів. Застосування системи пероксодисульфат калію - хлорид металу змінної валентності дозволяє з високою селективністю отримувати транс-1,2-дихлоралкени. Квантово-хімічні розрахунки реакції ацетилену з хлором в газовій фазі, проведені напівемпіричним методом MNDO-PM3, вказують на можливість утворення як інтермедіату карбена.

Britsyn V.N. Selectivity of chlorination of unsaturated compounds in the presence of nucleophiles. Dissertation has been presented for the receiving of the degree of Candidate of Sciences (Chemistry), speciality is 02.00.03 - Organic Chemistry, Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1995.

3 scientific works are defended, which contain the new

synthetic methods of obtaining of 1-chloro-alkynes, trans- and cis-dichloroalkenes, N-(1-aryl-2,2-dichlorovinyl)imidochlorides, N-(1-aryl-2,2-dichlorovinyl)amides, N²-(1-aryl-2,2-dichlorovinyl)-N¹-alkylamidines, poorly known type of vic-chloroalkyl-N-oxypyridinium halogenides. The usage of the system of potassium peroxodisulfate - chloride of the metal of variable valence allows to obtain trans-dichloroalkenes with high selectivity. The quantum chemical calculations of the reaction of acetylene with chlorine in gaseous phase done by the semiempirical method MNDO-PM3 prove the formation of carbene as an intermediate.

Ключові слова : 1-хлоралкіни, транс- і цис-1,2-дихлоралкени, імідохлориди, амідн, амідини, віц-хлоралкіл-*N*-оксипіридинійгалогеніди, квантово-хімічні розрахунки, окиснювальні хлоруючі системи.

Пошукувач

В.М.

В.М.Брицун

Подписано к печати 27.06.95г. Формат 10x8^{1/2}
Объем условных печатных листов.
Заказ № Тираж 100 экз. Бесплатно
размножено ГНЦ Минстата Украины ООП

454052

AB32.809

AB 32.809